

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BUĞDAY KEPEĞİ İLE REAKTİF MAVİ 19 VE REAKTİF
SARI 145 BOYALARININ ADSORPSİYONU

Fatma ÇİÇEK

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Dursun ÖZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BUĞDAY KEPEĞİ İLE REAKTİF MAVİ 19 VE REAKTİF SARI 145
BOYALARININ ADSORPSİYONU**

Fatma ÇİÇEK

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez, 27/02/2007 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Ahmet ÖZER



Üye (Danışman): Prof. Dr. Dursun ÖZER



Üye: Yrd. Doç. Dr. Arzu Yadigar DURSUN



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BUĞDAY KEPEĞİ İLE REAKTİF MAVİ 19 VE REAKTİF SARI 145 BOYALARININ ADSORPSİYONU

Fatma ÇİÇEK

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2007, Sayfa: 70

Bu çalışmada buğday kepeği kullanılarak sulu çözeltilerden Reaktif Mavi 19 (RM19) ve Reaktif Sarı 145 (RS145) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyon verimi üzerine çözelti pH'ı ve sıcaklığı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent dozu ve partikül boyutu gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için dengeleme süresi sırasıyla 1830 ve 1710 dakika olarak tespit edilmiştir. RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyon verimi pH ile önemli ölçüde değişmekle birlikte, her iki boyarmadde için maksimum renk giderimi asidik pH'larda gözlenmiştir ve optimum pH 1.5 olarak belirlenmiştir. Her iki boyarmaddenin yüzde giderimi başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun ve adsorbent boyutunun azalmasıyla, adsorbent dozunun artmasıyla artmıştır. 100 mg/L'lik RM19 çözeltisinin 500 ml'si 0.5 g buğday kepeği ile 20 °C, pH 1.5 ve optimum sürede temas ettirilerek mevcut RM19 boyarmaddesinin % 87.38'i giderilmiştir. Aynı şartlarda RS145'in % 90.31'i giderilmiştir.

Diğer taraftan farklı sıcaklıklarda (20, 40 ve 60 °C) gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır. Deneysel sonuçların Freundlich eşitliğinden çok Langmuir eşitliğine uyduğu bulunmuştur. İzoterm denklemlerinden hesaplanan sabitler, RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyon veriminin sıcaklık ile arttığını göstermektedir. RM19 boyarmaddesi için buğday kepeğinin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_{max}) 20, 40 ve 60 °C'deki değerleri Langmuir eşitliğinden sırasıyla 97.09, 104.17 ve 117.65 mg/g olarak hesaplanmıştır. RS145 boyarmaddesi için yukarıdaki sıcaklıklarda hesaplanan q_{max} değerleri sırasıyla 125, 147.06 ve 196.08 mg/g'dır. Çalışmanın gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında prosesin entalpi değişimi (ΔH^0) RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için sırasıyla 17.98 ve 1.37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Prosesin entalpi değişiminin pozitif işaretili olması ve $q_{\max}$ 'ın sıcaklıkla artması RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin buğday kepeği ile adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.

RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ilişkin olarak hesaplanan serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri negatif işaretilidir ve mutlak değerleri sıcaklıkla artmaktadır. RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin buğday kepeği ile adsorpsiyonunda elde edilen sonuçlar I. ve II. derece kinetik modellere uygulanarak prosesin hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların I. derece kinetik modelden çok II. derece kinetik modele uyduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Reaktif Mavi 19, Reaktif Sarı 145, Boyarmadde, Adsorpsiyon, Buğday Kepeği.

ABSTRACT

MSc Thesis

THE ADSORPTION OF REACTIVE BLUE 19 AND REACTIVE YELLOW 145 DYES BY WHEAT BRAN

Fatma ÇİÇEK

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

2007, Page: 70

In this study, adsorption of Reactive Blue 19 (RB19) and Reactive Yellow 145 (RY145) dyes from aqueous solutions have been investigated by using wheat bran. The effects of adsorption parameters such as pH and temperature of solutions, initial dye concentration, adsorbent dose and particle size on the adsorption yield of RB19 and RY145 dyes have been studied.

The equilibrium time for the adsorption process of RB19 and RY145 dyes were determined as 1830 and 1710 min., respectively. Although the adsorption yields of RB19 and RY145 dyes are, to a large extent, dependent on pH of the solution, the maximum decolourisation of both dyes were observed at acidic pHs and the optimum pH for the adsorption of both dyes onto the wheat bran were determined as 1.5. The removal percentage of both dyes were increased with decreasing initial dye concentration and adsorbent size, with increasing adsorbent dose. When 500 ml RB19 solution of 100 mg/L was contacted with 0.5 g wheat bran at 20 °C, pH 1.5 and optimum contact time, 87.38 % of RB19 dye present in the solution was removed. The adsorption yield of RY145 dye was 90.31 % at the same conditions.

On the other hand, the results of the experiments carried out at various temperatures (20, 40 and 60 °C) were applied to the Langmuir and Freundlich isotherms equations. It was found that the experimental results fitted the Langmuir equation better than the Freundlich equation with a good correlation ($R^2 \geq 0.99$). The constants calculated from isotherm equations were showed that the adsorption yield of RB19 and RY145 dyes increased with a rise in the temperature of the solutions. The maximum adsorption capacities (q_{max}) of wheat bran at 20, 40 and 60 °C for the RB19 dye adsorption were calculated from Langmuir equation as 97.09, 104.17 and 117.65 mg/g, respectively. The values of maximum adsorption capacities for RY145

dye at temperatures mentioned above were 125, 147.06 and 196.08 mg/g, respectively. Enthalpy changes (ΔH°) for adsorption processes of RB19 and RY145 dyes were calculated as 17.98 and 1.37 kJ/mol, respectively, at temperature range studied. That the enthalpy changes of process for both dye are positive and the values of $q_{\max}$ increase with a rise in the temperature shows that the adsorption process of RB19 and RY145 dyes by wheat bran is endothermic.

The free energy changes related to the RB19 and RY145 dyes adsorption by wheat bran have negative sign and the absolute values of them increased with increasing the temperature of the solutions. The results related to the adsorption process of RB19 and RY145 dyes by wheat bran were applied to the pseudo first and second order kinetic models to calculate adsorption rate constants. It was observed that these results fitted the second order kinetic model better than the first order kinetic model with a good correlation ($R^2 \geq 0.999$).

Keywords: Reactive Blue 19, Reactive Yellow 145, Dye, Adsorption, Wheat Bran.

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçiminde, planlanmasında, deneysel çalışmalarım için gerekli kimyasal ve teçhizatların temininde ve tezimin yazımında yardımını hiç esirgemedi bütün destekleriyle her an her konuda yanımda olan sayın hocalarım Prof. Dr. Dursun ÖZER'e ve Prof. Dr. Ahmet ÖZER'e en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında desteğini gördüğüm Arş. Gör. Veyis SELEN'e içtenlikle teşekkür ederim.

Tezim süresince maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	III
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
TABLOLAR LİSTESİ	XII
SİMGELER LİSTESİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. BOYARMADDELER	3
2.1. Boya ve Boyarmadde	3
2.2. Boyarmadde Tarihçesi	4
2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	5
2.3.1. Azo Boyarmaddeleri	6
2.3.1.1. Asit Boyarmaddeleri	7
2.3.1.2. Krom Boyarmaddeleri	7
2.3.1.3. Metal-Kompleks Boyarmaddeleri	7
2.3.1.4. Direkt Boyarmaddeler	8
2.3.1.5. Reaktif Boyarmaddeler	8
3. TEKSTİL ATIK SULARI VE ÖZELLİKLERİ	14
3.1. Tekstil Atık Sularından Boyarmadde Giderimi	14
3.2. Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonu ile İlgili Bilimsel Çalışmalar	16
4. ADSORPSİYON	26
4.1. Genel	26
4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	26
4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	27
4.2. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	27
4.2.1. Langmuir İzotermi	28
4.2.2. Freundlich İzotermi	29
4.2.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	30

4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	31
5. MATERİYAL VE METOT	32
5.1. Materyal	32
5.2. Adsorpsiyon Deneyleri	32
5.3. Çözeltilerin Analizi	34
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
6.1. Çözelti pH'ının Etkisi	36
6.2. Sıcaklığın Etkisi	37
6.3. Adsorpsiyon Kinetiği	37
6.4. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi	43
6.5. Adsorbent Dozunun Etkisi	45
6.6. Adsorbent Boyutunun Etkisi	47
6.7. Adsorpsiyon İzotermi	49
6.8. Termodinamik Parametreler	56
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	60
8. KAYNAKLAR	63
9. EKLER	70

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 Reaktif Boyarmaddenin Karakteristik Yapısının Şematik Gösterimi	9
Şekil 2.2 Sülfon Esaslı Reaktif Bir Boyarmaddenin (C.I. Reactive Blue 19) Molekül Yapısı	10
Şekil 2.3 Triazinil İçeren Reaktif Boyarmaddelerin Elde Edilişi	11
Şekil 2.4 C.I. Reactive Red 13 ve C.I. Reactive Blue 14 Boyarmaddelerinin Molekül Yapıları	11
Şekil 2.5 Bifonksiyonel Grubun Molekül Yapısı	12
Şekil 2.6 C.I Reactive Yellow 145 Boyarmaddesinin Molekül Yapısı	12
Şekil 2.7 Reaktif Boyarmaddelerin Yapısında Bulunan Heterosiklik Gruplar	13
Şekil 5.1 (a) Reaktif Mavi 19 (b) Reaktif Sarı 145 Boyarmaddelerinin Molekül Yapıları	33
Şekil 6.1 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Çözelti pH'ının Etkisi	38
Şekil 6.2 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Çözelti pH'ının Etkisi	38
Şekil 6.3 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	39
Şekil 6.4 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	39
Şekil 6.5 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin I. Dereceden Kinetik Model	42
Şekil 6.6 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin I. Dereceden Kinetik Model	42
Şekil 6.7 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin II. Dereceden Kinetik Model	44
Şekil 6.8 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin II. Dereceden Kinetik Model	44
Şekil 6.9 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi	46
Şekil 6.10 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi	47
Şekil 6.11 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Buğday Kepeği Dozunun Etkisi	48

Şekil 6.12 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Buğday Kepeği Dozunun Etkisi	49
Şekil 6.13 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Buğday Kepeği Boyutunun Etkisi	50
Şekil 6.14 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Buğday Kepeği Boyutunun Etkisi	50
Şekil 6.15 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermi	52
Şekil 6.16 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi	52
Şekil 6.17 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermi	53
Şekil 6.18 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi	53
Şekil 6.19 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu İçin Hesaplanan $\ln k$ Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi	57
Şekil 6.20 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu İçin Hesaplanan $\ln k$ Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi	57
Şekil E.1.1 Reaktif Mavi 19 Boyarmaddesinin Analizi İçin Kalibrasyon Grafiği	70
Şekil E.1.2 Reaktif Sarı 145 Boyarmaddesinin Analizi İçin Kalibrasyon Grafiği	70

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Organik Bileşiklerde Bulunan Bazı Kromofor ve Oksokrom Gruplar	4
Tablo 3.1 Atık sulardan boyarmadde gideriminde kullanılan çeşitli yöntemlerin birbiriyle karşılaştırılması	16
Tablo 5.1 Renkli Sulu Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Boyarmaddeler	32
Tablo 6.1 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin I. Dereceden Kinetik Model Denklemi ve Sabitleri	43
Tablo 6.2 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin I. Dereceden Kinetik Model Denklemi ve Sabitleri	43
Tablo 6.3 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin II. Dereceden Kinetik Model Denklemi ve Sabitleri	45
Tablo 6.4 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin II. Dereceden Kinetik Model Denklemi ve Sabitleri	45
Tablo 6.5 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Ait Langmuir İzotermi ve Sabitleri	54
Tablo 6.6 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Ait Freundlich İzotermi ve Sabitleri	54
Tablo 6.7 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Ait Langmuir İzotermi ve Sabitleri	54
Tablo 6.8 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Ait Freundlich İzotermi ve Sabitleri	54
Tablo 6.9 Buğday Kepeği ile RM19 ve RS145 Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonuna İlişkin Entalpi Değerleri	58
Tablo 6.10 Buğday Kepeği ile RM19 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler	58
Tablo 6.11 Buğday Kepeği ile RS145 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler	58

SİMGELER

C	: Brunauer-Emmett-Teller (BET) sabiti.
C_e	: Adsorplanan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L).
C_o, C_t	: Adsorplanan maddenin başlangıçtaki ve t anındaki konsantrasyonu (mg/L).
E_1, E_2	: Birinci tabakanın, ikinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı (cal/mol).
K	: Adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg).
k_a	: Adsorpsiyon hız sabiti.
k_d	: Desorpsiyon hız sabiti.
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g).
$k_{1,ad}$	: I. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk).
$k_{2,ad}$	: II. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk).
K'	: Sabit.
m	: Adsorbent kütlesi (g).
n	: Freundlich sabiti.
P, P_e	: Herhangi bir anda ve dengede adsorplanan gazın kısmi basıncı.
P_o	: Belli bir sıcaklıkta adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncı.
q_e, q_t	: Dengede ve herhangi bir anda birim gram adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g).
$q_{max.}$	: Birim gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi (mg/g).
R	: İdeal gaz sabiti (J/molK).
r_a	: Adsorpsiyon hızı.
r_d	: Desorpsiyon hızı.
R_L	: Boyutsuz ayırma sabiti faktörü.
R^2	: Regresyon katsayısı.
T	: Mutlak sıcaklık (K).
t	: Süre (dk).
V	: P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi; (5.2) eşitliğinde boyarmadde çözeltisinin hacmi (L).
V_m	: Adsorbent yüzeyinin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi.
x	: Adsorplanan madde miktarı (mg).
ΔG^o	: Buğday kepeği ile boyarmadde adsorpsiyonunda serbest enerji değişimi (kJ/mol).
ΔH^o	: Buğday kepeği ile boyarmadde adsorpsiyonunda entalpi değişimi (kJ/mol).

ΔS^0 : Buğday kepeği ile boyarmadde adsorpsiyonunda entropi değişimi (J/molK).
 θ : Adsorbent yüzeyinin adsorplanan madde ile kaplanan kesri.

1. GİRİŞ

Sanayii devriminden sonra endüstriyel faaliyetler hızla artmıştır ve bu artış günümüzde de devam etmektedir. Yeni teknolojiler ve ürün yelpazesinin hızla genişlemesi, yeni sentezlenmiş ve kompleks yapıdaki maddelerin çeşitliliğinin de artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle endüstriyel atıklar, alıcı ortamları yoğun bir kirliliğe maruz bırakmaktadırlar. Özellikle endüstriyel atık suların miktarlarındaki artış ve karakteristiğindeki karmaşıklık alıcı su ortamlarında ve toprakta geriye dönüşü olmayan tehlikeli durumlar ortaya çıkarmaktadır.

Endüstri tesisleri aynı alt kategorilerde olsalar bile hiçbir zaman birbirinin aynı olmadığı, bu nedenle standart arıtma sistemlerinin tanımlanamayacağı ve her endüstri için spesifik atık su arıtımı endüstriyel atık su arıtımının temel prensipleridir. Öte yandan her endüstri için özel çözüm üretmek ancak o endüstriyi çok iyi tanımakla ve kullandığı maddelerden hangilerinin atık oluşturabileceğini belirlemekle mümkün olmaktadır.

Ülkemizde de önemli bir yer tutan tekstil sanayinde boyarmaddeler, ağartıcılar gibi pek çok kompleks yapıda madde kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil endüstrisi atık suları da ağır bir kirlilik yüküne sahip olmaktadır. Bununla birlikte tekstil endüstrisi en çok su tüketen sanayilerden biridir. Bu nedenle deşarj sularının miktarı da yüksektir. Hem yoğun bir kirlilik yükü hem de atık sularındaki fazlalık bu atık suların arıtımının üzerinde önemle durulması gerektiğini göstermektedir (Orfao vd., 2006).

Tekstil endüstrisi atık sularının en önemli iki parametresi KOİ ve renktir. Renkli atık sular genellikle boyama ve yıkama proseslerinde açığa çıkmaktadır. Renkliliği oluşturan maddelerin çoğu uzun hidrokarbon zincirine sahip, toksik maddeler olduklarından, alıcı ortamda biyodegradasyona uğrayamamaktadırlar ve alıcı ortamdaki canlı hayat üzerinde birçok zararlı etkiye sahip olmaktadır. Ayrıca renkli atık suların doğrudan ekosisteme deşarj edilmesi, sadece estetik açıdan çevreye zarar vermekle kalmayıp anaerobik şartlarda yüksek oranda toksik ve kanserojenik olan aromatik aminlerin oluşmasına ve KOİ'nin artmasına neden olmaktadır (Eltem, 2001; Mohamed, 2004; Arami vd., 2005; Sakkayawong vd., 2005). Bu sebeple son yıllarda renkli atık sular üzerinde önemle durulmaktadır. Renk giderilmesi aynı zamanda boyarmaddelerin de ortamdan uzaklaştırılması demektir. Colour Index'de kayıtlı 9000 boyarmadde bulunmasına karşın günümüzde 100000'den fazla boyarmaddenin ticari olarak kullanılması atık sulardan renk giderimini güçleştirmektedir (Garg vd., 2003; Aksu ve İsoğlu, 2006).

Selülozik elyafla kovalent bağ yapmak üzere üretilmiş olan reaktif boyarmaddeler renk tonu çeşitliliği, mükemmel renk haslığı, uygulama kolaylığı, parlak renkler ve en az enerji tüketimi açısından tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan boyarmaddelerdir. İpek, yün,

naylon ve derinin boyanmasında da kullanılan reaktif boyarmaddelerin toplam boyarmadde piyasasında % 50'lik bir paya sahip olduğu düşünülmektedir. Boyama işlemi sonunda reaktif boyarmaddenin % 20-50'sinin boya banyosunda kaldığı ve renkli atık olarak açığa çıktığı belirtilmektedir. Bu nedenle, atık suyun çoğunu oluşturan reaktif boyarmaddeler tekstil endüstrisi için önemli bir çevresel sorundur (Özdemir vd., 2004; Lee ve Pavlostathis, 2004). Genelde, boyarmadde içeren atık suların arıtımı için adsorpsiyon, ozonlama, kimyasal flokulasyon ve çöktürme, membranla ayırma, iyon değişimi ve biyolojik arıtım prosesleri kullanılır (Akkaya ve Özer, 2005; Uzun, 2006). Bu yöntemlerden adsorpsiyonda, doğal adsorbentlerin kullanılması, bu adsorbentlerin ucuz ve kolay elde edilebilir olması, tekrar tekrar kullanılabilmesi ve giderme kapasitesinin yüksek olması adsorpsiyona olan ilgiyi gün geçtikçe arttırmaktadır.

Adsorpsiyonla renk giderimi konusunda birçok çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde şeker pancarı küspesi, kırmızı çamur, uçucu kül, artık tahıl, şist külü gibi endüstriyel atıklar (Aksu ve İsoğlu, 2006; Wang vd., 2005; Silva vd., 2004; Al-Qodah, 2000), selülozik maddeler ile değişik tarımsal yan ürünlerden elde edilen aktif karbonlar (Malik, 2003; Santhy ve Selvapathy, 2006), chitosan (Uzun, 2006), meyve kabuğu ve posası (Arami vd., 2005; Robinson vd., 2002), biyosorbentler (El Zawahry ve Kamel, 2004; O'Mahony vd., 2002), sepiyolit ve bentonit gibi killerin (Alkan vd., 2005; Özcan vd., 2005) bu amaçla araştırıldığı tespit edilmiştir. Seçilen bu maddelerin tekstil atık sularından renk giderilmesinde iyi birer adsorplayıcı oldukları yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır.

Buğday kepeği, buğdayın öğütülmesi sırasında elde edilen ve büyük ölçüde hayvan yemi olarak kullanılan bir yan üründür. Bileşim olarak büyük ölçüde organik yapıli bileşikler içermektedir. Buğday kepeği ile sulu çözeltiilerden Reaktif Mavi 19 (RM19) ve Reaktif Sarı 145 (RS145) boyarmaddelerinin adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent dozu ve boyutu gibi parametrelerin giderme verimi üzerine etkileri temas süresine bağıli olarak incelenmiştir. Sıcaklığın etkisinin incelendiği bölümde elde edilen veriler I. ve II. derece kinetik modellere uygulanarak, her bir boyarmadde için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca, sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izotermleri eşitliklerine uygulanabilirliği araştırılarak, elde edilen izoterm denklemlerinden ilgili sabitler hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri değerlendirilerek prosese ait entalpi değişimi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır

2. BOYARMADDELER

2.1. Boya ve Boyarmadde

İnsanlık tarihinin ilk çağlarından beri, insanoğlu ürettiği her malzemenin göze hoş görünmesini ve dış etkilere karşı onların dayanıklı olmasını istemiş ve bunu sağlamanın yollarını aramıştır. Bu nedenle, çevrelerindeki canlı veya cansız tüm nesnelerden renk verebilen maddeler ve yüzeyleri kaplayan maddeler elde etmeye çalışmıştır. Sonunda, malzemeleri hem dış etkenlere karşı koruyan hem de onların değişik renklerde görünmesini sağlayan madde veya karışımları bulmuştur. Genel olarak başka maddelere renk vermek ve dış etkilere karşı korumak amacıyla kullanılan madde veya madde karışımlarına ‘boya’ denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimeleri birbiri yerine kullanılır. Bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır, ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere ise ‘boyarmadde’ denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Boyarmadde genellikle, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz (Başer ve İnancıcı, 1990).

