T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REAKTİF KIRMIZI 195 BOYAR MADDESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN KAPYA BİBER ÇEKİRDEĞİ İLE GİDERİMİNİN YANIT YÜZEY METODU İLE OPTİMİZASYONU

Ebru DİNLER ALTINBAĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Elçin YILMAZ

Mart, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİFEN

BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REAKTİF KIRMIZI 195 BOYAR MADDESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN KAPYA BİBER ÇEKİRDEĞİ İLE GİDERİMİNİN YANIT YÜZEY METODU İLE OPTİMİZASYONU

Ebru DİNLER ALTINBAĞ tarafından hazırlanan tez çalışması 01.03.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Elçin YILMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Elçin YILMAZ, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Belma ÖZBEK, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. İsmail AYDIN, Üye

İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Elçin YILMAZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Reaktif Kırmızı 195 Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerden Kapya Biber Çekirdeği İle Gideriminin Yanıt Yüzey Metodu ile Optimizasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ebru DİNLER ALTINBAĞ

İmza

Aileme

ve

eşime,

TEŞEKKÜR

Öncelikle, tez çalışmam süresince, danışmanlığımı üstlenerek, değerli fikirleri ile beni yönlendiren, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarım boyunca aktarmış olduğu bilgi birikimleri, gerek tez gerek tez dışı konularda göstermiş olduğu yakın ilgi ve alakadan dolayı her zaman desteğini yanımda hissettiğim ve birlikte çalışmaktan onur ve zevk duyduğum çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Elçin YILMAZ'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve hayatım boyunca destekleri ve sevgileri ile her zaman yanımda olan, varlıkları ile bana güven veren canım annem Ayşe DİNLER' e, çok kıymetli babam Ahmet DİNLER' e ve maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan tüm sevdiklerime saygı ve sevgilerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmam süresince desteğini hiçbir zaman esirgemeyen motivasyon kaynağım sevgili meslektaşım , değerli yol arkadaşım ve eşim Mahmut Kerim ALTINBAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ebru DİNLER ALTINBAĞ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ xii

ŞEKİL LİSTESİ xiii

TABLO LİSTESİ xvi

ÖZET xvii

ABSTRACT xix

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti.....1

1.2 Tezin Amacı.....2

1.3 Hipotez.....3

2 BOYAR MADDELER 4

2.1 Boyar Maddeler ve Çevresel Özellikleri.....4

2.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....5

2.2.1 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....5

2.2.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler.....6

2.2.3 Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflanırılmas.....11

2.2.4 Boyar Maddelerin Sağlığa ve Çevreye Olan Etkisi.....13

3 ATIK SULARIN ARITILMASI 14

3.1 Atık Su Arıtma Yöntemleri.....14

3.1.1 Ön ve Birincil Arıtma.....14

3.1.2 İkincil Arıtma.....15

3.1.3 Üçüncül Arıtma.....15

3.2 Boyar Madde İçeren Atık Suları Arıtma Yöntemleri.....16

3.2.1 Fiziksel Arıtma.....16

3.2.2 Kimyasal Arıtma.....17

3.2.3 Biyolojik Arıtma.....18

4 ADSORPSİYON **20**

4.1 Adsorpsiyon Türleri....21
4.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon....22
4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon.... 22
4.1.3 Değişim Adsorpsiyonu 23
4.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler....24
4.2.1 Adsorban Özellikleri.... 24
4.2.2 Adsorbat Özellikleri....24
4.2.3 pH Etkisi.... 25
4.2.4 Sıcaklığın Etkisi.... 25
4.2.5 Başlangıç Madde Konsantrasyonu.... 25
4.2.6 Adsorban Dozajının Etkisi.... 26
4.2.7 Temas Süresinin Etkisi.... 26
4.2.8 Karıştırma Hızının Etkisi.... 27
4.3 Adsorpsiyon İzotermleri.... 27
4.3.1 Langmuir İzoterm Modeli.... 31
4.3.2 Freundlich İzoterm Modeli....33
4.4 Adsorpsiyon Kinetiği....34
4.4.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model....36
4.4.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model....37
4.5 Adsorpsiyon Termodinamiği 38