Organik boyarmadde endüstrisi, ürünler için gerekli hammaddelerin çokluğu nedeniyle, kimya endüstrisinin her bölümü ile yakından ilişkilidir. Hammadde sırasının omurgası aşağıdaki gibidir:

Petrol ve Kömür → Hidrokarbonlar → Ara maddeler → Organik boyarmaddeler

Yani; petrol ve kömürden hidrokarbonlar, hidrokarbonlardan ise çeşitli ara maddelerle organik boyarmaddeler üretilir (Shreve ve Brink, 1985).

Maddenin kimyasal yapısı ile rengi arasındaki ilişki, sentetik boyarmaddenin bulunmasıyla birlikte araştırılmaya başlanmıştır. 1869 yılında Graebe ve Lieberman, organik

maddenin renginin yapısındaki doymamış grupların bir sonucu olduğunu ifade etmişlerdir. Bugün de renkliliğin en çok doymamışlıkla ilişkisi olduğu kabul edilmektedir.

1876'da Witt, nitro, azo, karbonil, etilen, tiyokarbonil gibi grupların maddeye renklilik sağladığını ileri sürmüş ve gruplara renk verici anlamına gelen *kromofor* adını vermiştir. Kromofor gruplar, doymamış karakterde olup belli dalga boylarındaki ışıkları absorplayan fonksiyonel gruplardır. Yapısında kromofor grup bulunan bileşiklere *kromojen* denir. Witt bir maddenin boyarmadde niteliğini kazanabilmesi için molekülünde, yalnızca kromofor grupların bulunmasının yeterli olmadığını, ayrıca *oksokrom* adını verdiği hidroksil, metoksi, amino, sübstitüe amino gibi grupların da bulunması gerektiğini belirtmiştir. Oksokrom gruplar yalnızca renk oluşmasında kromofor gruplara yardımcı olmakla kalmazlar aynı zamanda molekülün suda çözünmesini ve life bağlanma yeteneğinin artmasını da sağlarlar. Ayrıca, maddenin daha fazla ışık absorplayarak renk şiddetini ve daha uzun dalga boyunda absorplama yaparak renk derinliğini arttırmırlar. Organik bileşiklerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar Tablo 2.1'de verilmiştir. Witt tarafından ileri sürülen bu kuram *kromofor-oksokrom* kuramıdır. Kromofor-oksokrom kuramı genel olarak;

$$\text{Boyarmadde} = \text{Kromojen} + \text{Oksokrom}$$

şeklinde yazılabilir (Basan vd., 2001).

Tablo 2.1 Organik bileşiklerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
$-\text{N}=\text{N}-$	Azo	$-\text{NH}_2$	Amino
$>\text{C}=\text{O}$	Karbonil	$-\text{NHR}$ ve $-\text{NR}_2$	Sübstitüe amino
$-\text{NO}_2$	Nitro	$-\text{OH}$	Hidroksil
$-\text{N}=\text{O}$	Nitrozo	$-\text{SH}$	Tiyoalkol
$>\text{C}=\text{C}<$	Etilen	$-\text{OCH}_3$	Metoksi
$>\text{C}=\text{NH}$ ve $-\text{CH}=\text{N}-$	Karbon – azot	$-\text{SO}_3\text{H}$	Sülfonik asit
$>\text{C}=\text{S}$	Tiyokarbonil	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	Fenolik

2.2. Boyarmadde Tarihçesi

Boyarmaddeler doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve

gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan kimyasal işlemler sonucu elde edilirler.

Dünya üzerinde yeni yerlerin keşfinden sonra renk veren yeni bileşiklerin bulunmasıyla renk dizisine birçok boyarmadde katılmıştır. Ancak sentetik boyarmaddelerin keşfiyle çok daha çeşitli renk olanağına ve ucuz boyarmaddelere kavuşulmuştur. Doğal kökenli boyarmaddelerin elde edilmesi zor ve pahalıydı. Örneğin mor renk elde edilmesi için kullanılan *Purpura* adlı deniz hayvanının 8000 kadarından 1 gram boyarmadde çıkartılabiliyordu. Bu durum 19. yy. başında anilin esaslı boyarmaddelerin sentetik olarak elde edilmesiyle değişti. Gerçekte ilk sentetik organik boyarmaddeyi P. Woulfe elde etmesine rağmen, W. H. Perkin'in kömür katranı ürünü olan anilinden *Mauven*'i (anilin moru) sentezi organik boyarmadde endüstrisinin başlangıcı olarak kabul edilir. Bu önemli buluştan sonra, anilin, benzen, toluen, naftalin, antrasen ve öteki kömür katranı bileşenlerinden binlerce boyarmadde bulundu.

Boyarmaddelerin elyafa kimyasal bağlanması deneyleri geçen yüzyıldan beri başlamıştı. Fakat ilk olarak II. Dünya savaşıdan sonra reaktif boyarmaddelerle önem kazandı. Daha sonraki yıllarda boyarmadde endüstrisi hızla ilerleyerek sayısız madde sentez edildi (Başer ve İnancı, 1990).

2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristiklikler göz önüne alınabilir.

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının gözönüne alındığı kimyasal sınıflandırmaya göre boyarmaddeler;

1. Azo boyarmaddeleri
2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
3. Polimetin boyarmaddeleri
4. Arilmetin boyarmaddeleri
5. Aza [18] annulen boyarmaddeleri
6. Karbonil boyarmaddeleri
7. Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır (Başer ve İnancı, 1990).

2.3.1. Azo Boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı diğer bütün sınıflardaki boyarmaddelerin toplamına eşittir. Azo boyarmaddeler, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilir. Azo boyarmaddeleri genel olarak $Ar-N=N-R$ şeklinde formüllendirilirler. Burada; R aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo gruba rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar.

Moleküldeki azo grubuna göre mono-, di-, tri...azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla içerenlere poliazo boyarmaddesi de denir.

Uygulama için taşıdığı etkin grup ve özelliğine bağlı olarak azo boyarmaddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

1. Anyonik azo boyarmaddeler
2. Katyonik azo boyarmaddeleri
3. Azoik (inkışaf) boyarmaddeleri
4. Dispersiyon azo boyarmaddeleri
5. Pigment azo boyarmaddeleri
6. a) Hidrofob çözücülerde çözünen azo boyarmaddeleri
b) Yağlarda çözünen azo boyarmaddeleri

Bunlardan en fazla üyesi olan, anyonik yapıda azo boyarmaddelerdir.

Molekülüne bağlı olarak bir anyonik grup taşıyan tüm boyarmaddelere **anyonik boyarmaddeler** denir. Çok sayıda boyarmadde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo, antrakınon, trifenilmetan ve nitro gruplarına rastlanır. Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil süstitüent, sülfonik asit grubudur. Nadiren karboksilik asit grubu da olabilir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliği nedeni ile dissosiyasyon olur ve asidik ortam meydana getirir.

Anyonik yapıdaki azo boyarmaddeler boyadığı materyalin türüne ve boyama yöntemine göre değişik sınıflara ayrılabilirler. Örneğin protein ve poliamid elyafı asidik ortamda boyayanlara *asit boyarmaddeler*, selülozik elyafa karşı substantivitesi yüksek olanlara *direkt boyarmaddeler* denir. Ayrıca asit boyarmaddeler yapısında olup da metal katyonları ile kompleks oluşturabilenleri *krom boyarmaddeleri* ve *metal-kompleks boyarmaddeleri* olarak bilinir. Boyarmadde molekülünde anyonik grup yanında elyaf ile kimyasal bir bağ oluşturabilen bir reaktif grup taşıyanları ise *reaktif boyarmaddeler* adını alır.

Yukarıdaki açıklamalara göre azo grubu içeren anyonik yapıdaki boyarmaddeler beş alt sınıfa ayrılır:

1. Asit boyarmaddeleri
2. Krom boyarmaddeleri
3. Metal-kompleks boyarmaddeleri
4. Direkt boyarmaddeler
5. Reaktif boyarmaddeler

2.3.1.1. Asit Boyarmaddeleri

Asit boyarmaddeleri suda çözünen, bir veya daha fazla anyonik grup içeren (genellikle $-\text{SO}_3\text{H}$), özellikle yün ve poliamidlere uygulanan boyarmaddelerdir. Birçok asidik boyarmadde azo grupları içerir, ancak birkaçı antrakinon ve trifenilmetan kimyasal sınıfındadır. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

Hidrofobik ipliklerin suda yüksek çözünürlüğe sahip boyarmaddelerle renklendirilmesi çok zordur. Bu boyarmaddeler genellikle anyonik karakterli olduklarından, suyla temas ettiğinde negatif yüzey yüküne sahip iplikler tarafından itilirler.

Boyama işleminin asidik ($\text{pH}=2-6$) banyoda gerçekleştirilmesi nedeniyle bu ismi alan asit boyarmaddelerinin çoğu, molekül ağırlıkları 300-500 arasında olan sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Moleküllerinde dörde kadar sülfonik asit grubu bulunur (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.3.1.2. Krom Boyarmaddeleri

Azo asit boyarmaddelerinin bir kısmı krom tuzları ile işlem gördüğünde, elyaf üzerinde suda çözünmeyen veya çok az çözünebilen krom komplekslerini meydana getirirler. Kromlama adı verilen bu işlem sonunda monoazo boyarmaddenin ışık haslığı yükselir, ancak bu işlemle boyarmaddenin renginde olumsuz yönde bir değişme gözlenir. Kromlama, ya elyafı önce krom tuzları (Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 veya $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ile muamele ederek ya da kromlama ile boyamayı aynı banyo içinde uygulayarak yapılabildiği gibi; üçüncü olarak da boyama işlemi sonunda krom tuzu banyosunda kompleks oluşturulabilir. Kromlama işlemi ile boyarmadde molekülündeki hidrofil gruplar krom katyonu ile bir kompleks bileşik yapar (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.3.1.3. Metal-Kompleks Boyarmaddeleri

Metal-kompleks boyarmaddeleri, metallerle kompleks oluşturabilecek molekül yapısına sahiptirler. Üretim sırasında genellikle krom veya kobalt, nadiren de bakır veya demir

katyonları kullanılarak kompleks bileşik haline getirilirler. Boyarmadde molekülüne metal katyonunun eklenmesi, molekülün büyümesine, suda çözünürlüğünün azalmasına ve bunun sonucu olarak da yıkama ve ışık haslıklarının yükselmesine sebep olur.

Metal-kompleks boyarmaddeleri, doğal protein lifleri ile poliamid liflerinin boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnancı, 1990; Başer, 1988).

2.3.1.4. Direkt Boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler, sülfonik asitlerin bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Selülozik elyafa karşı mükemmel olan substantivitelerinden ötürü, substantif boyarmaddeler olarak da bilinirler (Ay, 2002). Substantivite, boyarmaddenin elyaf tarafından absorplanma yeteneği ve absorplanan bu boyarmaddenin elyaftan ayrılmaması için gösterilen direnç olarak tanımlanabilir. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler (Başer ve İnancı, 1990).

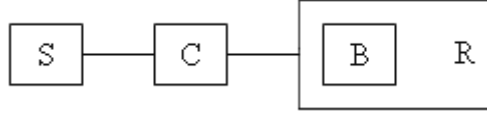
Direkt boyarmaddeler ucuzlukları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi üstünlükleri nedeniyle önemini korumaktadır. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu boyarmaddelerin bazıları kâğıt, deri, yün ve ipeğin boyanmasında da kullanılırlar (Ay, 2002).

2.3.1.5. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, 1953 yılında yün için uygulanacak bir boyarmadde araştırılırken tesadüfen bulunmuştur. Bu boyarmaddeler, elyafın yapısındaki fonksiyonel gruplar ile kovalent bağ oluşturabilen vinil sülfon, klorotriazin ve trikloropirimidin gibi reaktif gruplar içerirler (Akhtar vd., 2005). Selülozik elyafın boyanması yanında yün, ipek, naylon ve derinin boyanmasında da kullanılırlar (Yang ve McGarrahan, 2005). Boyama koşullarında elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturdıklarından oluşan boyamanın suya dayanıklılığı çok yüksektir. Bütün reaktif boyarmaddelerin ortak özelliği hepsinin kromofor denilen renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini ve hızını bu grup belirler.

Kromofor grubu olarak azo grubu içeren reaktif boyarmaddeler, yüksek ölçüde suda çözünebilen boyarmaddelerdir (Özdemir vd., 2004). Çok parlak renklere sahip reaktif boyarmaddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar.

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak olarak Şekil 2.1'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.1 Reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısının şematik gösterimi.

S (suda çözünebilen grup) : Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur ve bu grup moleküle çözünürlük sağlar.

C (moleküle renk veren grup) : Reaktif boyarmadde molekülünde, renk verici grup olarak Tablo 2.1'de verilen kromofor grupların her birine rastlamak mümkündür.

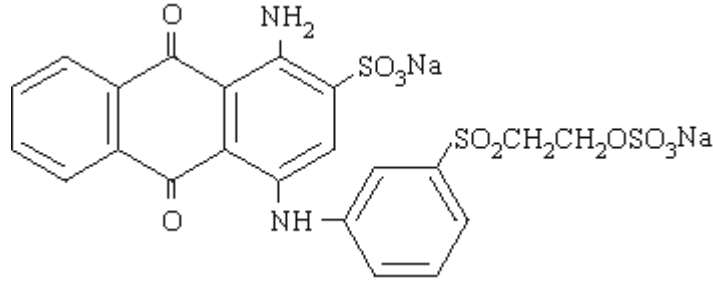
B (köprü bağları) : Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan $-NHCONH-$, $-CONH-$, $-NH-$, $-CH_2-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$ gibi gruplardır. Bu grupların köprü görevi görmekten başka substantiviteyi ve reaktiviteyi artırıcı etkileri de vardır. Ayrıca köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasını önlemesidir.

R (reaktif grup) : Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar.

Reaktif boyarmaddeler, genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar.

Reaktif boyarmaddeler reaktif grubun kimyasal yapısına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

1. Sülfon grubu içeren reaktif boyarmaddeler: Reaktif grup olarak sülfatoetilsülfon ($-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3Na$), vinil sülfon ($-SO_2-CH=CH_2$) veya kloroetilsülfon ($-SO_2-CH_2-CH_2-Cl$) gibi gruplar içeren boyarmaddelerdir. Reaktif grup olarak sülfatoetilsülfonu yapısında bulunduran ve ticari ismi C.I. Reactive Blue 19 olan boyarmaddenin formülü Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2 Sülfon esaslı reaktif bir boyarmaddenin (C.I. Reactive Blue 19) molekül yapısı.

Boyama sırasında alkali ortamda, bu boyarmaddeler selülozun hidroksil grubu ile kimyasal olarak reaksiyona girer ve kovalent bağ oluştururlar. Bu boyarmaddelerle yapılan boyama ve baskılarda renk tonu açık ve parlaktır, yani sonuçlar mükemmeldir. Boyama ortamında alkalinin bulunmaması durumunda sülfon esaslı reaktif boyarmaddeler selülozik elyafa karşı zayıf affinite gösterirler. Ayrıca bu boyarmaddelerin selülozik elyafa bağlanmamış moleküllerinin substantivitesi çok düşüktür. O yüzden boyama sonrası yıkanarak alınması çok kolaydır.

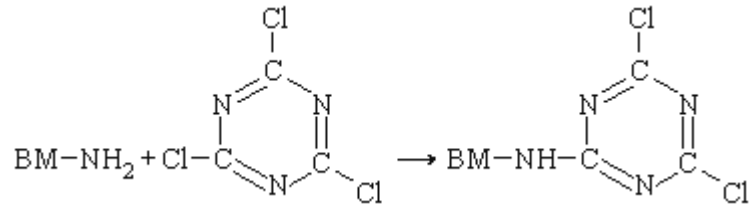
2. Triazinil grubu içeren reaktif boyarmaddeler: Bir boyarmadde molekülüne iki veya daha fazla kromofor grubun sokulması durumunda elde edilecek renkte donuklaşma ve grileşme gibi olumsuz sonuçlar görülür. Bu nedenle moleküle birden fazla kromofor grubun sokulması durumunda bu grupların elektronik olarak birbirinden izole edilmesi gerekir. Bu işlem, bir renk verici grup olarak triazinil grubunun kullanılması ile yapılır. Bu grup, boyarmadde molekülüne siyanurik klorür yardımıyla sokulur. Siyanurik klorürde boyarmaddenin amino grubu ile reaksiyona girebilecek üç klor atomu vardır. Birinci klor atomu oda sıcaklığında ve bazik ortamda kolayca ayrılır. İkinci klor atomu biraz daha zorlukla 55-60 °C’de uzaklaşır (Şekil 2.3).

Triazinil amino türevleri klordan başka brom ve flor gibi reaktif gruplar da taşıyabilir.

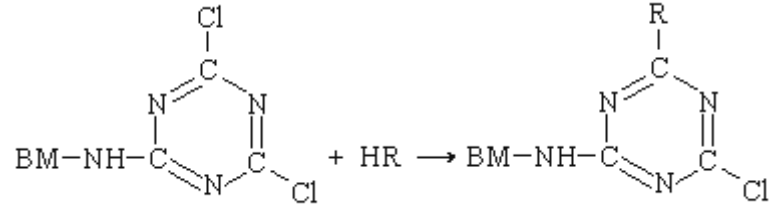
Monoklorotriazinil grubu içeren reaktif boyarmaddeler, düşük reaktivite ve substantiviteye sahip boyarmaddelerdir. Düşük reaktiviteye sahip olmalarından dolayı boyama işlemi yüksek sıcaklıklarda (80-85 °C) gerçekleştirilir.

Diklorotriazinil grubu içeren reaktif boyarmaddeler, bazik ortamda 25-35 °C’de selüloz molekülü ile reaksiyon verirler. Bu boyarmaddeler pamuk, keten ve yapay ipek gibi selülozik materyallerin boyanmasında kullanılırlar. Selülozik elyafa karşı substantiviteyi yüksektir.

Bu boyarmaddelere örnek olarak C.I. Reactive Red 13 ve C.I. Reactive Blue 4 verilebilir (Şekil 2.4).



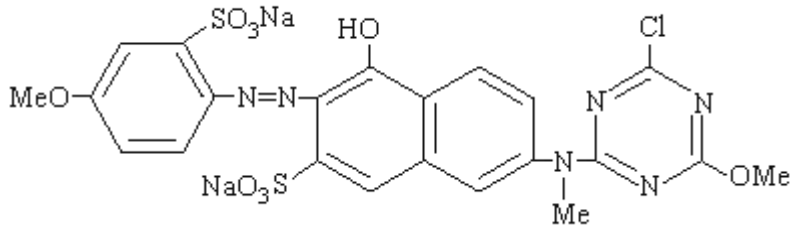
Diklorotriazinil boyarmadde



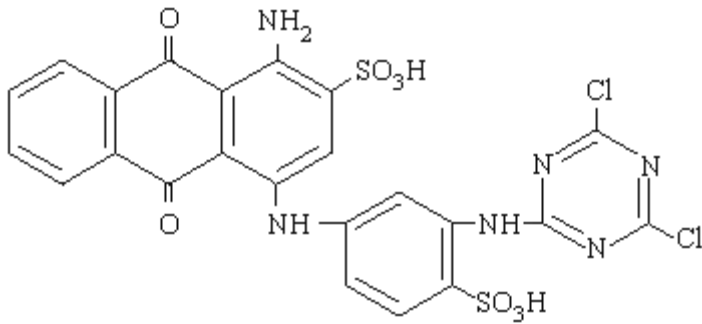
Monoklorotriazinil boyarmadde

R: -O-alkil, -O-aril, -NH-alkil, -NH-aril

Şekil 2.3 Triazinil içeren reaktif boyarmaddelerin elde edilişi .



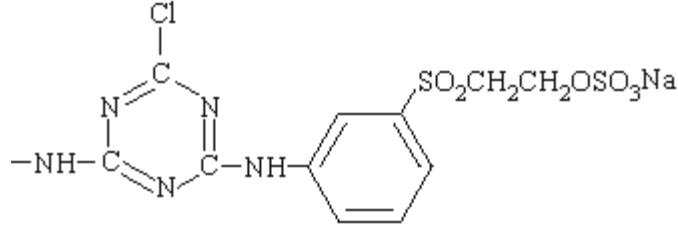
C.I. Reactive Red 13



C.I. Reactive Blue 14

Şekil 2.4 C.I. Reactive Red 13 ve C.I. Reactive Blue 14 boyarmaddelerinin molekül yapıları.

3. Bifonksiyonel grup içeren reaktif boyarmaddeler: Son yıllarda bulunan bu boyarmaddeler yapılarında sülfatoetilsülfon ve monoklorotriazinil gruplarının her ikisini birlikte bulundurlar. Sülfatoetilsülfon grubu monoklorotriazinil grup aracılığıyla kromofora bağlanır (Şekil 2.5).

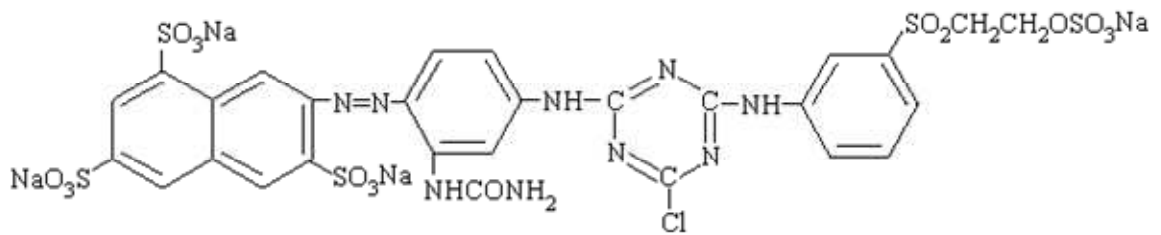


Şekil 2.5 Bifonksiyonel grubun molekül yapısı.

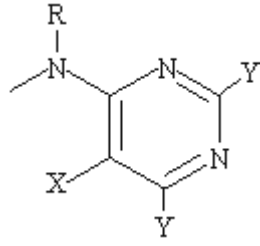
Genel olarak bakıldığında bu boyarmaddeler, iki farklı reaktivitedeki iki reaktif grubu içerdiğinden optimum adsorpsiyon ve optimum boyama sıcaklığının genişlemesi olanağını sağlar. Optimum boyama sıcaklığı 60 °C'dir. Alkaliye karşı duyarlılıkları az olduğundan tekrarlanabilirlikleri gayet iyidir.

Bifonksiyonel grup içeren reaktif boyarmaddelere örnek olarak C.I. Reactive Yellow 145 verilebilir (Şekil 2.6).

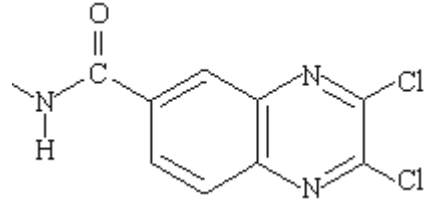
4. Diğer heterosiklik grupları içeren reaktif boyarmaddeler: Triazinil boyarmaddelerinin keşfedilmesi ve yapılan boyamalarda başarı şansının yüksek oluşu bu tür boyarmaddeler üzerinde araştırmalar yapılmasını arttırmıştır. Son yıllarda bu konuda pek çok patentli araştırma yapılmış olup çok sayıda reaktif grup keşfedilmiştir. Bunlardan reaktif boyarmaddelerin yapısında oldukça sık rastlananları di ve trihalojen pirimidin, 2,3-diklorokinoksalin, 2-klorobenzotiazol ve 4,5-dikloropirizadon'dur (Şekil 2.7).



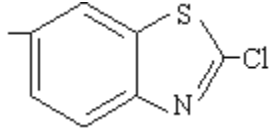
Şekil 2.6 C.I Reactive Yellow 145 boyarmaddesinin molekül yapısı.



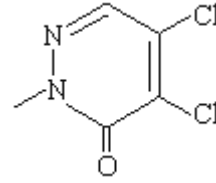
Di ve trihalojen pirimidin



2,3 diklorokinoksalin



2-klorobenzotiazol



4,5-dikloropiridazon

Şekil 2.7 Reaktif boyarmaddelerin yapısında bulunan heterosiklik gruplar.

Dikloropirimidin boyarmaddelerinde bir tek klor atomu, trikloropirimidin boyarmaddelerinde ise 2 ve 4'deki klorlar uygun koşullarda yer değiştirebilir. Bunların reaktiviteleri diklorotriazinillerden düşüktür ve soğukta boyama yapılamaz.

2,3-diklorokinoksalin tipi boyarmaddeler 6- yerinde bir karbonil grubu ile renkli kısma bağlanırlar. Bunların reaktiviteleri mono ve diklorotriazinil boyarmaddelerinin arasındadır. Yaklaşık 40 °C'de uygulanabilirler.

Klorobenzotiazol grubu içeren reaktif boyarmaddelerde köprü bağları –CONH–, –SO₂NH–, –NH– ve –N=N– gruplarıdır.

Reaktif grup olarak 4,5 dikloropiridazon içeren boyarmaddelerde reaktif grup kromofora –NH–CO–CH₂–CH₂– köprüsü ile bağlanır. Baskı için kullanılırlar.

3. TEKSTİL ATIK SULARI VE ÖZELLİKLERİ

Günümüzde endüstrinin hızla gelişmesi, birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Buna paralel olarak, atık su miktarlarının artması, çevre kirliliğine neden olmaktadır. Çevre kirliliğine neden olan endüstri dallarından bir tanesi de tekstildir. Tekstil endüstrisinde ağartma, boyama ve yıkama işlemleri sonrasında büyük miktarlarda atık sular oluşmaktadır.

Tekstil endüstrisinde, üretim aşamalarında kullanılan boyarmaddeler, tekstil atık sularının özelliklerini belirleyen etmenlerin başında gelmektedir. Boyarmadde içeren atık sular BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değeri düşük, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) yüksek, oldukça renkli, yüksek ya da düşük pH karakterli sulardır (Daneshvar vd., 2003; Kim vd., 2004). Boyarmadde atıkları, alıcı suyun renginin değişmesine ve renkli hale gelmesine neden olurlar. Suyun renklenmesi için 1 ppm'den daha az miktarlarda boyarmadde derişimleri yeterli olmaktadır (Al-Degs vd., 2000). Amerikan Boyarmadde Üreticileri Enstitüsü, kanserojenik ve mutajenik olan bazı katyonik boyarmaddeler (özellikle trifenilmetan tipleri) ile benzidin dışındaki boyarmadde ve pigmentlerin tehlikeli kimyasallar olarak sınıflandırılmayacağını bildirmiştir. Burada asıl tehlike boyarmadde renginin sudaki ışık geçirgenliğini ve gaz çözünürlüğünü azaltması sonucu fotosentezin engellenmesi ile ekolojik dengenin olumsuz yönde değişmesidir (Allen vd., 2003; Özacar ve Şengil, 2003; Yu vd., 2004). Ayrıca tekstil atık suları ile renklenmiş sular, diğer endüstri dalları için su kaynağı olarak kullanılamazlar. Tekstil atık sularında büyük pH dalgalanmaları gözlenir. Bunun nedeni, boyama işlemleri sırasında farklı tipte boyarmadde kullanılmasıdır. Atık suyun pH değeri 2-12 arasında değişebilir. Tekstil atık su arıtım sistemlerinde, uygun pH ayarlanması yapılmalıdır. Özellikle aktif çamur ve kimyasal arıtım sistemlerinde, büyük pH değişimleri istenmez. Tekstil atık sularının sıcaklığı, diğer endüstriyel atık sulara göre daha yüksektir. Bunun nedeni, boyama sürecinde 80-85 °C sıcaklıkta yıkama sularının kullanılmasıdır.

3.1. Tekstil Atık Sularından Boyarmadde Giderimi

Tekstil, kâğıt, plastik, deri, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrileri boyarmadde içeren atık sular oluşturan endüstrilerin başında gelmektedir. Boyarmaddeler, sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıdan oluşmuş renklendiricileri içerdiklerinden ve özel olarak ışık, su, yükseltgeyici ajanlar ve ısıtmaya karşı dayanıklı olarak üretildiklerinden çok kalıcıdır ve bozunmaları zordur. Boyarmaddelerin düşük derişimleri bile besin zinciri yoluyla insan sağlığını etkilediğinden, atık sulardan giderilmesi gerekmektedir. Bazı boyarmaddeler kanserojenik ve mutasyona neden olan maddelerdir (Namasivayam ve Kavitha, 2002). Bu

nedenle, boyarmaddelerin atık sulardan giderilmesi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik esaslı çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Adsorpsiyon, kimyasal flokulasyon ve çöktürme, membranla ayırma, iyon değişimi, ozonlama, biyolojik arıtım ve biyosorpsiyon bunların başlıcalarıdır (Akkaya ve Özer, 2005; Uzun, 2006). Bazı fiziksel ve kimyasal yöntemler başlıca avantaj ve dezavantajları ile birlikte Tablo 3.1’de verilmiştir.

Kimyasal flokulasyon ve çöktürme, atık sulardan boyarmaddenin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olmasına karşın, oluşan kimyasal çamurun özelliği ve fazlalığı açısından sakıncalıdır. Ozonlama ve klorlama yöntemleri ile rengin tamamen giderilmesi mümkündür, ancak ozon üretiminin ekonomik olmaması ve klorlama sonucunda kanserojen klorlu organik bileşiklerin oluşması bu yöntemlerin kullanılmasını kısıtlamaktadır. Elektrokimyasal arıtım, filtrasyon ve iyon değişimi yöntemleri de ekonomik nedenlerden dolayı yaygın olarak uygulanmamaktadırlar (Alkan vd., 2005). Boyarmaddelerin karmaşık organik yapıya sahip olmaları ve biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olarak üretilmelerinden dolayı biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersizdir (O’Mahony vd., 2002). Ancak boyarmaddeleri parçalayabilen çeşitli aerobik ve anaerobik bakteri türleri ve beyaz çürükçül fungus türlerinin izolasyonu ile renk gidermede biyolojik arıtım yeniden önem kazanmıştır (Eltm, 2001; Kapdan vd., 2003). Bu yöntemlerle elde edilen renk giderme veriminin atık sudaki boyarmadde türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atık sulardan boyarmaddenin uzaklaştırılması için en uygun yöntemin seçimini daha da zorlaştırmaktadır. Atık sulardan boyarmaddenin uzaklaştırılmasında maksimum verimi sağlayan yöntem kullanılmalıdır.

Adsorpsiyon yöntemi, fazla kararlı olan kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Atık sulardan renk giderimi için adsorpsiyon, ekonomik açıdan diğer alternatif yöntemlere kıyasla daha uygun bir yöntemdir. Adsorpsiyon işlemi, adsorbentin yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok faktöre bağlıdır. Renk gideriminde en yaygın olarak kullanılan adsorbent aktif karbondur. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik ve asit boyarmaddeler için etkiliyken; dispers, direkt, pigment ve reaktif boyarmaddeler için renk giderimi daha azdır. Yöntemin performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon, performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Zeolit, bentonit, uçucu kül, mısır koçanı ve odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorbent maddeler de adsorpsiyonla renk giderimi için uygundur.

Tablo 3.1 Atık sulardan boyarmadde gideriminde kullanılan çeşitli yöntemlerin birbiriyle karşılaştırılması (Kocaer ve Alkan, 2002).

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Ozonlama	Atık çamur oluşmaması ve atık suyun arıtıldıktan sonra tekrar kullanılabilmesi.	Yüksek maliyet ve ozonun yarılanma süresinin kısa oluşu.
Fotokimyasal yöntem	Atık çamur oluşmaması.	Yan ürün oluşumu.
Sodyum hipoklorit (NaOCl) ile yükseltgenme	Azo bağının kırılmasını sağlar.	Klorün çevre üzerindeki olumsuz etkileri.
Elektrokimyasal yöntem	Atık çamur oluşmaması.	Elektrik enerjisinin fazla kullanımı.
Membranla ayırma	Sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasala ve bakteriyel aktiviteye karşı dirençli olması.	Yüksek maliyet, membranın tıkanma olasılığı ve rejenerasyonunun gerekliliği.
İyon değişimi	Rejenerasyonla iyon değiştirici kaybının olmaması ve çözünebilir boyarmaddelerin etkin şekilde giderilebilmesi.	İyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boyarmadde sınıfının kısıtlı olması ve yüksek maliyet.

3.2. Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonu ile İlgili Bilimsel Çalışmalar

Tekstil endüstrisi atık sularındaki boyarmaddelerin adsorpsiyonla giderimi son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Yapılan literatür araştırmasında, adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbentler arasında selülozik kaynaklardan elde edilen aktif karbonlar, bazı tarımsal ve endüstriyel atıklar, organik ve inorganik esaslı bir çok maddenin olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbentlerin üretimi, proses maliyetini etkileyen en

önemli faktördür. Bu nedenle bu gibi proseslerde kullanılan adsorbentler, ekonomik değeri olmayan kaynaklardan veya çeşitli endüstriyel proseslerde açığa çıkan atıklardan elde edilerek proses maliyetinin azaltılması sağlanılmaktadır. Tekstil boyarmaddelerinin giderilmesiyle ilgili çalışmaları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

Arami vd. (2005), adsorbent olarak portakal kabuğunu kullanarak Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı, temas süresi ve portakal kabuğu miktarının etkisini incelemişlerdir. Portakal kabuğu ile sulu çözeltilerden boyarmaddelerin adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin incelendiği deneylerde, en etkin gidermenin asidik pH'larda meydana geldiği tespit edilmiştir. Optimum pH 2 ve dengelenme süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve kinetik verilerin II. derece kinetik modele uygun olduğu gözlenmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uyduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyarmaddeleri için Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 10.72 ve 21.05 mg/g'dır.

Adsorbent olarak chitosan boncuklarının kullanıldığı bir çalışmada, sulu çözeltilerden 4 reaktif, 3 asit ve 1 direkt boyarmaddenin giderilmesi incelenmiş ve adsorbentin boyarmaddeleri giderme kapasitesinin büyük ölçüde pH'a bağlı olduğu tespit edilmiştir (Chiou vd., 2004). pH'ın azalmasıyla giderme veriminin arttığı ifade edilmiştir. Bu durum, chitosanın yapısındaki amin gruplarının düşük pH'larda çok kolay katyonize olabilmesi ve elektrostatik çekimle kuvvetlice boyarmadde anyonlarını adsorplamasıyla açıklanmıştır. 8 anyonik boyarmadde için optimum pH 3 olarak tespit edilmiştir. Kullanılan boyarmaddelere ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin reaktif boyarmaddeler için 1911-2498 g/kg, asit boyarmaddeler için 1940-1954 g/kg ve direkt boyarmadde için 2383 g/kg olarak hesaplandığı belirtilmiştir. Deneysel verilerin II. derece hız ifadesine uyduğu ve chitosan boncuklarının anyonik boyarmadde içeren atık suların arıtılmasında etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Netpradit vd. (2004) Reactive Red 2 (RR2), Reactive Red 120 (RR120) ve Reactive Red 141 (RR141) azo reaktif boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak %15 Fe, %2 Cu, %1.5 Al, %1 Cr, %0.4 Ni, %0.3 Zn, %30 Ca ve %0.8 Na içeren metal hidroksit çamurunu kullanmışlardır. Sıcaklığın giderme prosesi üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin RR2 boyarmaddesi için azaldığı; RR120 ve RR141 boyarmaddeleri için ise arttığı tespit edilmiştir. Bu davranış az yüklü boyarmaddelerin (RR2) metal hidroksit çamuru tarafından çekiminin zayıf olduğu ve sıcaklığın artmasıyla boyarmadde moleküllerinin katı fazdan sıvı faza tekrar geçmesiyle açıklanmıştır ve buna bağlı olarak az

yüklü boyarmaddelerin adsorpsiyonunun fiziksel, çok yüklü boyarmaddelerin (RR120 ve RR141) adsorpsiyonunun kimyasal olduğu ifade edilmiştir. Her üç boyarmaddeye ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu belirlenmiştir. RR2, RR120 ve RR141 için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 66.67, 51.55 ve 56.82 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Elektrik santrali atığı olan dip külü ile tarımsal bir atık olan yağı alınmış soyanın adsorbent olarak kullanıldığı ve sulu çözeltilerden Brilliant Blue FCF boyarmaddesinin giderildiği çalışmada, çeşitli adsorpsiyon parametrelerinin giderme verimi üzerine etkileri incelenmiştir (Gupta vd., 2006). pH'nın etkisinin incelendiği deneylerde, dip külü için pH 5-7 aralığında %50 giderim verimine ulaşılırken pH 2'de boyarmaddenin %93'ünün adsorplandığı, yağı alınmış soya için ise pH 5-7 aralığında %6 giderime ulaşılırken pH 2'de %100 giderimin sağlandığı sonucu elde edilmiştir. Her iki adsorbent için adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve elde edilen verilerin hem Freundlich hem de Langmuir izotermine uyduğu belirtilmiştir.

Özacar ve Şengil (2003) tarafından gerçekleştirilen çalışmada Reactive Blue 114 (RB114), Reactive Yellow 64 (RY64) ve Reactive Red 124 (RR124) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak ağırlıkça %24.89 Al_2O_3 , %50.49 SiO_2 , %18.45 SO_3 , %0.12 Fe_2O_3 , %0.18 TiO_2 , %0.21 CaO , %0.11 MgO , %5.55 K_2O içeren kalsine edilmiş alünit kullanılmıştır. Adsorpsiyon verimi üzerine kalsinasyon sıcaklığı ve zamanı, partikül boyutu, pH, karıştırma süresi ve boyarmadde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Anyonik bir boyarmadde olan RB114 boyarmaddesinin kalsine edilmiş alünit üzerine adsorpsiyonunda pH'nın 2'den 10'a artmasıyla % giderim 63.8'den 47.2'ye düşmüştür. Bu durum düşük pH'larda adsorbent yüzeyinin H^+ iyonlarından dolayı pozitif yüklenmesi ve pozitif yüklü adsorbent ile boyarmadde anyonları arasında elektrostatik çekimin meydana gelmesiyle açıklanmıştır. RY64 ve RR124 katyonik boyarmaddelerinde de maksimum giderime yüksek pH'larda (pH 10) ulaşılmıştır. Temas süresinin artmasıyla her üç boyarmadde için adsorplanan miktarın arttığı ve denge süresinin 120 dakika olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ilişkin verilerin Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uyduğu belirtilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri RB114, RY64 ve RR124 için sırasıyla 170.7, 236 ve 153 mg/g olarak hesaplanmıştır. Reaktif boyarmaddelerin adsorpsiyon kinetiğinin II. derece modele uyduğu ifade edilmiştir.

Robinson vd. (2002), 5 tekstil boyarmaddesini eşit miktarlarda içeren sentetik bir atığın atıldığı çalışmaları adsorplayıcı madde olarak düşük maliyetli, kolay bulunabilir ve yenilenebilir buğday samanı ve elma posasını kullanmışlardır. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arttıkça buğday samanı için % giderimin arttığı elma posası için ise azaldığı

görülmüştür. Dengeye ulaşma süresi çözeltinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak buğday samanı için 50 saat, elma posası için 24 saattir. Ayrıca partikül çapı ne olursa olsun elma posasının her gramı başına buğday samanından daha fazla boyarmadde giderdiği ve boyarmadde giderim hızının daha yüksek olduğu görülmüştür.

Su sümbülü olan *Eichhornia Crassipes*'i kullanılarak çözelti ortamından reaktif (Reactive Blue 19) ve asit boyarmaddelerinin (Acid Red 1, Acid Blue 25, Acid Red 40, Acid Green 27 ve Acid Blue 80) giderilmesi El Zawahry ve Kamel (2004) tarafından araştırılmıştır. Boyarmaddelerin adsorpsiyonuna adsorbent miktarı, karıştırma hızı, boyarmadde konsantrasyonu ve çözelti pH'ı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında renk gideriminin çok kısa bir sürede (10 dakika) tamamlandığı gözlenmiştir. Reaktif ve asit boyarmaddelerinin giderim veriminin, büyük ölçüde pH'a bağlı olduğu ve pH'ın artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon parametrelerinin Freundlich ve Langmuir izotermine uygunluğu kontrol edilmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda denge değerlerinin Acid Blue 25 boyarmaddesi için hem Freundlich hem de Langmuir adsorpsiyon izotermine, diğer boyarmaddeler için sadece Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu maddenin boyarmaddelerin giderimi için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ifade edilmiştir.

Al-Qodah (2000) %32 CaMg (CO₃), %16 CaCO₃, %15 SiO₂, %19 kil, %10 NaAlSi₃O₈, %6 KAlSi₃O₈ ve %1 FeS₂ bileşiklerini içeren şist külünü adsorplayıcı madde olarak kullandığı çalışmasında, azo ve antrakınon boyarmaddelerinin adsorpsiyonu üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent dozu, partikül boyutu, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisini incelemiştir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda elde edildiği için çok gözenekli bir yüzeye sahip olduğu ve renk gideriminde potansiyel bir adsorplayıcı olacağı ifade edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun, adsorbent dozunun ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı gözlemlenmiştir. İzoterm çalışmaları sonucu elde edilen verilerin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Drim Yellow-K4G (azo boyarmadde), Drim Blue-KBL (antrakınon boyarmadde) ve Drim Blue-K4BL (azo boyarmadde) boyarmaddelerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 160, 140 ve 100 mg/g olarak bulunmuştur.

Tekstil endüstrisinde kullanılan Reactive Orange 12, Reactive Red 2 ve Reactive Blue 4 anyonik reaktif boyarmaddelerinin hindistan cevizi lifinden hazırlanan aktif karbon ile giderimi Santhy ve Selvapathy (2006) tarafından çalışılmıştır. 40 mg/l başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda 4 saatlik bir dengelenme süresi sonunda Reactive Orange 12, Reactive Red 2 ve Reactive Blue 4 boyarmaddeleri için sırasıyla %82, %77 ve %72'lik bir giderme sağlanmıştır. Her üç boyarmadde için maksimum renk giderimine asidik pH'larda (1-3) ulaşıldığı ve optimum pH'ın 3 olarak belirlendiği ifade edilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich

modeline uyduğu belirtilmiştir. Kinetik alışmalar her üç boyarmaddenin adsorpsiyonunun I. derece reaksiyon hız ifadesine uyduğunu göstermiştir.

Namasivayam ve Arasi (1997) adsorbent olarak boksit endüstrisinin bir yan ürünü olan atık kırmızı amuru Congo Red boyarmaddesinin adsorpsiyonunda kullandıkları çalışmalarında boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent dozu, karıştırma hızı ve pH gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Boyarmadde konsantrasyonu arttıka boyarmadde giderim yüzdesi azalmıştır. Denge süresi tüm boyarmadde konsantrasyonları için 90 dakika olarak belirlenmiştir. Atık amurun adsorplama kapasitesi 4.05 mg/g olarak hesaplanmıştır. Boyarmadde zeltisinin başlangıç pH değeri arttıka giderme veriminin büyük oranda azaldığı ve pH değişimine bağlı olarak proste iyon değiştirme mekanizmasının etkin olduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada optimum pH 2 olarak tespit edilmiştir. Denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili olarak, prosesin I. dereceden kinetik modele uygun olduğu ifade edilmiştir.