5 DENEYSEL TASARIM **40**

5.1 Yanıt Yüzey Metodu (YYM).... 41
5.1.1 Merkezi Kompozit Tasarımı (CCD).... 42
5.1.2 Box-Behnken Tasarımı (BBD).... 44
5.2 Regrasyon Analizi.... 45
5.3 Varyans Analizi.... 47

6 KARAKTERİZASYON **48**

6.1 Karakterizasyon Yöntemleri.... 48
6.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).... 48
6.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).... 49

7 LİTERATÜR ÇALIŞMASI **51**

8 MATERYAL VE METOD 57
8.1 Deneyde Kullanılan Materyaller 57
8.1.1 Reaktif Red 195 Boyası… 57
8.1.2 Kapya Biber Çekirdeği… 59
8.2 Deneyde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar 59
8.2.1 Etüv 59
8.2.2 Hassas Terazi… 60
8.2.3 pH Metre 60
8.2.4 Orbital Çalkalayıcı 61
8.2.5 Mikro Santrüfüj 61
8.2.6 UV/VIS Spektrofotometresi… 62
8.2.7 Mini Robot… 62
8.2.8 Mikro Pipet… 63
8.3 Adsorpsion Deney Metodu 63
8.4 Adsorplanan Boyar Madde Miktarı ve Giderim Yüzdesi Hesaplama 64
8.5 Kalibrasyon Eğrisi 65
8.6 Deneysel Tasarım Analizi ve Uygunluk Analizi 66

9 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 67
9.1 Kapya Biber Çekirdeği İle Yapılan Deneysel Çalışmalar 67
9.1.1 Deneysel Tasarım Çalışmaları 67
9.1.2 Modelin Belirlenmesi ve Doğrulanması 77
9.1.3 Box Behnken Modellemesinin 3D Yüzey Grafikleri 81
9.2 Adsorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi 83
9.3 Adsorpsiyon Kinetiklerinin Değerlendirilmesi 85
9.4 Adsorpsiyon Prosesinin Değerlendirilmesi 87

10 SONUÇ VE ÖNERİLER 90

KAYNAKÇA 93

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 104

SİMGE LİSTESİ

K_F	Adsorbanın Adsorpsiyon Kapasitesi Sabiti
C_e	Adsorbat Denge Konsantrasyonu
q	Adsorplanan Boyar Madde Miktarı
K_L	Adsorpsiyon Denge Sabiti
E	Adsorpsiyon Enerjisi
β	Adsorpsiyon Enerjisine Bağlı Sabit
n	Adsorpsiyon Sabiti
C_a	Adsorpsiyon Sonrası Çözeltide Kalan Boyar Madde Konsantrasyonu
E_a	Aktivasyon Enerjisi
$-NH_2$	Amin
pH	Asitlik-Bazlık Ölçüsü
R_L	Ayırma Faktörü
x_i	Bağımsız Parametre
α_e	Başlangıç Adsorpsiyon Hızı
C_i	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu
Cs	Çözünenin doygunluk derişimini
K_d	Dağılma Katsayısı
rpm	Dakikadaki Devir Hızı
Ч	Değeri 0-1 Arasında Olan Üst
q_e	Denge Anındaki Adsorpsiyon Kapasitesi
b_e	Desorpsiyon Sabiti
ΔH°	Entalpi Değişimi
ΔS°	Entropi Değişimi
C	Film Kalınlığı
ΔG°	Gibss Serbest Enerji Değişimi
g	Gram
V	Hacim
e	Hata
-OH	Hidroksil Molekülü