Benzil trimetil amonyum (BTMA)- bentonit üzerine anyonik Acid Blue 193 boyarmaddesinin adsorpsiyonu pH, sıcaklık ve temas süresine bağlı olarak incelenmiştir (zcan vd., 2005). Adsorpsiyonun yüksek oranda çözelti pH'ına bağlı olduğu gözlenmiştir. Düşük pH'larda negatif yüklü boyarmadde anyonları ile pozitif yüklü adsorpsiyon merkezleri arasındaki elektrostatik çekimin artmasından dolayı adsorpsiyonun arttığı ifade edilmiştir. AB193'n maksimum giderimi pH 1.5'da gözlenmiştir ve optimum pH 1.5 olarak kabul edilmiştir. 20 C'de başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 100 mg/dm³'ten 250 mg/dm³'e arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin 252.8'den 505.3 mg/g'a arttığı grlmştir. Prosesin ekzotermik olduğu ve deneysel verilerin II. derece kinetik modele uyduğu belirtilmiştir.

Özacar ve şengil (2005), başka bir çalışmalarında tekstil endüstrisinde kullanılan Metal Complex Blue ve Metal Complex Yellow boyarmaddelerini gidermek için am talaşını kullanmışlardır. am talaşı ile metal kompleks boyarmaddelerinin adsorpsiyonu üzerine partikül boyutu, pH, adsorbent dozu, temas süresi ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Dengeye ulaşmak için gerekli süre 120 dakika'dır. Partikül boyutunun etkisinin incelendiği deneylerde boyutun azalmasıyla kütle transfer direncinin ve difüzyon yolu uzunluğunun azaldığı ve adsorpsiyon için uygun dış yüzeyin ve yüzey alanının arttığı ifade edilmiştir. pH'ın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin önemli derecede azaldığı belirtilmiştir. Her iki boyarmadde için maksimum giderim pH 3.5'da gözlenmiştir. Adsorbent dozunun artmasıyla adsorplanan boyarmadde miktarının arttığı ancak adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığı grlmştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılarak analiz edilmiş ve giderme prosesinin Langmuir izotermine uyduğu

belirlenmiştir. Metal Complex Blue ve Metal Complex Yellow boyarmaddelerinin tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 280.3 ve 398.8 mg/g'dır.

Doğal sepiyolit kullanılarak sulu çözeltilerden Acid Blue 193 boyarmaddesinin giderilmeye çalışıldığı bir çalışma Özcan vd. (2006) tarafından gerçekleştirilmiştir. Sepiyolit Acid Blue 193 boyarmaddesini giderme kapasitesinin büyük ölçüde pH'a bağlı olduğu ve maksimum giderimin pH 1.5'ta sağlandığı gözlenmiştir. Sıcaklığın arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirtilmiştir. Bu durum, sıcaklığın artmasına bağlı olarak boyarmadde hareketliliğinin artmasının ve adsorbent ile boyarmadde arasındaki Van Der Waals çekim kuvvetinin zayıflamasının bir sonucu olarak ifade edilmiştir. Boyarmadde ile adsorbent arasındaki adsorpsiyon olayının fiziksel olduğu vurgulanmıştır.

Mittal (2006), tavuk tüyünü belirli işlemlere tabi tuttukten sonra adsorbent olarak kullandığı çalışmasında Brilliant Blue FCF'nin adsorpsiyonunu araştırmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, sıcaklık, adsorbent miktarı, temas süresi ve boyarmadde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. pH'ın azalmasıyla giderme veriminin arttığı ve optimum pH'ın 2 olduğu ifade edilmiştir. Asidik pH'larda boyarmaddedeki 3 sülfonik asit (SO_3^-) grubu ile pozitif yüklenmiş adsorbent arasında elektrostatik çekimin meydana geldiği belirtilmiştir. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde sıcaklığın artmasıyla adsorplanan boyarmadde miktarının arttığı gözlenmiştir ve prosesin endotermik olduğu ifade edilmiştir. Giderme prosesinin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ve Langmuir sabitinin arttığı, Freundlich sabitleri K_f ve n değerlerinin hemen hemen aynı olduğu belirtilmiştir. Serbest Gibb's enerjisinin (ΔG°) her bir sıcaklıktaki negatif değeri adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini ve ΔG° 'nin mutlak değerinin artan sıcaklıkla artması boyarmadde adsorpsiyonunun çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Ayrıca entropi değişiminin pozitif değeri boyarmadde ile adsorbent arasındaki yüksek affiniteyi (ilgi) gösterir.

Bira üretiminde bir yan ürün olarak açığa çıkan artık tahılla monoazo asit bir boyarmadde olan Acid Orange 7'nin adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada (Silva vd., 2004) başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla çözeltide kalan boyarmadde miktarının arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon dengesi ile ilgili verilerin hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğu belirtilmiştir. 20 ve 30 °C sıcaklıklar için Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 28.54 ve 30.47 mg/g'dır. Freundlich sabiti K_f 'nin de sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Bu parametrelerin değerlerinin sıcaklıkla artması prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. Deneysel verilerin I. dereceden hız ifadesine uyduğu belirtilmiştir.

Xu vd. (2006), adsorbent olarak bir takım reaksiyonlar sonucunda elde edilen, karboksimetil ve amonyum gruplarını içeren çapraz bağlı amfoterik nişastayı kullanarak asit ve bazik boyarmaddelerinin adsorpsiyonu üzerine pH, adsorbent dozu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığı gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. pH'ın etkisinin incelendiği deneylerde asit boyarmaddelerdeki sülfonat grupları ile adsorbentteki amonyum grupları arasındaki çekimden dolayı asit boyarmaddelerin adsorpsiyonunun asidik şartlarda meydana geldiği ifade edilmiştir. Bazik boyarmaddelerinin adsorpsiyonu ise bazik şartlarda gözlenmiştir. Optimum pH asit boyarmaddeler için 2.16, bazik boyarmaddeler için 7'dir. Denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Her iki gruptaki boyarmaddelerin adsorpsiyonunun, hız sınırlayıcı basamağın kimyasal adsorpsiyon olduğunu ifade eden II. derece kinetik modele uyduğu belirtilmiştir.

Ağaç talaşı ve pirinç kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonlarla sulu çözümlerden Acid Yellow 36 boyarmaddesinin giderilmesi Malik (2003) tarafından incelenmiştir. pH'ın artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı ve maksimum giderimin düşük pH'larda (≤ 3) gerçekleştiği belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda (> 973 K) gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi ile karbon yüzeylerinin bazik bir karaktere sahip olduğu ve karbonizasyon sıcaklığının giderim verimi üzerinde etkin bir parametre olduğu ifade edilmiştir. Adsorpsiyon dengesi ile ilgili verilerin hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğu belirtilmiştir. Talaş ve pirinç kabuğu karbonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 183.8 ve 86.9 mg/g olarak bulunmuştur. Aynı şartlarda Freundlich sabiti K_f ise talaş ve pirinç kabuğu karbonları için sırasıyla 41.7 ve 2.1'dir. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili olarak, prosesin I. derece kinetik modele daha uygun olduğu ifade edilmiştir.

O'Mahony vd. (2002), biyosorbent olarak *Rhizopus arrhizus* biomasını Reactive Orange 16, Reactive Blue 19 ve Reactive Red 4 boyarmaddelerini gidermek için kullanmışlardır. Kullanılan biomasın reaktif boyarmaddeleri giderme kapasitesinin büyük ölçüde pH'a bağlı olduğu gözlenmiştir. Asidik pH'larda boyarmadde ile biomas arasındaki elektrostatik çekimin arttığı ifade edilmiştir. Reaktif boyarmaddelerin giderme veriminin pH 2'de maksimuma ulaştığı belirtilmiştir. Düşük pH'larda *R. arrhizus* biomasının aktif odun kömüründen daha yüksek adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Metal iyonu konsantrasyonunun boyarmadde giderimi üzerine etkisinin incelendiği deneylerde, pH 2'de 100mg Cd^{2+} /l iyonunun ortamda bulunması adsorpsiyon verimini önemli derecede etkilemediği ifade edilmiştir. Boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla biomas tarafından adsorplanan boyarmadde miktarının arttığı görülmüştür.

Sıfı Blau BRF (SB), Everzol Brill. Red 3BS (EBR) (N=N bağı ile karakterize edilen reaktif boyarmaddeler) ve Int. Yellow 5GF (IY) tekstil boyarmaddelerinin giderilmesi amacıyla

kizelgur toprağının adsorbent olarak kullanıldığı bir çalışma kesikli olarak gerçekleştirilmiş ve giderme prosesi üzerine adsorbent boyutu, adsorbent dozu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve karıştırma süresi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır (Erdem vd., 2005). Adsorbent boyutunun azalmasıyla, adsorbent partiküllerinin dış yüzey alanının arttığı ve buna bağlı olarak adsorplanacak boyarmadde molekülleri için adsorpsiyon merkezlerinin arttığı belirtilmiştir. Boyarmadde konsantrasyonunun ve karıştırma süresinin arttırılmasıyla giderme veriminin azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinin çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve adsorbent ile boyarmadde çözeltisi karıştırıldıktan hemen sonra (3 dakika) maksimum giderime ulaşıldığı belirtilmiştir. Giderme prosesinde katyon değiştirme mekanizmasının esas olarak rol oynadığı ifade edilmiştir. Kizelgur toprağı ile elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Freundlich sabiti n'in değerinin her üç boyarmadde için 5'ten büyük olduğu (n'in değeri 2-10 aralığında ise adsorpsiyonun iyi olduğu) ve buna bağlı olarak çok yüklü boyarmaddelerin daha çok adsorplandığı ifade edilmiştir. Aktif karbondan 500 kat ucuz olan kizelgur toprağının boyarmadde adsorpsiyonu için uygun bir adsorbent olduğu belirtilmiştir.

Bouberka vd. (2006), kile belirli işlemler uygulanması sonucu elde edilen Cr(III)-içeren aktif kili, Supranol Yellow 4GL asit boyarmaddesinin adsorpsiyonunda kullandıkları çalışmalarında temas süresi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Dengeye ulaşma süresinin yaklaşık 30 dakika olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin asidik pH'larda yüksek olduğu ve pH'ın 2.8'den 12.1'e arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin 98.04'ten 3.74 mg/g'a düştüğü görülmüştür. Deneysel verilerin partikül içi difüzyon ve II. derece kinetik modele uygun olduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 58.47 mg/g'dır. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deney sonuçları adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Gülnaz vd. (2006), kuru aktif çamuru Reactive Black 5 boyarmaddesinin giderilmesinde kullandıkları çalışmalarında, kuru aktif çamurun boyarmadde moleküllerinin fonksiyonel grupları ile reaksiyona girebilecek protein, lipit, polimerik bileşiklere ve karboksilik asit gruplara sahip olduğunu belirtmişlerdir. Giderme prosesinde negatif yüklü boyarmadde molekülleri ile asidik pH'larda pozitif yüklenen adsorbentin aktif grupları arasındaki elektrostatik çekimin esas rol oynadığı ve bu çekimin artmasıyla adsorpsiyonun arttığı ifade edilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve kinetik verilerin II. dereceden kinetik modele oldukça iyi uyduğu belirtilmiştir. 20, 35 ve 50 °C sıcaklıkları için Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (pH 2'de) 116, 93 ve 71 mg/g'dır.

Hurma yağı üretilirken elde edilen külün adsorbent olarak kullanıldığı ve dispers boyarmaddelerinin (Disperse Blue ve Red) giderilmesinin incelendiği çalışmada, çeşitli adsorpsiyon parametrelerin giderme verimi üzerine etkileri araştırılmıştır (İsa vd., 2006). Adsorpsiyon prosesinde pH'ın önemli bir rol oynadığı ve her iki boyarmadde için maksimum giderme verimine (%99) pH 2'de ulaşıldığı belirtilmiştir. Hidrofobik olan dispers boyarmaddelerin düşük çözünürlüklerinden dolayı adsorbent yüzeyinde birikme eğilimine sahip olduğu ve adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğu ifade edilmiştir. Her iki dispers boyarmadde için dengelenme süresi 60 dakika olarak tespit edilmiş ve giderme prosesinin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili olarak prosesin, hız sınırlayıcı basamağın kimyasal adsorpsiyon olduğunu ifade eden II. derece kinetik modele uygun olduğu belirtilmiştir.

Aksu ve İsoğlu (2006) adsorbent olarak şeker pancarı küspesini kullanarak Gemazol turquoise blue-G (Reactive Blue 21) boyarmaddesinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Kesikli olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında giderme prosesi üzerine pH, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Reaktif boyarmaddenin adsorpsiyonunun büyük ölçüde pH'a bağlı olduğu, maksimum gidermenin pH 2'de gerçekleştiği ve pH 6'da adsorpsiyonun hiç olmadığı gözlenmiştir. Boyarmadde konsantrasyonunun artırılmasıyla % giderimin azaldığı ve yüksek konsantrasyonda boyarmadde içeren atık sular arıtılırken seyreltme yapılarak verimin artırılabilceği ifade edilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 45°C'ye artırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin 83.7'den 66.1 mg/g'a azaldığı gözlenmiştir ve buna bağlı olarak prosesin ekzotermik olduğu belirtilmiştir. 25 °C sıcaklıkta ve pH 2'de elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 234.8 mg/g'dır.

Uzun (2006), Reactive Yellow 2 ve Reactive Black 5 boyarmaddelerinin giderilmesi için chitosanı kullandığı çalışmada, boyarmaddelerin adsorpsiyonu üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkisini incelemiştir. Chitosanın boyarmaddelerin ve metal iyonlarının adsorpsiyonu için yüksek potansiyel gösteren hidroksil ve amino fonksiyonel gruplarını içerdiği ve bu grupların çekim ilgisinden dolayı son zamanlarda çok kullanılan bir adsorbent olduğu ifade edilmiştir. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında ve karıştırma hızlarında gerçekleştirilen deneylerde artan başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve karıştırma hızıyla giderme veriminin çok fazla artmadığı gözlenmiştir. Giderme veriminin büyük ölçüde sıcaklığa bağlı olduğu ifade edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerin I. derece, II. derece ve partikül içi difüzyon eşitliklerine uygulandığı ve verilerin I. derece kinetik modele uygun olduğu belirtilmiştir.

4 gün boyunca güneş ışığında kurutulduktan sonra toz haline getirilen portakal kabuğunun adsorplayıcı olarak kullanıldığı bir çalışmada asit boyarmaddelerden Acid Violet 17

giderilmeye çalışılmıştır. pH 6.3'te adsorpsiyon kapasitesi 19.88 mg/g olarak ölçülmüştür. Dengeleme süresi 80 dakika olarak belirlenmiştir. Maksimum giderim 10 mg/L boyarmadde konsantrasyonu, 600 mg/50 ml adsorplayıcı dozu ve pH 2'de %87 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun artan pH ile azaldığı desorpsiyonun ise arttığı görülmüştür. pH 10'da %60 desorpsiyona ulaşıldığı ve adsorpsiyon dengesine ilişkin verilerin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyduğu tespit edilmiştir (Sivaraj vd., 2001).

4. ADSORPSİYON

4.1. Genel

Adsorpsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı adsorbentin yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir (Sarıkaya, 1993; Treybal, 1981).

Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözüldüğü ortamdan alınması, çözücünün katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutan maddeye de adsorbent veya adsorplayıcı denir.

Adsorpsiyon, adsorbentin yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir adsorpsiyon prosesinde etkin olan parametreler, adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasında konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbentin yüzey özellikleridir. Adsorbent yüzeyinde atom ya da moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözeltide çözünmüş maddeler adsorbent yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı esnasında açığa çıkan adsorpsiyon ısı, adsorbent yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993).

Uygulamada iki tür adsorpsiyon olayı ile karşılaşılır. Bunlardan biri fiziksel adsorpsiyon diğeri ise kimyasal adsorpsiyondur.

4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu olarak kendiliğinden meydana gelen bir olaydır. Bu adsorpsiyon olayında adsorplanan maddenin desorpsiyonu mümkündür. Fiziksel adsorpsiyonda atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyona sebep olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetler ile aynı tiptedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı, gazın yoğunlaşma gizli ısısından fazla olup 20 kJ/mol civarındadır (Atkins, 1998). Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Ancak adsorplanan madde katıyı ıslatma özelliğine sahipse ve katı da çok gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalıdır. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır

(Sarıkaya, 1993; Treybal, 1981). Katı katalizörlerin yüzey alanını, gözenek-boyut dağılımı gibi fiziksel özelliklerini belirlemek açısından önem taşır. Fiziksel adsorpsiyonu gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin konsantrasyonunu değiştirerek etkilemek mümkündür.

4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbentin yüzey molekülleri veya atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olup 200 kJ/mol civarındadır ve aktivasyon enerjisi yüksektir (Atkins, 1998). Birçok halde kimyasal adsorpsiyon adsorbentin tüm yüzeyinde değil, adsorbentin yüzeyindeki aktif bölgelerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon, tersinmez ve tek tabakalı olup genellikle yüksek sıcaklık aralığında gerçekleşir, ayrıca rejenerasyonu da oldukça zordur (Berkem ve Baykut, 1980; Treybal, 1981). Kimyasal adsorpsiyon yüzeydeki aktif bölgelerin belirlenmesi ve yüzey reaksiyon kinetiği çalışmalarında önem kazanır.

4.2. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzemektedir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltide, adsorplanan maddenin derişimi denge konumuna erişinceye kadar azalır. Başka bir deyişle çözeltideki çözünenler, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar, çözeltiden yüzeye adsorpsiyon sürer. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz. Ancak adsorplayan madde derişimi artırılırsa, çözeltide adsorplanan madde derişimi yeni denge konumuna kadar azalmaya devam eder (Oğuz, 1986). Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilir. Çözeltide kalan çözünen derişimi ile adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu çözünen madde miktarı arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır.

Bir adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarı, adsorplanan derişime ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı, derişimin bir fonksiyonu olarak belirlenir. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen derişimine karşı birim adsorplayıcı ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Hazırlanan izoterm eğrileri sayesinde etkin ayırma sağlanıp sağlanmadığı, hangi adsorbentin daha verimli olduğu anlaşılır.

Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermeleridir.

4.2.1. Langmuir İzotermi

Adsorbent tarafından adsorplanan miktar belli bir doygunluğa ulaştığında x/m oranı bir limite erişir. Bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanan maddenin bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareketle Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir bu bağıntıyı kurarken aşağıdaki hususları kabul etmiştir:

1. Adsorplanan tabaka monomoleküler bir tabakadır.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir, yani bir dt zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, desorplanan madde miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı gazın basıncı veya çözünen konsantrasyonu ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı ise daha önce monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyle orantılıdır.

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

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

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

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

olduğundan,

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

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

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

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

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

veya

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

eşitliği elde edilebilir. (4.7) denkleminin çözümlerinden adsorpsiyon için kullanılabilmesi için P yerine C_e (mg/L) denge konsantrasyonunun yazılması gerekir. q yerine de x/m yazılır ve yeniden düzenlenirse;

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

eşitliği elde edilir. Burada; x, adsorplanan madde miktarı (mg); m, kullanılan adsorbentın kütlesi (g); C_e , adsorplanan maddenin denge durumunda çözeltideki konsantrasyonu (mg/L); $q_{\max}$, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); K, adsorpsiyon denge sabitidir (L/mg).

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

4.2.2. Freundlich İzotermi

Deneysel çalışmalar belli miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının (x/m), başlangıçta basınç veya konsantrasyon artışıyla hızla arttığını ve daha sonra katı yüzeyinin dolmasıyla daha yavaş bir şekilde arttığını göstermektedir. (x/m)'in basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir.

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

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

Burada; x , adsorplanan madde miktarını (mg); m , kullanılan adsorbentin kütlesini (g); P_e , denge durumunda adsorplanan gazın kısmi basıncını; C_e , ise adsorplananın denge durumunda çözeltideki konsantrasyonunu (mg/L) gösterir. K_f ve $1/n$ sabitler olup şu şekilde tayin edilebilirler. (4.10) nolu eşitliğin logaritması alınır;

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

eşitliği elde edilir. $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln(x/m)$ 'in grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, kayması da $\ln K_f$ 'yi verir. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir, ancak bu uygulama dar bir aralık için geçerlidir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993).

4.2.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

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

BET izoterminin çıkış noktası şu varsayımlara dayanmaktadır:

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

Bu varsayımlardan hareketle BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki eşitlik türetilmiştir.

$$\frac{P/P_o}{V(1-P/P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (4.12)$$

Bu eşitlikte V , P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini; P_o , T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_m , yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini gösterir. C ise verilen sıcaklıkta bir sabit olup, adsorplanmış moleküller arasındaki kuvvetlerle,

adsorplayıcı ve adsorplanan moleküller arasındaki kuvvetlerin relatif büyüklüğünün ölçüsünü ifade eder ve şu şekilde tayin edilir.

$$C = e^{(E_1 - E_2) / RT} \quad (4.13)$$

Bağıl denge basıncı P/P_0 yerine bağıl denge konsantrasyonu C/C_0 alınarak (4.13) eşitliği çözümlerden adsorpsiyon için de kullanılabilir. $P/V[1-(P/P_0)]$ değerlerine karşı P/P_0 değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından V_m ve C sabiti bulunur. V_m tek tabaka kapasitesi bulunduğundan sonra adsorbentın spesifik yüzey alanı hesaplanabilir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993).

4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonun büyüklüğü pH, adsorbentın yüzey özellikleri, sıcaklık ve adsorplanan ile çözücünün özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur. Asidik pH'larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir.

Adsorplanan madde miktarı adsorbentın spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanabilir. Gözenekli ve ince taneli adsorbentların daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu arttırmaktadır. Adsorbentların yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbentların adsorplama kapasitelerinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktifleştirilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi adsorpsiyon prosesinin ekzotermik veya endotermik oluşuna bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artıyorsa adsorpsiyon olayı endotermik, azalıyorsa ekzotermiktir.

Adsorplanan maddenin molekül hacmi ve çözücüye karşı ilgisi adsorpsiyon etkinliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Mikrogözenekli katıların gözenekleri adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda, adsorpsiyon etkinliği düşer. Adsorplanan maddenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi düşer. Ayrıca sulu çözümlerden adsorpsiyonda, kullanılan adsorbentın hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler.

5. MATERİYAL VE METOT

5.1. Materyal

Adsorplayıcı malzeme olarak kullanılan buğday kepeği Elazığ'daki yerel bir un değirmeninden temin edildi. Buğday kepeği öğütüldükten sonra, ASTM standart elekleri kullanılarak elendi ve -100 mesh, -50+100 mesh, -30+50 mesh, -16+30 mesh ve -8+16 mesh boyutlarında farklı fraksiyonlar elde edildi.

Tekstil kuruluşlarında boyama esnasında kullanılan Reaktif Mavi 19 (C.I. Reactive Blue 19) ve Reaktif Sarı 145 (C.I. Reactive Yellow 145) boyarmaddeleri Karagözlüler Tekstil (Malatya)'den temin edildi. Bu boyarmaddelere ait bilgiler Tablo 5.1 ve Şekil 5.1'de verilmektedir.

Boyarmaddelerin stok çözeltileri 1g boyarmadde tartılıp 1000 ml saf suda çözülerek 1g/L (1000 ppm) derişiminde hazırlandı. Farklı başlangıç boyarmadde derişimindeki boyarmadde çözeltileri stok boyarmadde çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edildi.

Deneyde boyarmaddelerin absorbands değerlerinin ölçülmesi amacıyla *Bousch & Lomb Spectronic 20* spektrofotometresi kullanıldı. Adsorpsiyon deneyleri *Chiltern* ve *Pyro-Magnestir* marka magnetik karıştırıcılar kullanılarak yapıldı.

5.2. Adsorpsiyon Deneyleri

RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin buğday kepeğine adsorpsiyon çalışmaları ayrı ayrı ele alındı ve her bir boyarmaddenin buğday kepeğine adsorpsiyonu karıştırmalı kesikli bir sistemde gerçekleştirildi. Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları için 500 ml çalışma hacimli 1000 ml'lik balon jojeler kullanıldı. Buğday kepeğinin boyarmadde adsorplama yeteneği üzerine pH, sıcaklık, başlangıç boyarmadde derişimi, adsorbent dozu ve boyutu gibi parametrelerin etkisi temas süresine bağlı olarak incelendi.

Tablo 5.1 Renkli sulu çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan boyarmaddeler.

Boyarmadde	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	λ_{max}
Reaktif Mavi 19 (RM19)	$C_{22}H_{16}O_{11}N_2S_3Na_2$	626.55	592
Reaktif Sarı 145 (RS145)	$C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$	1026.26	420



33

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi, pH'ı 1.5 olan 50, 75, 100, 125 ve 150 ppm'lik 500 ml boyarmadde çözeltileri ile 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği 20 °C'de temas ettirilerek incelendi.

Buğday kepeği dozunun RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneyler, 500 ml 100 ppm'lik RM19 ve RS145 boyarmadde çözeltileri (pH=1.5) içerisine 0.5 ile 3 g/L arasında değişen dozlarda buğday kepeği bırakılarak 20 °C'de gerçekleştirildi.

Buğday kepeği boyutunun etkisinin incelendiği deneyler, 500 ml 100 ppm'lik pH'ı 1.5 olan boyarmadde çözeltilerine -100 mesh, -50+100 mesh, -30+50 mesh, -16+30 mesh ve -8+16 mesh boyutlarındaki 1 g/L buğday kepeğinin 20 °C'de ilave edilmesi ile gerçekleştirildi.

İzoterm çalışmaları ile ilgili deneyler, 150 ml'lik kapaklı plastik erlenlerde başlangıç konsantrasyonu 50-350 ppm arasında değişen pH'ı 1.5 olan 100 ml'lik boyarmadde çözeltileri 1g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutundaki buğday kepeği ile 24 saat temas ettirilerek gerçekleştirildi. Erlenler, çalkalama sistemine sahip Julabo marka termostatlı su banyosunda 150 rpm'lik bir hızda çalkalandı. İzotermelerle ilgili deneyler 20, 40 ve 60 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Çalkalama işleminin sonunda daha önce ifade edildiği gibi santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi ve sıvı fazda boyarmadde analizi yapıldı. Çalışmanın bu bölümünde elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich eşitliklerine uygulanarak adsorpsiyon prosesi için karakteristik olan izoterm sabitleri belirlendi. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri değerlendirilerek prosese ait entalpi değişimi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler hesaplandı.

5.3. Çözeltilerin Analizi

RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu ile ilgili yapılan deneylerin tümünde öngörülen temas süresi (RM19 için 1830 dk, RS145 için 1710 dk) boyunca belirli zaman aralıklarında alınan örnekler santrifüjlenerek katı fazın çözelti fazından ayrılması sağlandı. Elde edilen süzüntülerdeki boyarmadde analizi, gerektiğinde uygun seyreltmelerle konsantrasyonu lineer tayin aralığına getirilerek *Bousch & Lomb Spectronic 20* spektrofotometresinde okunan absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyonların bulunmasıyla gerçekleştirildi. RM19 boyarmaddesi için maksimum absorbans değerinin ölçüldüğü dalga boyu 592 nm (Yang and McGarrahan, 2005; O'Mahony vd., 2002), RS145 boyarmaddesi için de 420 nm (Zamora vd., 1998)'dir. RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin analizi için kullanılan standart çözeltiler 1000 ppm'lik boyarmadde stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlandı. Analizde kullanılan standart çözeltilerin lineer tayin aralığındaki konsantrasyonları RM19 için 10 ile 50 ppm, RS145 için 2 ile 40 ppm arasındadır. Standart çözeltilerin absorbans değerleri okunarak konsantrasyon-

absorbans grafiği çizildi (Şekil E.1.1, Şekil E.1.2). Analiz edilecek olan örneklerin absorbansları okunarak kalibrasyon grafiğinden ilgili örneğin absorbansına karşılık gelen konsantrasyon belirlendi ve seyreltme faktörü de dikkate alınarak adsorplanan RM19 ve RS145 boyarmaddesi yüzdesi aşğıdaki bağıntı kullanılarak hesaplandı.

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

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

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

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

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Buğdayın öğütülmesi sırasında bir yan ürün olarak elde edilen buğday kepeği ile sulu çözeltilerden RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin giderilmesi ile ilgili olarak gerçekleştirilen bu çalışmada; sırasıyla temas süresine bağlı olarak çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent dozu ve boyutu gibi adsorpsiyon verimini etkileyen parametrelerin etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

6.1. Çözelti pH'ının Etkisi

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri ortamın pH'ıdır. pH'ın etkisinin incelendiği deneyler, 1 g/L dozunda buğday kepeği ile farklı pH'lara sahip 500 ml 100 ppm'lik RM19 ve RS145 boyarmadde çözeltileri 20 °C'de temas ettirilerek gerçekleştirilmiştir. RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi ile ilgili deneylerin sonuçları Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de görülmektedir. Yapılan deneylerde pH 4'te RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin çok az adsorplandığı görülmekle birlikte, pH'ın azalışına bağlı olarak adsorplanan RM19 ve RS145 boyarmadde yüzdesi artmaktadır. Şekillerden de görüldüğü gibi temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon verimi düşük pH değerlerinde maksimum değerlere ulaşmaktadır. Her iki boyarmadde için maksimum adsorpsiyon verimi pH 1.1'de elde edilmektedir. pH 1.1'e ayarlarken çok fazla asit kullanıldığından bundan sonraki parametreler incelenirken boyarmadde çözeltilerinin pH'ı 1.5'a ayarlanmıştır.

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde pH'a bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve adsorbent yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan adsorbentlerin yüzeyleri H_3O^+ bakımından daha yoğundur. Böylece pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile $-SO_3$, $-OH$, $-Cl$, $-COOH$ gibi negatif yüklü grupları içeren anyonik karakterli reaktif boyarmaddeler arasındaki elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak düşük pH değerlerinde yüksek giderim gözlenmiştir. Çözelti pH'ının artırılmasıyla yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken negatif yük yoğunluğu (OH^- iyonlarından dolayı) artmaktadır. Bu nedenle OH^- iyonları ile aynı yüke sahip boyarmadde anyonlarının adsorbent yüzeyine tutunma ihtimali azalmaktadır ve adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir.

Farklı adsorbentlerle ve biyosorbentlerle anyonik karakterdeki tekstil boyarmaddelerinin giderilmesinin incelendiği birçok çalışmada, optimum giderimin 2 ve 2'den düşük pH değerlerinde gerçekleştiği belirtilmiştir. Örneğin; Özcan vd. (2005), anyonik bir boyarmadde olan Acid Blue 193 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak

BTMA-bentonit'i kullanarak optimum pH'ı 1.5 olarak belirlemişlerdir. Kuru aktif çamur ile Reactive Black 5 boyarmaddesinin adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada maksimum gidermenin pH 2'de gerçekleştiği belirtilmiştir (Gülnaz vd., 2006). Brilliant Blue FCF'nin tavuk tüyü ile adsorpsiyonunda (Mittal, 2006) optimum pH 2 olarak tespit edilmiştir. *Rhizopus arrhizus* biyoması (O'Mahony vd., 2002) ve chitosan boncukları (Cestari vd., 2004) ile sulu çözeltilerden reaktif boyarmaddelerin adsorpsiyonunda da maksimum gidermenin pH 2'de gerçekleştiği ifade edilmiştir. Namasivayam ve Arasi (1997) boksit endüstrisinin bir yan ürünü olan atık kırmızı çamur ile Congo Red boyarmaddesinin adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında en etkin gidermenin pH 2'de gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Arami vd. (2005), portakal kabuğu ile Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyarmaddelerini gidermeye çalışmışlardır. Bu çalışmada optimum pH 2 olarak tespit edilmiştir.

6.2. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisi, 500 ml 100 ppm'lik pH'ı 1.5 olan boyarmadde çözeltileri ile 1 g/L dozunda buğday kepeği 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda temas ettirilerek incelenmiştir. Çalışmanın bu bölümünde elde edilen veriler I. ve II. derece kinetik modellere uygulanarak, her bir boyarmadde için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri hesaplanmıştır.

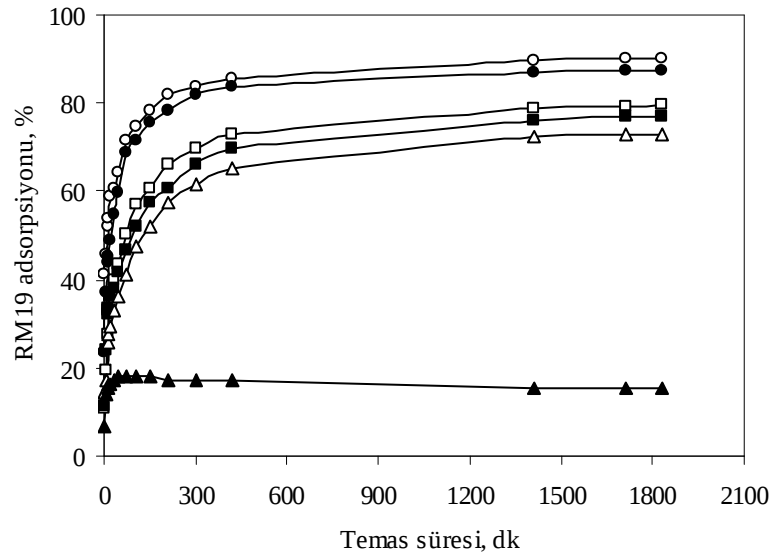
Ortam sıcaklığının arttırılmasıyla RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyon veriminde çok fazla olmamakla birlikte artışın meydana geldiği görülmektedir (Şekil 6.3, Şekil 6.4). Bu durum, RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin buğday kepeğine adsorpsiyonu prosesinin endotermik olduğunu ve kimyasal adsorpsiyonu da içerdiğini göstermektedir.

Adsorpsiyon prosesi genellikle ekzotermik olmakla beraber, literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda adsorpsiyonun endotermik olabileceği de ifade edilmiştir (Kim ve Cho, 2005; Gupta vd., 2006; Wang vd., 2005). Buğday kepeğinin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ile artması, adsorbent gözeneklerinin kısmen açılması ve böylece boyarmadde moleküllerinin iç bölgelere nüfuzunun artması (Netpradit vd., 2004; Alkan vd., 2005) veya adsorbent yüzeyinde yeni aktif merkezlerin oluşması ile adsorbent yüzeyinin aktifliğinin artması şeklinde açıklanabilir.

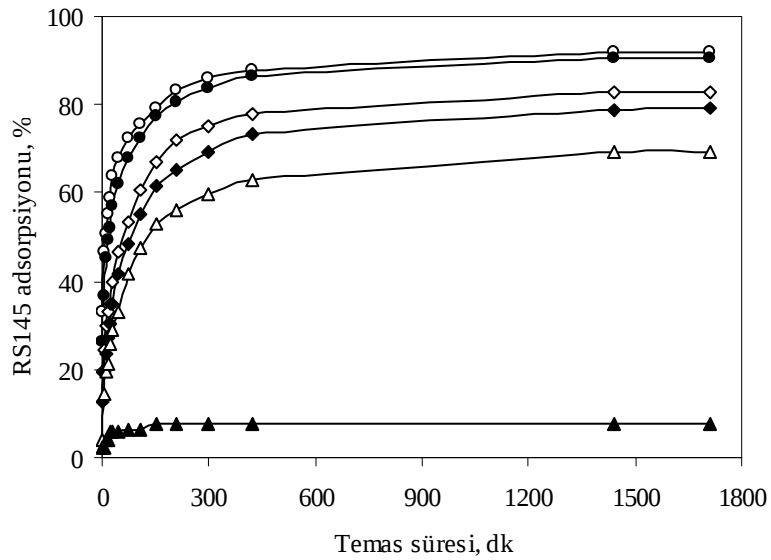
6.3. Adsorpsiyon Kinetiği

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

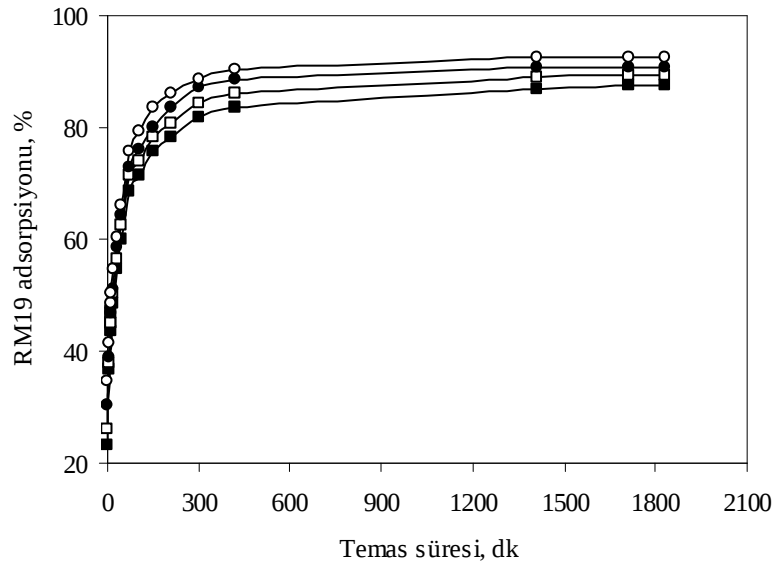
$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ad} (q_e - q_t) \quad (6.1)$$



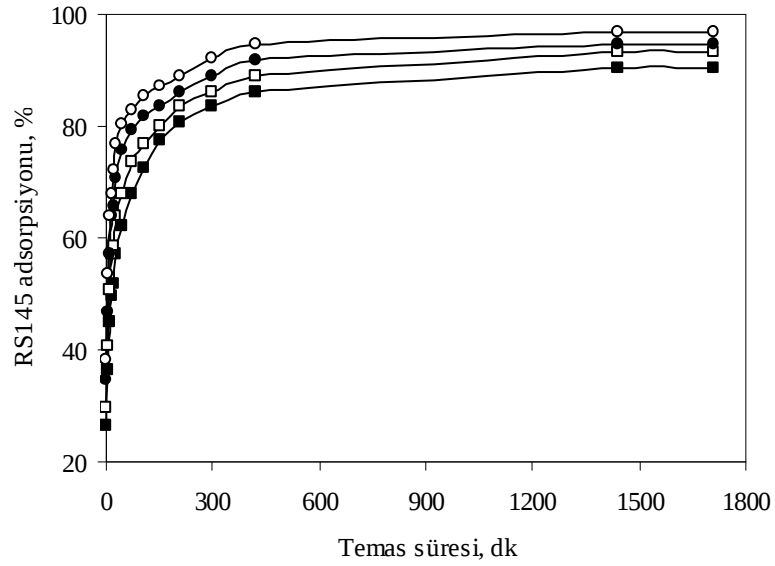
Şekil 6.1 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna çözelti pH'ının etkisi (○ pH:1.1, ● pH:1.5, □ pH:2.0, ■ pH:2.5, △ pH:3.0, ▲ pH:4.0; Şartlar: 500 ml 100 ppm RM19 boyarmadde çözeltisi, 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği, Temas sıcaklığı: 20 °C).



Şekil 6.2 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna çözelti pH'ının etkisi (○ pH:1.1, ● pH:1.5, □ pH:2.0, ■ pH:2.5, △ pH:3.0, ▲ pH:4.0; Şartlar: 500 ml 100 ppm RS145 boyarmadde çözeltisi, 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği, Temas sıcaklığı: 20 °C).



Şekil 6.3 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (■ 20 °C, □ 30 °C, ● 40 °C, ○ 50 °C; Şartlar: 500 ml 100 ppm RM19 boyarmadde çözeltisi; 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği; pH: 1.5).



Şekil 6.4 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (■ 20 °C, □ 30 °C, ● 40 °C, ○ 50 °C; Şartlar: 500 ml 100 ppm RS145 boyarmadde çözeltisi; 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği; pH: 1.5).

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

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_{1,ad}}{2.303}t \quad (6.2)$$

eşitliği elde edilir. Burada; q_e , buğday kepeğinin denge anında birim ağırlığı başına adsorpladığı RM19 ve RS145 boyarmadde miktarlarını (mg/g); q_t , buğday kepeğinin herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı RM19 ve RS145 boyarmadde miktarlarını (mg/g); $k_{1,ad}$ ise I. dereceden adsorpsiyon hız sabitini (1/dk) göstermektedir. Son eşitlik yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılabilir.

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

RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin buğday kepeği ile adsorpsiyonunda, I. dereceden hız sabitleri (6.3) nolu eşitlik gereğince zamana karşı $\log(q_e - q_t)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden hesaplandı (Şekil 6.5, Şekil 6.6). Her boyarmadde için $k_{1,ad}$ değerleri Tablo 6.1 ve Tablo 6.2’de verilmiştir. Aynı tablolarda elde edilen doğruların regresyon katsayıları ile birlikte, deneysel olarak elde edilen ve bu grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan q_e değerleri ile çizilen doğruların kaymasından hesaplanan $q_{e,h}$ değerleri de verilmiştir.

İdeal şartlarda, deneysel olarak elde edilen q_e değerlerinin $q_{e,h}$ değerlerine eşit olması gerekir. Tablolardan da görüldüğü gibi söz konusu değerler arasında çok fark vardır. Adsorpsiyon prosesinin I. dereceden hız ifadesine çok iyi bir şekilde uymadığı tabloda verilen regresyon katsayılarından da anlaşılmaktadır. Bu nedenle çalışmada elde edilen veriler II. dereceden hız ifadesine uygulanmıştır. II. dereceden hız ifadesi (Jumasiah vd., 2005),

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ad}(q_e - q_t)^2 \quad (6.4)$$

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

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

şeklinde yeniden yazılabilir. I. dereceden hız ifadesini integrallemek için verilen sınır şartları kullanılarak son eşitliğin integrali alınabilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{2,ad} t \quad (6.6)$$

Bu eşitlikte q_t çekilirse,

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

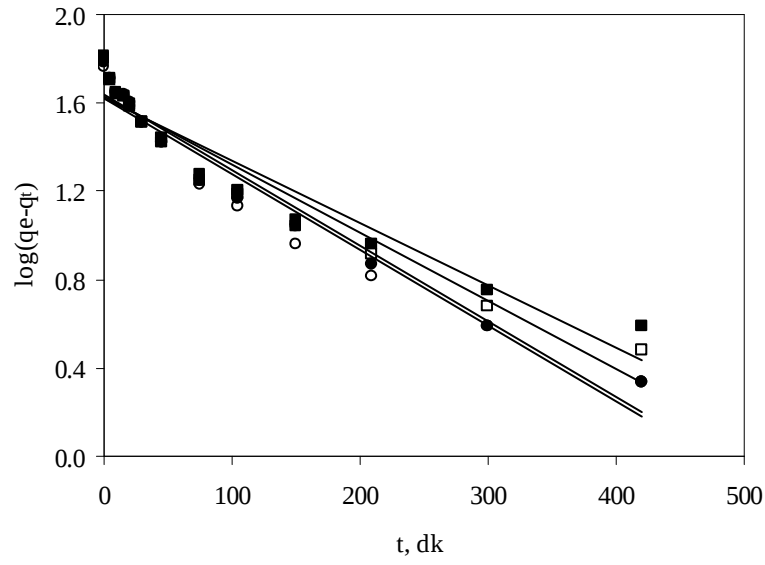
ifadesi yazılabilir. Son eşitlik yeniden düzenlenerek

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

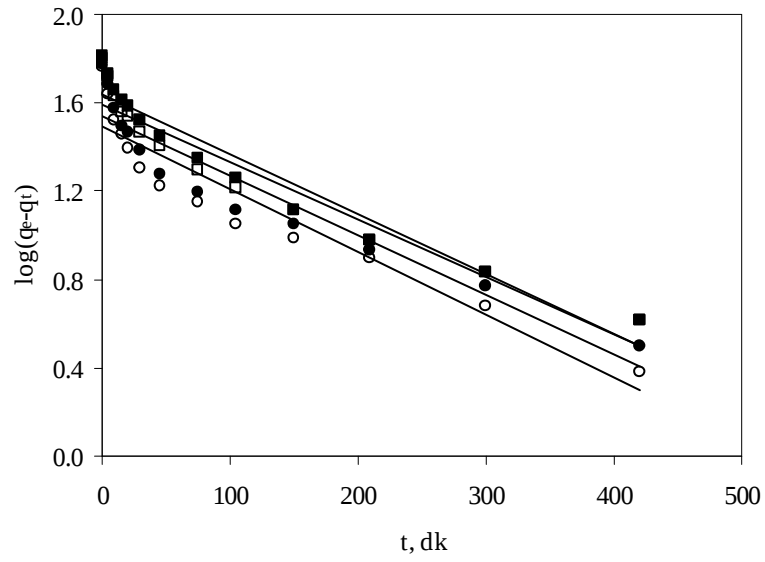
şeklinde yazılabilir.