R	İdeal Gaz Sabiti
J	Joule
-COOH	Karboksilik Asit Grubu
K	Kelvin
-Cl	Klor
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
m	Kütle
L	Litre
q_m	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
C_0	Merkezi Nokta Sayısı
μm	Mikrometre
mg	Miligram
mL	Mililitre
ppm	Milyonda Bir
nm	Nanometre
k	Parametre Sayısı
k_{pi}	Partikül İçi Difüzyon Hız Sabiti
ε	Polanyi Potansiyeli
KOH	Potasyum Hidroksit
b_i, b_{ii}	Regresyon Katsayıları (Lineer, İkinci Derece)
b_{ij}	Regrasyon Katsayısı (İkili Etkileşim)
R^2	Regresyon Katsayısı
β_0	Sabit değer
°C	Santigrat Derece
T	Sıcaklık
σ	Standart Sapma
q_t	t Anındaki Adsorpsiyon Kapasitesi

t	Temas Süresi
-SH	Tiyol Grubu
W	Watt
k_1	Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Hız Sabiti
k_2	Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Hız Sabiti
Y	Yanıt Matrisi, Bağımlı Değişken
B	Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten sabit

KISALTMA LİSTESİ

AD	Adsorban Dozajı
ANOVA	Varyans Analizi
BBD	Box-Behnken Tasarımı
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BOD	Biyolojik Oksijen Gereksinimi
CCD	Merkezi Kompozit Tasarımı
D-R	Dubinin-Radushkevich
EDX	Enerji Dağıtıcı X Işını Spektroskopisi
ESM	Eggshell Membrane
FHH	Frenkel-Halsey-Hill
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
MET	Mac Millan-Teller
IR	Kızılötesi Işın
OFAT	One Factor at a Time
PET	Polietilen Tereftalat
R-P	Redlich-Peterson
RR	Reaktif Red
RSM	Yanıt Yüzey Metodolojisi
SB	Switchgrass Biochar
SEM	Taramalı elektron Mikroskobu
TTAB	Tetradesiltrimetil Amonyum Bromür
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür Işık
YYM	Yüzey Yanıt Metodu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Boyar maddenin oluşumu.....4
Şekil 2.2 Reaktif boyaların karakteristik yapısı.....10
Şekil 3.1 Atıksu arıtma şeması.....19
Şekil 4.1 Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi.....21
Şekil 4.2 Adsorpsiyon izotermleri 29
Şekil 5.1 Deneysel tasarım proses girdileri ve çıktıları.....41
Şekil 5.2 Yanıt yüzey metodolojisi deney tasarımı.....42
Şekil 5.3 Üç değişkenli üç seviyeli merkezi kompozit tasarımın kübik şekli.....42
Şekil 5.4 Box behnken tasarımının kübik şekli.....44
Şekil 6.1 Kızılötesi spektroskopisi FTIR genel gösterimi.....49
Şekil 6.2 Taramalı elektron mikroskobu SEM genel gösterimi.....50
Şekil 8.1 Reaktif kırmızı 195’ in molekül yapısı.....57
Şekil 8.2 RR195’ in UV-Vis spektrumu.....58
Şekil 8.3 Öğütülmüş kapya biber çekirdeği.....59
Şekil 8.4 Etüv.....59
Şekil 8.5 Hassas terazi.....60
Şekil 8.6 pH metre.....60
Şekil 8.7 Orbital çalkalayıcı 61
Şekil 8.8 Mikro santrifüj.....61
Şekil 8.9 UV/VIS spektrofotometre.....62
Şekil 8.10 Mini robot.....62
Şekil 8.11 Mikro pipet 64
Şekil 8.12 Orbital çalkalayıcı.....66

Şekil 9.1 Deney 1 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=30°C, pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL).....69

Şekil 9.2 Deney 2 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=30°C,pH = 1, AD = 0,75 g/100mL).....69

Şekil 9.3 Deney 3 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=40°C, pH = 2, AD = 0.25 g/100 mL).....70

Şekil 9.4 Deney 4 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=20°C, pH = 1, AD = 0.25 g/100 mL).....70