II. dereceden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 6.7, Şekil 6.8). Her boyarmadde için çizilen doğruların eğim ve kayması hesaplanarak II. derece kinetik model denklemi ile birlikte, hız sabiti ($k_{2,ad}$) değerleri ve aynı model için teorik olarak hesaplanan $q_{e,h}$ değerleri tablo haline getirilmiştir (Tablo 6.3, Tablo 6.4).

Tablo 6.3 ve 6.4'te verilen regresyon katsayıları 1'e oldukça yakın değerlerdir. Aynı zamanda doğru denklemlerinden hesaplanan teorik $q_{e,h}$ değerleri de deneysel q_e değerlerine oldukça yakındır. Bu durum her iki boyarmadde için elde edilen deneysel verilerin II. derece kinetik modele daha çok uyduğunu göstermektedir. Bu davranış, boyarmadde anyonları ile adsorbent arasındaki elektronların değiş tokuşu veya paylaşımı ile meydana gelen kimyasal adsorpsiyonun söz konusu olduğu şeklinde ifade edilebilir (Özacar ve Şengil, 2003; Al-Ghouti vd., 2005). Ayrıca sıcaklık artışı ile $k_{2,ad}$ değerlerinde gözlenen artış, her iki boyarmaddenin buğday kepeğine adsorpsiyonu prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.5 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin I. dereceden kinetik model (■ 20 °C, □ 30 °C, ● 40 °C, ○ 50 °C; Şartlar: 500 ml 100 ppm RM19 boyarmadde çözeltisi; 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği; pH: 1.5).



Şekil 6.6 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin I. dereceden kinetik model (■ 20 °C, □ 30 °C, ● 40 °C, ○ 50 °C; Şartlar: 500 ml 100 ppm RS145 boyarmadde çözeltisi; 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği; pH: 1.5).

Tablo 6.1 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin I. dereceden kinetik model denklemi ve sabitleri.

Sıcaklık, (°C)	I. Dereceden Kinetik Model (Lagergren Denklemi)				
	Denklem	R ²	k _{1,ad} (1/dk)	q _{e,h} (mg/g)	q _e (mg/g)
20	log(q _e -q _t)=1.6211-0.0028t	0.9265	0.00645	41.79	87.38
30	log(q _e -q _t)=1.6249-0.0031t	0.9389	0.00714	42.16	89.13
40	log(q _e -q _t)=1.6368-0.0034t	0.9618	0.00783	43.33	90.87
50	log(q _e -q _t)=1.6200-0.0034t	0.9502	0.00783	41.69	92.62

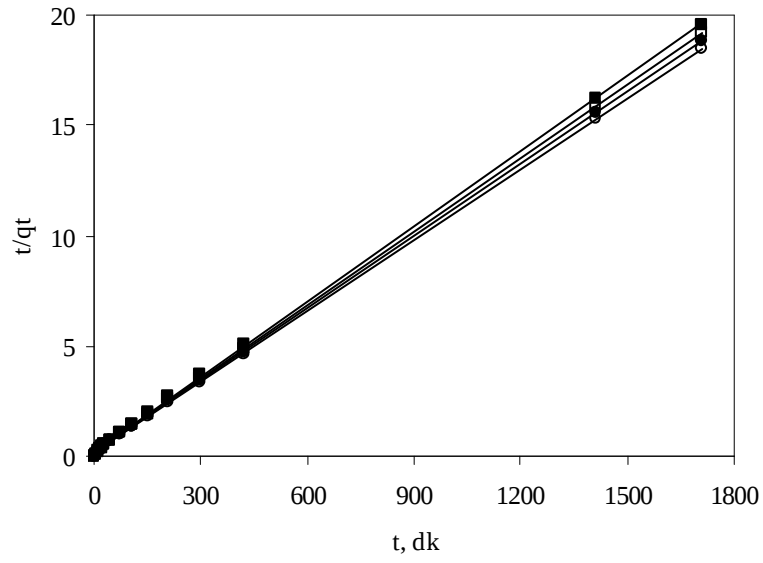
Tablo 6.2 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin I. dereceden kinetik model denklemi ve sabitleri.

Sıcaklık, (°C)	I. Dereceden Kinetik Model (Lagergren Denklemi)				
	Denklem	R ²	k _{1,ad} (1/dk)	q _{e,h} (mg/g)	q _e (mg/g)
20	log(q _e -q _t)=1.6364-0.0027t	0.9391	0.00622	43.29	90.31
30	log(q _e -q _t)=1.5970-0.0026t	0.9192	0.00599	39.54	93.05
40	log(q _e -q _t)=1.5342-0.0027t	0.8984	0.00622	34.21	94.82
50	log(q _e -q _t)=1.4898-0.0028t	0.8975	0.00645	30.89	96.86

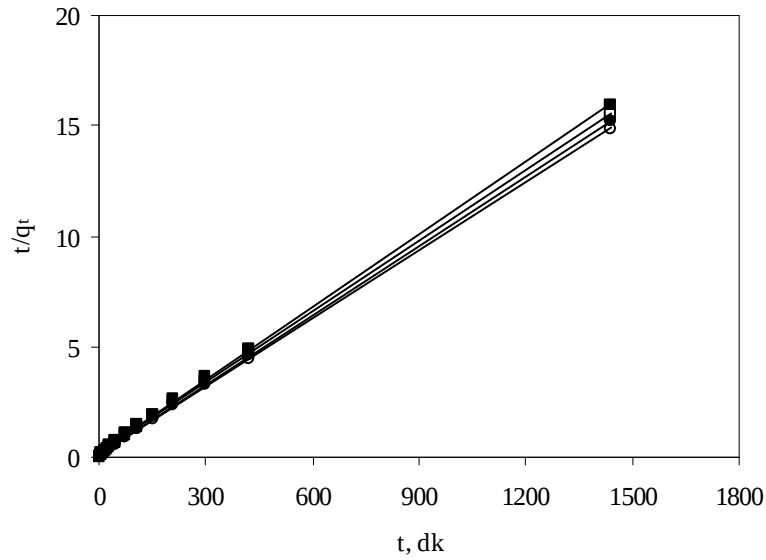
6.4. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisinin incelendiği deneyler, pH'ı 1.5 olan 50, 75, 100, 125 ve 150 ppm 500 ml'lik boyarmadde çözeltileri ile 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği 20 °C'de temas ettirilerek gerçekleştirilmiştir. Boyarmadde konsantrasyonunun arttırılmasıyla adsorplanan boyarmadde yüzdesinde bir düşüşün ve adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarında da artışın meydana geldiği görülmektedir (Şekil 6.9, Şekil 6.10).

Namasivayam ve Kavitha (2002), Congo Red boyarmaddesinin giderilmesi amacıyla hindistan cevizi lifinden hazırlanan aktif karbonu kullandıkları çalışmalarında, boyarmadde konsantrasyonunun 20 mg/L'den 80 mg/L'ye arttırılmasıyla yüzde giderimin 66.5'tan 30.5'e düştüğünü; adsorpsiyon yoğunluğunun (mg/g) arttığını tespit etmişlerdir.



Şekil 6.7 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin II. dereceden kinetik model (■ 20 °C, □ 30 °C, ● 40 °C, ○ 50 °C; Şartlar: 500 ml 100 ppm RM19 boyarmadde çözeltisi; 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği; pH: 1.5).



Şekil 6.8 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin II. dereceden kinetik model (■ 20 °C, □ 30 °C, ● 40 °C, ○ 50 °C; Şartlar: 500 ml 100 ppm RS145 boyarmadde çözeltisi; 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği; pH: 1.5).

Tablo 6.3 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin II. dereceden kinetik model denklemleri ve sabitleri.

II. Dereceden Kinetik Model					
Sıcaklık, (°C)	Denklem	R ²	k _{2,ad} (g/mg.dk)	q _{e,h} (mg/g)	q _e (mg/g)
20	t/q _t =0.1963+0.0114t	0.9998	0.00066	87.72	87.38
30	t/q _t =0.1760+0.0111t	0.9999	0.00070	90.09	89.13
40	t/q _t =0.1610+0.0109t	0.9999	0.00074	91.74	90.87
50	t/q _t =0.1446+0.0107t	0.9999	0.00079	93.46	92.62

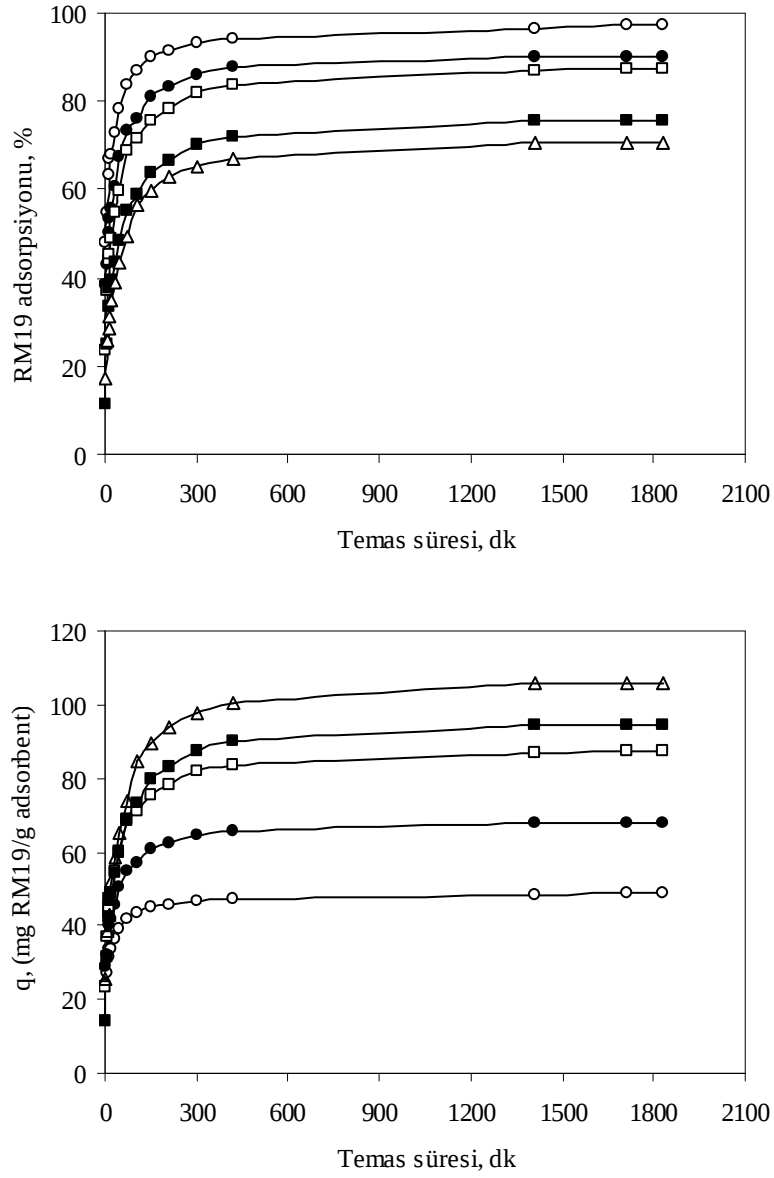
Tablo 6.4 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin II. dereceden kinetik model denklemleri ve sabitleri.

II. Dereceden Kinetik Model					
Sıcaklık, (°C)	Denklem	R ²	k _{2,ad} (g/mg.dk)	q _{e,h} (mg/g)	q _e (mg/g)
20	t/q _t =0.1977+0.0110t	0.9995	0.00061	90.91	90.31
30	t/q _t =0.1663+0.0107t	0.9995	0.00069	93.46	93.05
40	t/q _t =0.1273+0.0105t	0.9997	0.00087	95.24	94.82
50	t/q _t =0.1020+0.0103t	0.9998	0.00104	97.09	96.86

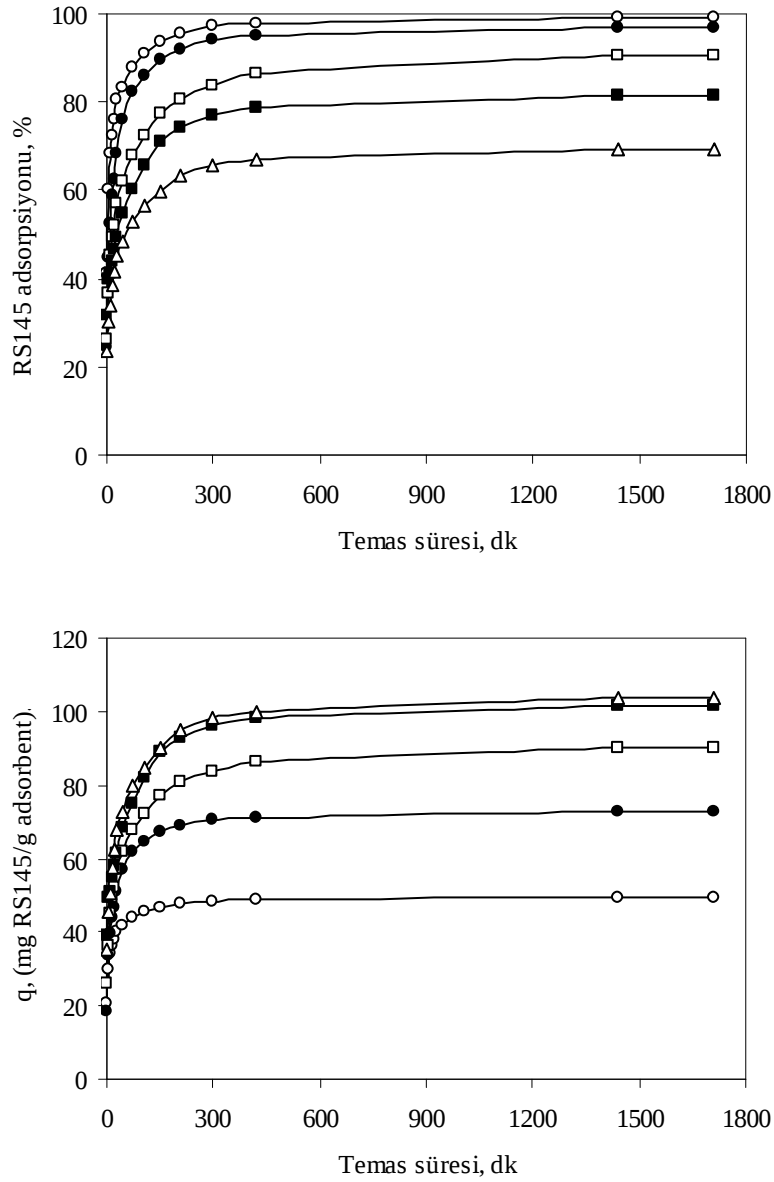
6.5. Adsorbent Dozunun Etkisi

RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorplanma verimine adsorbent dozunun etkisi, 500 ml 100 ppm'lik pH'ı 1.5 olan boyarmadde çözeltilerinin 0.5-3 g/L arasında değişen dozlarda buğday kepeği ile 20 °C'de temas ettirilmesiyle incelenmiştir. Buğday kepeğinin dozunun arttırılmasıyla RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorplanma yüzdesinde artış meydana geldiği görülmektedir (Şekil 6.11, Şekil 6.12). Adsorbent dozunun arttırılmasıyla adsorpsiyon veriminin artması boyarmadde molekülleri ile adsorbent temas yüzey alanının artmasıyla açıklanabilir. Buna karşılık adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı olarak ifade edilen q'nun değeri adsorbent dozunun artışı ile azalmaktadır. Düşük adsorbent dozlarında q'nun değeri temas süresine bağlı olarak çok hızlı değiştiği halde, yüksek adsorbent dozlarında temas süresine bağlı olarak daha az bir değişim meydana gelmektedir. Bu durum, yüksek dozlarda adsorbent taneciklerinin etkileşimi ve yumaklaşmasının bir sonucu

olarak adsorbentin toplam yüzey alanında bir azalma ile difüzyon yolu uzunluğunda bir artışın meydana gelmesi ile açıklanabilir (Akkaya ve Özer, 2005).



Şekil 6.9 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (○ 50 ppm, ● 75 ppm, □ 100 ppm, ■ 125 ppm, △ 150 ppm; Şartlar: 500ml RM19 boyarmadde çözeltisi, pH: 1.5, 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği, Temas sıcaklığı: 20 °C).

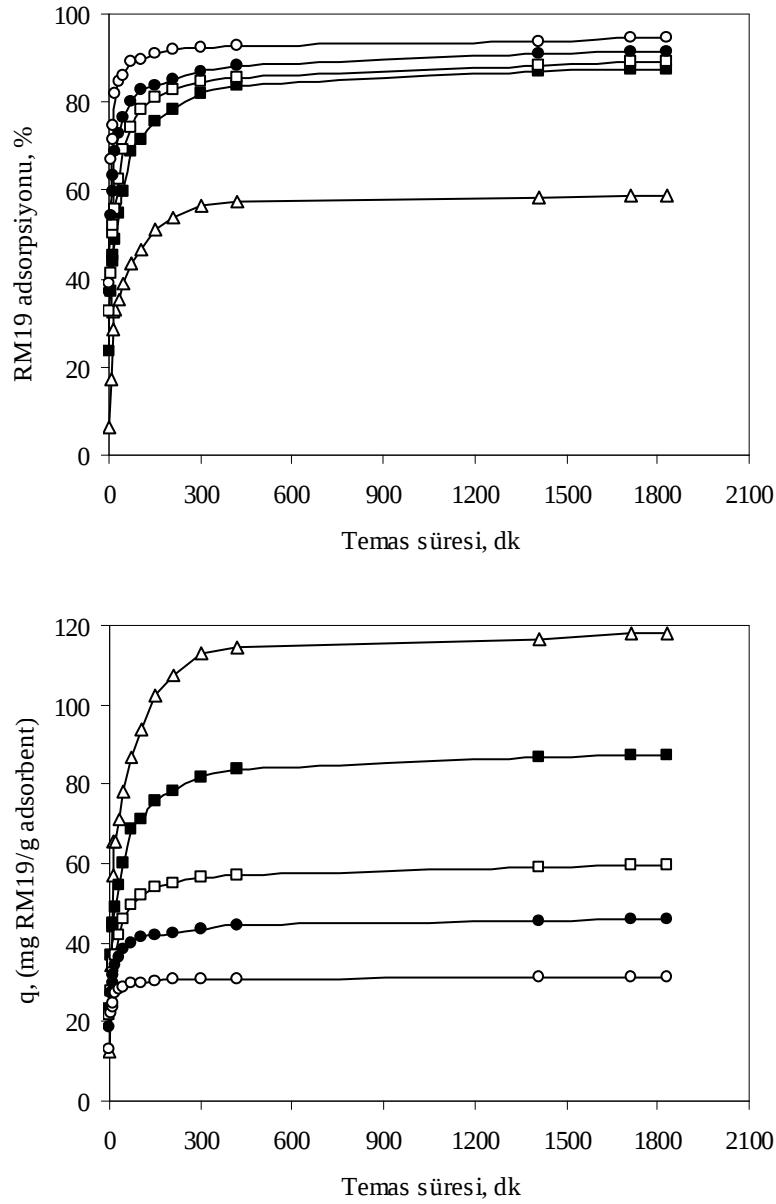


Şekil 6.10 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (○ 50 ppm, ● 75 ppm, □ 100 ppm, ■ 125 ppm, △ 150 ppm; Şartlar: 500ml RS145 boyarmadde çözeltisi, pH: 1.5, 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği, Temas sıcaklığı: 20 °C).

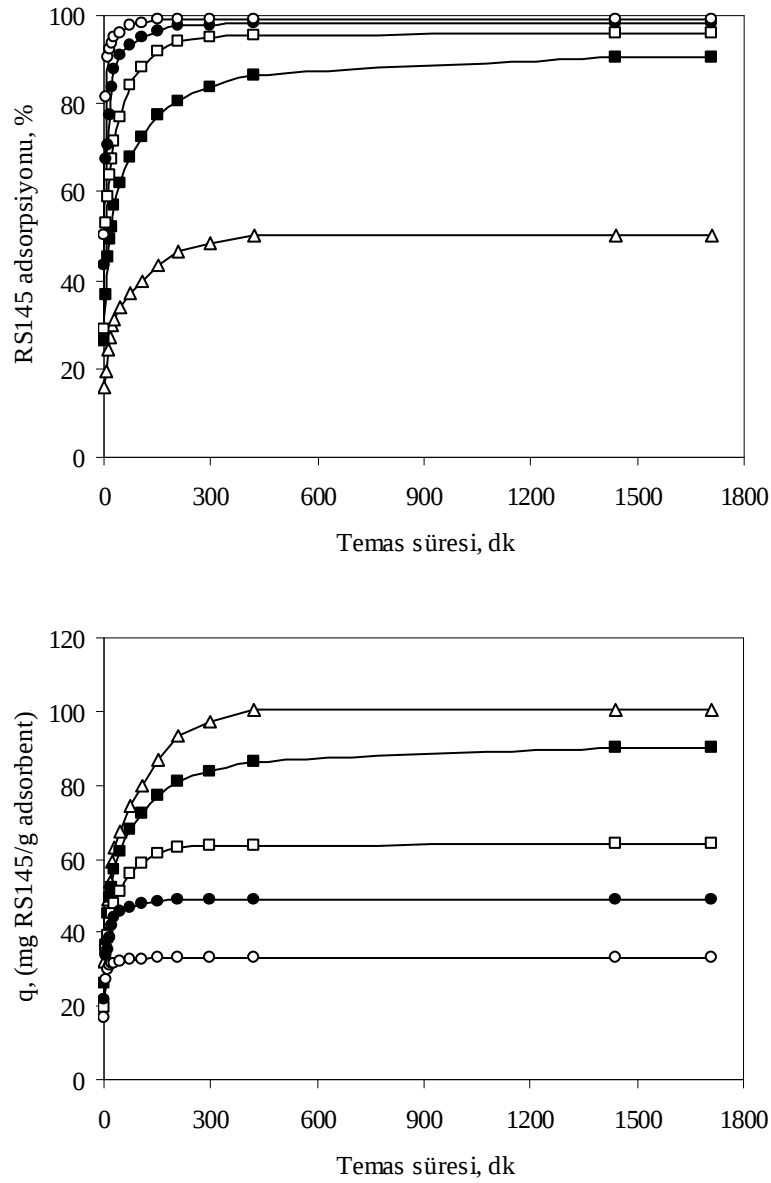
6.6. Adsorbent Boyutunun Etkisi

Adsorbent boyutunun etkisinin incelendiği deneyler, 500 ml 100 ppm'lik pH'ı 1.5 olan RM19 ve RS145 boyarmadde çözeltilerine -100 mesh, -50+100 mesh, -30+50 mesh, -16+30 mesh ve -8+16 mesh boyutlarındaki 1 g/L buğday kepeğinin 20 °C'de ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Tanecik boyutunun azalmasıyla RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin

adsorpsiyon veriminde bir artış görülmektedir (Şekil 6.13, Şekil 6.14). Bu durum, adsorbent boyutunun azalmasıyla kütle transfer direncinin, difüzyon yolu uzunluğunun azalması ve adsorpsiyon için uygun dış yüzeyin, yüzey alanının artması şeklinde ifade edilebilir (Özacar ve Şengil, 2005).



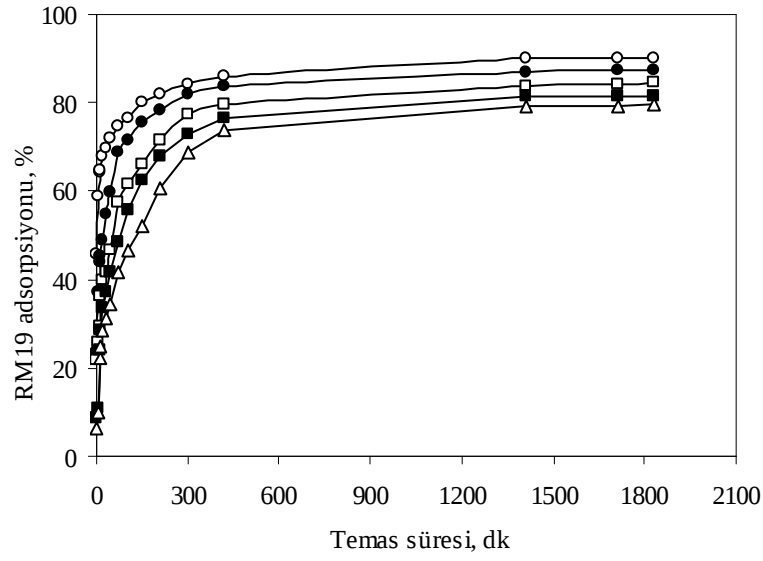
Şekil 6.11 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna buğday kepeği dozunun etkisi (Δ 0.5 g/L, $\blacksquare$ 1g/L, $\square$ 1.5 g/L, $\bullet$ 2 g/L, $\circ$ 3 g/L; Şartlar: 500ml 100 ppm RM19 boyarmadde çözeltisi, pH: 1.5, Temas sıcaklığı: 20 °C).



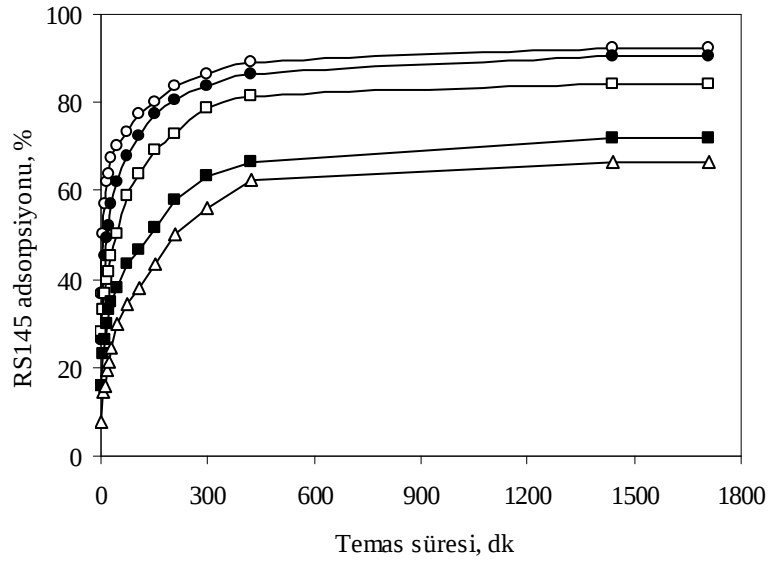
Şekil 6.12 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna buğday kepeği dozunun etkisi (Δ 0.5 g/L, $\blacksquare$ 1g/L, $\square$ 1.5 g/L, $\bullet$ 2 g/L, $\circ$ 3 g/L; Şartlar: 500ml 100 ppm RS145 boyarmadde çözeltisi, pH: 1.5, Temas sıcaklığı: 20 °C).

6.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri, adsorpsiyon sistemini tanımlamak için gereklidir. Bu veriler, sistem şartları altında kirliliğin birim kütlesini gidermek için gerekli adsorbent miktarını ve kapasitesini belirlemek için kullanılır.



Şekil 6.13 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna buğday kepeği boyutunun etkisi (○ -100 mesh, ● -50+100 mesh, □ -30+50 mesh, ■ -16+30 mesh, △ -8+16 mesh; Şartlar: 500 ml 100 ppm RM19 boyarmadde çözeltisi, 1 g/L dozunda buğday kepeği, pH: 1.5, Temas sıcaklığı: 20 °C).



Şekil 6.14 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna buğday kepeği boyutunun etkisi (○ -100 mesh, ● -50+100 mesh, □ -30+50 mesh, ■ -16+30 mesh, △ -8+16 mesh; Şartlar: 500 ml 100 ppm RS145 boyarmadde çözeltisi, 1 g/L dozunda buğday kepeği, pH: 1.5, Temas sıcaklığı: 20 °C).

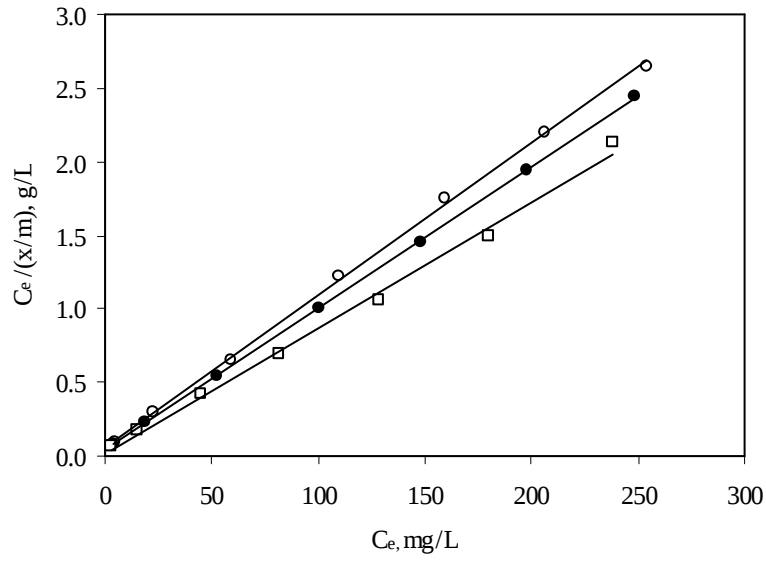
İzoterm çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu 50 ile 350 ppm arasında değişen RM19 ve RS145 boyarmadde çözeltileri 1g/L dozunda buğday kepeği ile 20, 40 ve 60 °C sabit sıcaklıkta optimum sürede temas ettirilerek gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanarak prosese ilişkin sabitler belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermine matematiksel ifadesi sırasıyla eşitlik (4.8) ve (4.11)'de verilmiştir.

Elde edilen verilerin Langmuir izotermine uygulanması ile ilgili olarak, hesaplanan C_e değerlerine karşılık $C_e/(x/m)$ değerleri grafiğe geçirilerek çizilen doğruların eğim ve kaymasından q_{max} ve K değerleri hesaplandı.

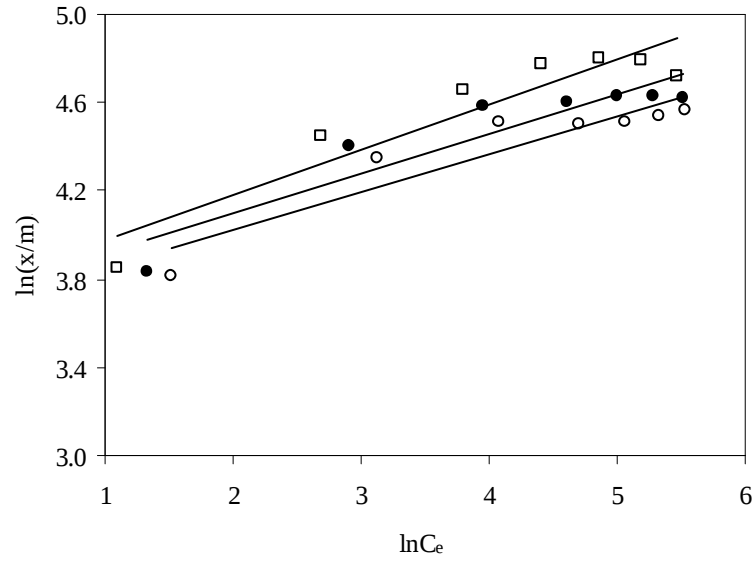
Freundlich eşitliğindeki sabitleri hesaplamak için $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln(x/m)$ değerleri grafiğe geçirildi. $\ln C_e$ ile $\ln(x/m)$ arasındaki doğrusal ilişkiden faydalanarak her bir sıcaklık (20, 40 ve 60 °C) için Freundlich sabitleri K_f ve n değerleri hesaplandı. Çalışmanın Langmuir ve Freundlich izotermine ilişkin sonuçları, sırasıyla RM19 için Şekil 6.15 ve Şekil 6.16, RS145 için Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de verilmiştir. İlgili şekillerden (Şekil 6.15, 6.16, 6.17 ve 6.18) hesaplanan Langmuir ve Freundlich izotermi ile ilgili sabitler sırasıyla RM19 için Tablo 6.5 ve Tablo 6.6, RS145 için Tablo 6.7 ve Tablo 6.8'de verilmiştir.

Tablo 6.5, 6.6, 6.7 ve 6.8'de sunulan verilerden hareketle, elde edilen verilerin Freundlich izotermine kıyasla Langmuir izotermine daha iyi uyduğu söylenebilir. Langmuir eşitliği için hesaplanan regresyon katsayılarının (R^2) değerleri 1'e oldukça yakındır. Örneğin; RM19 boyarmaddesinin 20, 40 ve 60 °C sıcaklıkları için elde edilen denklemlerin R^2 değerleri sırasıyla 0.9992, 0.9999 ve 0.9956 olarak hesaplanmıştır. RM19 için aynı sıcaklıklarda Freundlich eşitliği için hesaplanan değerler ise sırasıyla 0.8636, 0.8532 ve 0.8702 olarak belirlenmiştir. Langmuir eşitliği adsorpsiyon prosesinin tek tabakalı olarak gerçekleştiği varsayımına dayandığından (Atkins, 1998), bu sonuca ilişkin olarak RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin buğday kepeği yüzeyinde homojen bir tek tabaka oluşturacak şekilde adsorplandığı ifade edilebilir.

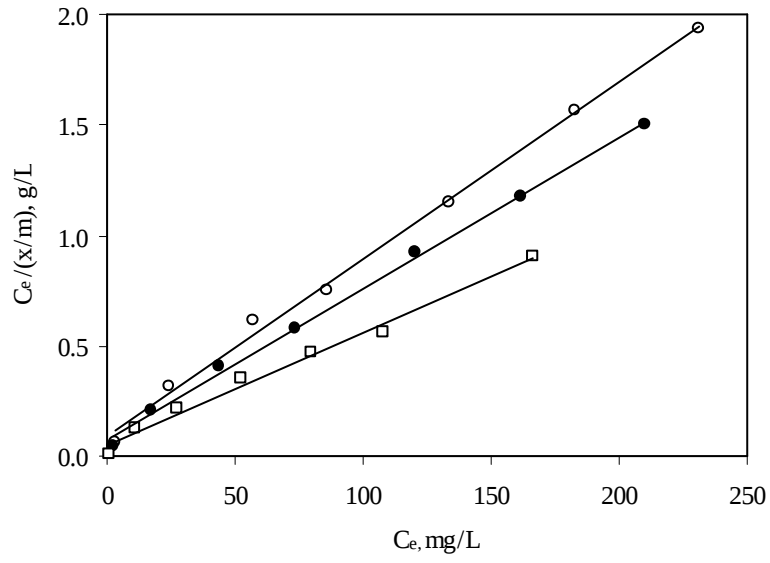
Adsorpsiyon prosesleri genellikle ekzotermik olmakla, buğday kepeği ile RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonla giderilmeye çalışıldığı bu çalışmada, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) her iki boyarmadde için sıcaklıkla artmaktadır. Tablo 6.5 ve Tablo 6.7'den de görüldüğü gibi 20, 40 ve 60 °C'deki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri RM19 için sırasıyla 97.09, 104.17 ve 117.65 mg/g, RS145 için 125, 147.06 ve 196.08 mg/g olarak tespit edilmiştir. q_{max} değerlerinin sıcaklıkla artması her iki boyarmadde için prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon prosesinin denge sabiti olarak kabul edilen Langmuir sabiti K 'nın değerleri de sıcaklıkla artmaktadır. Hem q_{max} 'ın hem de K değerlerinin sıcaklıkla artması dengenin sağa (adsorpsiyon yönüne) kaydığını göstermektedir.



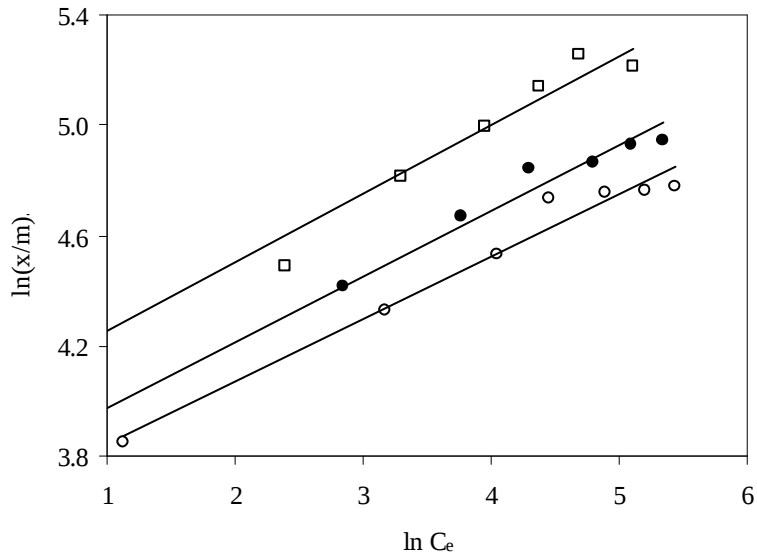
Şekil 6.15 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi (○ 20 °C, ● 40 °C, □ 60 °C; Şartlar: 100 ml 50–350 ppm RM19 boyarmadde çözeltisi, 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği, pH: 1.5, Temas süresi: 24 saat, ÇH: 150 rpm).



Şekil 6.16 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi (○ 20 °C, ● 40 °C, □ 60 °C; Şartlar: 100 ml 50–350 ppm RM19 boyarmadde çözeltisi, 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği, pH: 1.5, Temas süresi: 24 saat, ÇH: 150 rpm).



Şekil 6.17 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi (○ 20 °C, ● 40 °C, □ 60 °C; Şartlar: 100 ml 50-350 ppm RS145 boyarmadde çözeltisi, 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği, pH: 1.5, Temas süresi: 24 saat, ÇH: 150 rpm).



Şekil 6.18 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi (○ 20 °C, ● 40 °C, □ 60 °C; Şartlar: 100 ml 50-350 ppm RS145 boyarmadde çözeltisi, 1 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda buğday kepeği, pH: 1.5, Temas süresi: 24 saat, ÇH: 150 rpm).

Tablo 6.5 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi ve sabitleri.

İzoterm Sıcaklığı, (°C)	Langmuir sabitleri			
	İzoterm denklemi	R ²	q _{max} , (mg/g)	K, (L/mg)
20	$C_e/(x/m)=0.0103C_e+0.0635$	0.9992	97.09	0.162
40	$C_e/(x/m)=0.0096C_e+0.0391$	0.9999	104.17	0.246
60	$C_e/(x/m)=0.0085C_e+0.0216$	0.9956	117.65	0.394

Tablo 6.6 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi ve sabitleri.

İzoterm Sıcaklığı, (°C)	Freundlich sabitleri			
	İzoterm denklemi	R ²	K _f , (mg/g)	n
20	$\ln(x/m)=3.6793+0.1715\ln C_e$	0.8636	39.62	5.83
40	$\ln(x/m)=3.7407+0.1786\ln C_e$	0.8532	42.13	5.60
60	$\ln(x/m)=3.7703+0.2050\ln C_e$	0.8702	43.39	4.88

Tablo 6.7 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi ve sabitleri.

İzoterm Sıcaklığı, (°C)	Langmuir sabitleri			
	İzoterm denklemi	R ²	q _{max} , (mg/g)	K, (L/mg)
20	$C_e/(x/m)=0.0080C_e+0.0935$	0.9968	125.00	0.086
40	$C_e/(x/m)=0.0068C_e+0.0765$	0.9972	147.06	0.089
60	$C_e/(x/m)=0.0051C_e+0.0556$	0.9891	196.08	0.092

Tablo 6.8 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi ve sabitleri.

İzoterm Sıcaklığı, (°C)	Freundlich sabitleri			
	İzoterm denklemi	R ²	K _f , (mg/g)	n
20	$\ln(x/m)=3.6144+0.2273\ln C_e$	0.9721	37.13	4.40
40	$\ln(x/m)=3.7375+0.2375\ln C_e$	0.9843	41.99	4.21
60	$\ln(x/m)=4.0064+0.2481\ln C_e$	0.9802	54.95	4.03

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

Langmuir sabitlerinde olduğu gibi, Freundlich sabitlerinin değerleri de sıcaklıkla artmaktadır. Freundlich sabiti K_f 'nin 20, 40 ve 60 °C'de hesaplanan değerleri sırasıyla RM19 için 39.62, 42.13 ve 43.39, RS145 için 37.13, 41.99 ve 54.95 olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi çalışmanın gerçekleştirildiği bütün sıcaklıklarda her iki boyarmadde için Freundlich sabiti n 'in değeri 4'ten büyüktür. n 'in değerinin $2 < n < 10$ aralığında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir (Erdem vd., 2005; Gülnaz vd., 2006). Erdem vd. (2005), kizelgur toprağı ile reaktif boyarmaddelerinin giderilmesini inceledikleri çalışmalarında bu boyarmaddeler için n değerini 5-5.5 olarak belirlemişlerdir. Malik (2003), ağaç talaşı ve pirinç kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonları Acid Yellow 36 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için kullanmıştır. Bu çalışmada ağaç talaşı ile elde edilen aktif karbon için K_f değeri 41.7 olarak belirlenmiştir.

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

$$R_L = 1/(1 + KC_o) \quad (6.9)$$

Bu eşitlikte K Langmuir sabitini, C_o ise adsorplananın başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir.

- $R_L > 1$ ise proses gerçekleşebilir değil,
- $R_L = 1$ izoterm şekli lineerdir,
- $0 < R_L < 1$ ise proses gerçekleşebilir,
- $R_L = 0$ ise proses tersinmezdir.

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

6.8. Termodinamik Parametreler

Buğday kepeği ile RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunun gerçekleştirildiği bu çalışmada proses entalpisini (ΔH°), serbest enerji değişimini (ΔG°) ve entropi değişimini (ΔS°) hesaplamak için Tablo 6.5 ve Tablo 6.7'de verilen Langmuir izoterm sabiti olan K değerleri kullanılmıştır. Her iki boyarmadde için K değerleri L/mg birimi ile verildiğinden, her boyarmaddenin molekül ağırlığı ile çarpılarak L/mol birimine dönüştürülmüştür (Tablo 6.10 ve Tablo 6.11). Tablo 6.10 ve Tablo 6.11'de verilen K değerlerinin logaritması alınarak matematiksel ifadesi,

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

şeklinde verilen eşitlik gereğince $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.19, Şekil 6.20).

Elde edilen doğruların eğiminden ΔH° değerleri RM19 için 17.98, RS145 için 1.37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Tablo 6.9). Her iki boyarmadde adsorpsiyonu için hesaplanan entalpi değişimi pozitif işaretlidir. Bu durum her iki boyarmadde adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını ifade etmektedir.

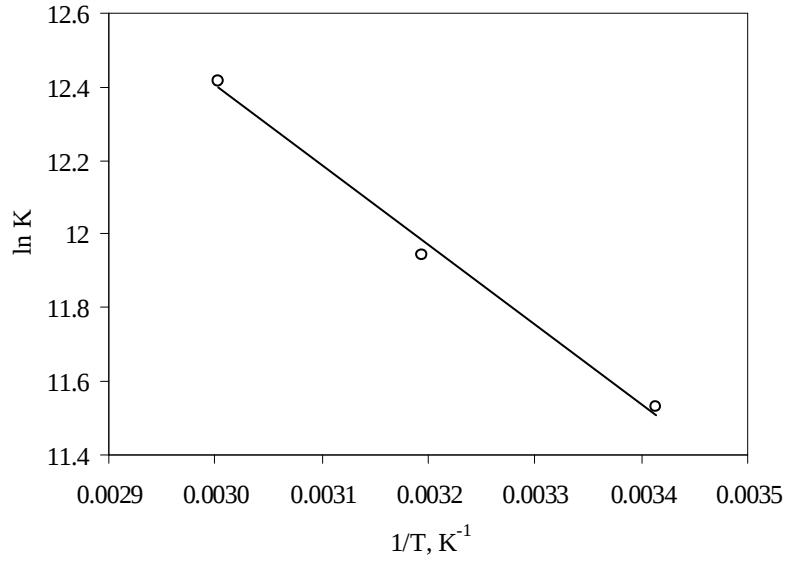
Adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği sıcaklıklar için prosesin serbest enerji değişimi,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6.11)$$

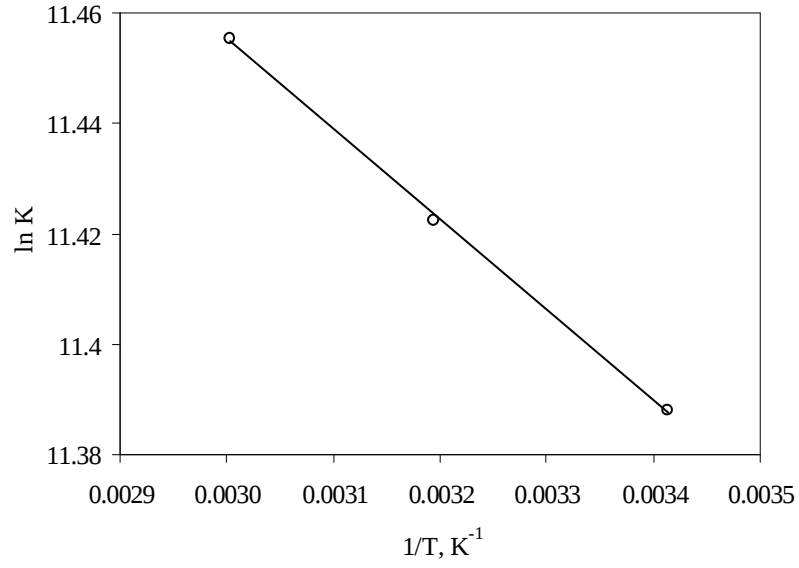
eşitliğinden, entropi değişimi ise,

$$\Delta S^\circ = \frac{(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)}{T} \quad (6.12)$$

eşitliğinden hesaplandı. Bu eşitliklerin kullanılmasıyla elde edilen termodinamik parametreler K sabitleri ile birlikte Tablo 6.10 ve Tablo 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.19 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln K$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 6.20 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln K$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Tablo 6.9 Buğday kepeği ile RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ilişkin entalpi değerleri.

Boyarmadde	Denklem	R^2	ΔH° , (kJ/mol)
RM19	$\ln K = -2162.2(1/T) + 18.890$	0.9949	17.98
RS145	$\ln K = -164.34(1/T) + 11.948$	0.9993	1.37

Tablo 6.10 Buğday kepeği ile RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

Sıcaklık, ($^\circ\text{C}$)	K, (L/mol)	ΔG° , (kJ/mol)	ΔS° , (J/molK)
20	101501.1	-28.08	157.21
40	154131.3	-31.09	156.76
60	246860.7	-34.38	157.23

Tablo 6.11 Buğday kepeği ile RS145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

Sıcaklık, ($^\circ\text{C}$)	K, (L/mol)	ΔG° , (kJ/mol)	ΔS° , (J/molK)
20	88258.4	-27.74	99.36
40	91337.1	-29.72	99.34
60	94415.9	-31.72	99.35

Çalışılan tüm sıcaklıklarda serbest enerji değişiminin (ΔG°) negatif işaretli olduğu görülmektedir. Serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. Diğer taraftan ΔG° 'nin mutlak değerleri sıcaklık ile artmaktadır. ΔG° 'nin mutlak değerlerinin sıcaklıkla artması, prosesin yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden meydana gelebileceğini ve uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir.

Buğday kepeği ile RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ilişkin hesaplanan ΔS° değerleri de Tablo 6.10 ve Tablo 6.11'de verilmiştir. Çalışılan şartlarda entropi değişiminin (ΔS°) işareti pozitifdir ve değeri sıcaklıkla pek değişmemektedir. Entropi terimi, moleküllerin hareketinin serbestliği ve düzensizliğinin bir ölçüsüdür. Karıştırma işlemi, moleküllerin hareketinde büyük ölçüde düzensizliği yaratan koşulları oluşturmaktadır. Mittal (2006) tavuk tüyü ile trifenilmetan bir boyarmaddenin adsorpsiyonunu incelediği çalışmasında,

pozitif entropi değişimini adsorbentin boyarmaddeye olan yüksek affinitesinin (adsorplama eğiliminin) bir sonucu olarak ifade etmiştir.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Buğday kepeği ile sulu çözeltilerden Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Sarı 145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir:

1. Çözelti pH'ının adsorpsiyon verimine etkisinin incelendiği deneylerde, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrenin çözelti pH'ı olduğu tespit edilmiştir. Boyarmaddelerin adsorpsiyonu pH 1.1- 4 aralığında incelenmiştir. Anyonik karakterli RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin buğday kepeği ile adsorpsiyonunda en etkin giderme düşük pH değerlerinde gözlenmiştir. Her iki boyarmadde için optimum pH 1.5 olarak seçilmiştir.

2. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde, her iki boyarmadde için adsorpsiyon veriminin sıcaklığın artırılmasıyla çok fazla olmamakla birlikte arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler I. ve II. derece kinetik modellere uygulanarak her bir boyarmadde için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri hesaplanmıştır. II. derece kinetik modelde elde edilen regresyon katsayıları 1'e oldukça yakın değerlerdir. Aynı zamanda doğru denklemlerinden hesaplanan teorik $q_{e,h}$ değerleri de deneysel q_e değerlerine oldukça yakındır. Bu durum her iki boyarmadde için elde edilen deneysel verilerin II. derece kinetik modele daha çok uyduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon veriminin ve II. derece adsorpsiyon hız sabitinin sıcaklıkla artması, her iki boyarmaddenin buğday kepeğine adsorpsiyonu prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.

3. Boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 50, 75, 100, 125 ve 150 ppm konsantrasyon değerleri seçilmiştir. Her iki boyarmadde için boyarmadde konsantrasyonunun artırılmasıyla adsorplanan boyarmadde yüzdesinin düştüğü, adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarının arttığı belirlenmiştir. 50 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda RM19 ve RS145 boyarmaddeleri için sırasıyla yaklaşık % 98 ve % 99'luk giderim verimlerine ulaşılmıştır.

4. Kullanılan buğday kepeğinin dozunun artırılmasıyla (0.5 g/L- 3g/L) RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorplanma yüzdesinin arttığı belirlenmiştir.

5. Adsorbent boyutunun adsorpsiyon verimine etkisinin incelendiği deneylerde, buğday kepeği tane boyutunun azalmasıyla RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür.

6. İzoterm çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu 50 ile 350 ppm arasında değişen RM19 ve RS145 boyarmadde çözeltileri 1g/L dozunda buğday kepeği ile 20, 40 ve 60 °C sabit sıcaklıkta optimum sürede temas ettirilerek gerçekleştirilmiştir. Her iki boyarmaddeye ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Freundlich izotermine kıyasla Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanan ve Langmuir eşitliğinden hesaplanan q_{max} 'ın değerleri 20, 40 ve 60 °C'de RM19 için sırasıyla 97.09, 104.17 ve 117.65 mg/g, RS145 için 125, 147.06 ve 196.08 mg/g olarak tespit edilmiştir. Hem q_{max} 'ın hem de Langmuir sabiti K 'nın değerinin sıcaklıkla artması dengenin adsorpsiyon yönüne kaydığını göstermektedir. q_{max} ile aynı anlama gelen Freundlich sabiti K_f 'nin değerlerinde de her iki boyarmadde için artma gözlenmiştir. Prosesin entalpi değişimi incelenen sıcaklık aralığında RM19 için 17.98 kJ/mol, RS145 için 1.37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entalpi değişimi her iki boyarmadde için prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. Proses için hesaplanan serbest enerji değişimi her iki boyarmadde için negatif işaretlidir ve buna bağlı olarak entropi değişiminin pozitif işaretli olduğu belirlenmiştir. Serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, buğday kepeğinin sulu çözeltilerden RM19 ve RS145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda kullanılabileceği ifade edilebilir. İzoterm eğrilerinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerine bakıldığında, bu çalışmada kullanılan adsorbentin etkin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca proseste kullanılan adsorbentin herhangi bir aktivasyon işlemine tabi tutulmaksızın elde edilmesi proses maliyeti açısından bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

Öneriler ise aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Tekstil atık suları genellikle birden fazla boyarmadde içerir. Laboratuvar şartlarında gerçekleştirilen bu çalışmanın endüstriyel bir atık su arıtım prosesine dönüştürülmesi amacıyla buğday kepeğinin boyarmadde karışımı içeren ortamlarda adsorpsiyonu kesikli ve sürekli düzende çalışan tepkime kaplarında incelenebilir.

2. Buğday kepeği üzerinde tutulan boyarmadde moleküllerinin geri kazanımı konusu üzerinde durulabilir. Bunun için ortam parametrelerinin desorpsiyon hızına etkileri araştırılabilir.

8. KAYNAKLAR

AGUEDACH, A., BROSILLON, S., MORVAN, J., LHADI, E.K., 2005, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57: 55-62.

AKHTAR, S., KHAN, A.A., HUSAIN, Q., 2005, Partially purified bitter gourd (*Momordica charantia*) peroxidase catalyzed decolorization of textile and other industrially important dyes, *Bioresource Technology*, 96: 1804-1811.

AKKAYA, G., ÖZER, A., 2005, Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Process Biochemistry*, 40: 3559-3568.

AKSU, Z., ISOĞLU, I.A., 2006, Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, B137: 418-430.

AL-DEGS, Y., KHRAISHEH, M.A.M., ALLEN, S.J., AHMAD, M.N.A., 2000, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research*, 34 (3): 927-935.

AL-GHOUTI, M., KHRAISHEH, M.A.M., AHMAD, M.N.M, ALLEN, S., 2005, Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287: 6-13.

ALKAN, M., ÇELİKÇAPA, S., DEMİRBAŞ, Ö., DOĞAN, M., 2005, Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Dyes and Pigments*, 65: 251-259.

ALLEN, S.J., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, P.A., 2003, Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresource Technology*, 88: 143-152.

AL-QODAH, Z., 2000, Adsorption of dyes using shale oil ash, Water Research, 34 (17): 4295-4303.

ARAMI, M., LIMAEE, N.Y., MAHMOODI, N.M., TABRIZI, N.S., 2005, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, Journal of Colloid and Interface Science, 288: 371-376.

ATKINS, P.W., 1998, Physical Chemistry, 6th Edition, Oxford University Press, Tokyo.

AY, Z., 2002, Bentonit üzerine Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.

BASAN, S., İMREN, D., YÜCE, S., 2001, Kimyasal Teknolojiler ve Analizler, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No: 87, Sivas.

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

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

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

BOUBERKA, Z., KHENIFI, A., BENDERDOUCHE, N., DERRICHE, Z., 2006, Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite, Journal of Hazardous Materials, B133: 154-161.

CESTARI, A.R., VIEIRA, E.F.S., DOS SANTOS, A.G.P., MOTA, J.A., DE ALMEIDA, V.P., 2004, Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics, Journal of Colloid and Interface Science, 280: 380-386.

CHIOU, M.S., HO, P.Y., LI, H.Y., 2004, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, Dyes and Pigments, 60: 69-84.

DANESHVAR, N., ASHASSI-SORKHABI, H., TIZPAR, A., 2003, Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Separation and Purification Technology*, 31: 153-162.

ELTEM, R., 2001, Atık Sular ve Arıtım, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No: 172, İzmir.

EL ZAWAHRY, M.M., KAMEL, M.M., 2004, Removal of azo and anthraquinone dyes from aqueous solutions by *Eichhornia Crassipes*, *Water Research*, 38: 2967-2972.

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

GARG, V.K., GUPTA, R., YADAV, A.B., KUMAR, R., 2003, Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresource Technology*, 89: 121-124.

GUPTA, V.K., MITTAL, A., KRISHNAN, L., MITTAL, J., 2006, Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293: 16-26.

GÜLNAZ, O., KAYA, A., DİNÇER, S., 2006, The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, B134: 190-196.

ISA, M.H., LANG, L.S., ASAARI, F.A.H., AZIZ, H.A., RAMLI, N.A., DHAS, J.P.A., 2006, Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash, *Dyes and Pigments*, (In Press).

JESIONOWSKI, T., 2002, Synthesis of organic-inorganic hybrids via adsorption of dye on an aminosilane-functionalised silica surface, *Dyes and Pigments*, 55: 133-141.

JUMASIAH, A., CHUAH, T.G, GIMBON, J., CHOONG, T.S.Y., AZNI, I., 2005, Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies, *Desalination*, 186: 57-64.

KAPDAN, İ.K., TEKOL, M., ŞENGÜL, F., 2003, Decolorization of simulated textile wastewater in an anaerobic-aerobic sequential treatment system, *Process Biochemistry*, 38: 1031-1037.

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

KIM, T.Y., CHO, S.Y., 2005, Adsorption equilibria of reactive dye onto highly polyaminated porous chitosan beads, *Korean J. Chem. Eng.*, 22 (5): 691-696.

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

LEE, Y.H., PAVLOSTATHIS, S.G., 2004, Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions, *Water Research*, 38: 1838-1852.

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

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

MOHAMED, M.M., 2004, Acid dye removal: comparison of surfactant- modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272: 28-34.

NAMASIVAYAM, C., ARASI, D.J.S.E., 1997, Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud, *Chemosphere*, 34 (2): 401-417.

NAMASIVAYAM, C., KAVITHA, D., 2002, Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments*, 54: 47-58.

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

OĞUZ, M., 1986, Fizikokimyasal Arıtım: TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizisi, No: 13, Ankara.

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

ORFAO, J.J.M., SİLVA, A.I.M., PEREIRA, J.C.V., BARATA, S.A., FONSECA, I.M., FARIA, P.C.C., PEREIRA, M.F.R., 2006, Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons- Influence of pH, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296: 480-489.

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

ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., 2005, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Bioresource Technology*, 96: 791-795.

ÖZCAN, A.S., ERDEM, B., ÖZCAN, A., 2005, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA- bentonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 266: 73-81.

ÖZCAN, A., ÖNCÜ, E.M., ÖZCAN, A.S., 2006, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 277: 90-97.

ÖZDEMİR, O., ARMAĞAN, B., TURAN, M., ÇELİK, M.S., 2004, Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals, *Dyes and Pigments*, 62: 49-60.

ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P., 2002, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Research*, 36: 2824-2830.

RUTHVEN, D.M., 1984, Principles of Adsorption and Adsorption Process, John Wiley and Sons, Newyork, 57-68.

SAKKAYAWONG, N., THIRAVETYAN, P., NAKBANPOTE, W., 2005, Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan, Journal of Colloid and Interface Science, 286: 36-42.

SANTHY, K., SELVAPATHY, P., 2006, Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon, Bioresource Technology, 97: 1329-1336.

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

SHREVE, R.N., BRINK, J.A., 1985, Kimyasal Proses Endüstrileri 2, İnkılap Kitapevi, İstanbul, 459-517.

SILVA, J.P., SOUSA, S., RODRIGUES, J., ANTUNES, H., PORTER, J.J., GONÇALVES, I., FERREIRA-DIAS, S., 2004, Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains, Separation and Purification Technology, 40: 309-315.

SIVARAJ, R., NAMASIVAYAM, C., KADIRVELU, K., 2001, Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, Waste Management, 21: 105-110.

TREYBAL, R.E., 1981, Mass Transfer Operation, 3th Edition, McGraw-Hill, Singapore.

UZUN, İ., 2006, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan, Dyes and Pigments, 70: 76-83.

WANG, S., BOYJOO, Y., CHOUEIB, A., ZHU, Z.H., 2005, Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, Water Research, 39: 129-138.

XU, S., WANG, J., WU, R., WANG, J., LI, H., 2006, Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch, Chemical Engineering Journal, 117: 161-167.

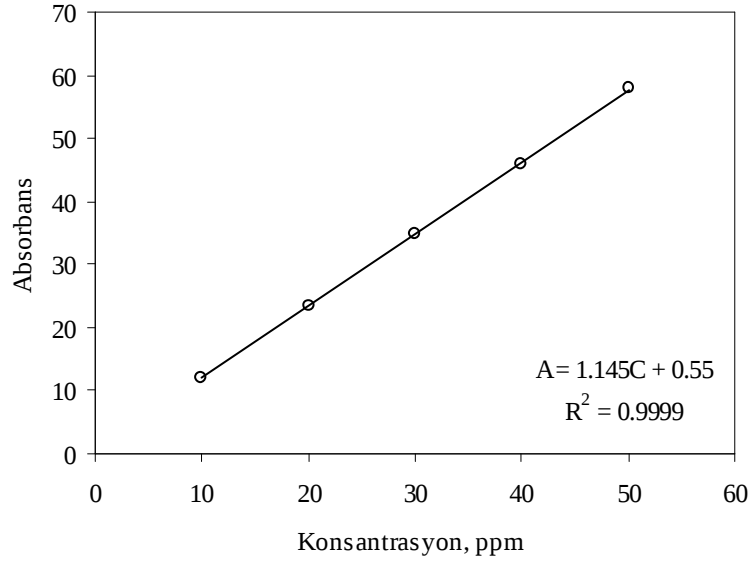
YANG, C.L., MCGARRAHAN, J., 2005, Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization, *Journal of Hazardous Materials*, B127: 40-47.

YU, Y., ZHUANG, Y.Y., WANG, Z.H., QIU, M.Q., 2004, Adsorption of water- soluble dyes onto modified resin, *Chemosphere*, 54: 425-430.

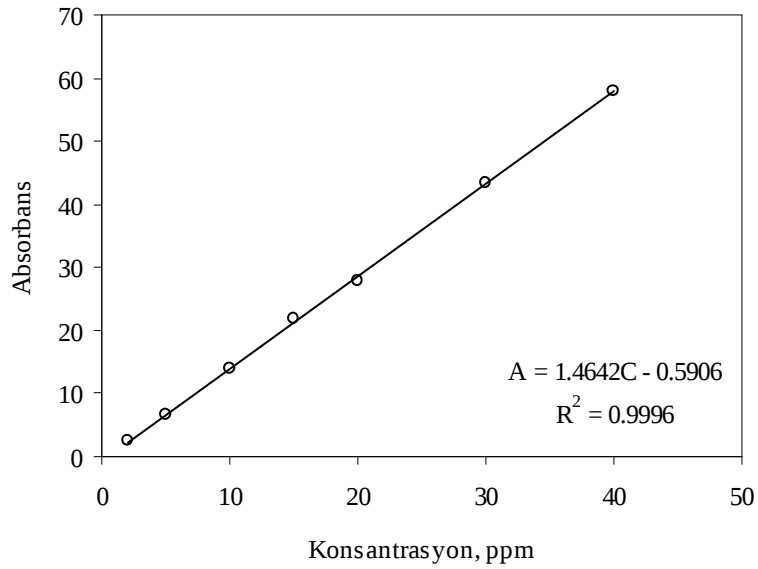
ZAMORA, P.P., KUNZ, A., NAGATA, N., POPPI, R.J., 1998, Spectrophotometric determination of organic dye mixtures by using multivariate calibration, *Talanta*, 47: 77-84.

9. EKLER

EK.1. Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Sarı 145 Boyarmaddelerinin Analizi İçin Kalibrasyon Grafikleri



Şekil E.1.1 Reaktif Mavi 19 boyarmaddesinin analizi için kalibrasyon grafiği.



Şekil E.1.2 Reaktif Sarı 145 boyarmaddesinin analizi için kalibrasyon grafiği.