Şekil 9.5 Deney 5 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=40°C, pH = 1, AD = 0.5 g/100 mL).....71

Şekil 9.6 Deney 6 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T= 40°C, pH = 2, AD = 0,75 g/100 mL).....71

Şekil 9.7 Deney 7 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T= 20°C, pH = 3, AD = 0.5 g/100 mL).....72

Şekil 9.8 Deney 8 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=30°C, pH = 1, AD = 0.25 g/100 mL).....72

Şekil 9.9 Deney 9 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=30°C, pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL).....73

Şekil 9.10 Deney 10 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=30°C, pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL).....73

Şekil 9.11 Deney 11 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T= 30°C, pH = 3, AD =0.75 g/100 mL).....74

Şekil 9.12 Deney 12 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=20°C, pH = 2, AD = 0.75 g/100 mL).....74

Şekil 9.13 Deney 13 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=30 °C, pH = 3, AD = 0.25 g/100 mL).....75

Şekil 9.14 Deney 14 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T= 30 °C, pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL).....75

Şekil 9.15 Deney 15 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=30 °C, pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL).....76

Şekil 9.16 Deney 16 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=30 °C, pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL).....76

Şekil 9.17 Deney 17 reaktif kırmızı 195 % giderimi (T=20 °C, pH = 2, AD = 0.25 g/100 mL).....77

Şekil 9.18 Reaktif kırmızı 195 adsorpsiyonunun deneysel ve teorik grafiği ... .80

Şekil 9.19 pH ve sıcaklığın % giderim 3D cevap yüzey grafiği 82

Şekil 9.20 Adsorban miktarı ve pH'ın % giderim 3D cevap yüzey grafiği 82

Şekil 9.21 Sıcaklık ve adsorban miktarı % giderim 3D yüzey grafiği..... 83

Şekil 9.22 Reaktif kırmızı 195 kapya biber çekirdeği adsorpsiyonu-Langmuir izotermi..... 84

Şekil 9.23 Reaktif kırmızı 195 kapya biber çekirdeği adsorpsiyonu-Freundlich İzotermi 84

Şekil 9.24 Reaktif kırmızı 195 kapya biber çekirdeği adsorpsiyonu-Yalancı 1. derece kinetik modellemesi.....86

Şekil 9.25 Reaktif kırmızı 195 kapya biber çekirdeği adsorpsiyonu-Yalancı 2. derece kinetik modellemesi.....86

Şekil 9.26 Adsorpsiyon öncesi ve sonrası giderimi.....87

Şekil 9.27 Reaktif kırmızı 195'in giderimi 88

Şekil 9.28 Başlangıç konsantrasyonu ve 60. dakika sonrası giderimi..... 88

Şekil 9.29 Adsorpsiyon öncesi ve sonrası kapya biber çekirdeği tozu.....89

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Boyar madde ve özellikleri.. 7
Tablo 2.2 Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler ve yapıları 12
Tablo 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun farklılıkları 22
Tablo 4.2 Adsorpsiyon izoterm modellerinin sınıflandırılması 30
Tablo 4.3 R_L değerleri için izoterm tipleri 33
Tablo 5.1 3 faktörlü 3 seviyeli Box Behknen tasarımı 45
Tablo 8.1 Reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin özellikleri 58
Tablo 8.2 Reaktif red kırmızı boyar maddesine ait kalibrasyon eğrisi verileri 65
Tablo 9.1 Parametreler ve seviyeler..... 67
Tablo 9.2 Box Behnken metodu ile deneysel tasarım ve boyar madde giderimi 68
Tablo 9.3 Quadratic model varyans analizi 78
Tablo 9.4 Karelerin sıralı model toplamı 79
Tablo 9.5 Uyum istatistikleri 79
Tablo 9.6 Yanıt yüzeyinde üçüncü dereceden modeller için varyans analizi.....80
Tablo 9.7 Adsorpsiyondan elde elde edilen optimum koşullar ve % adsorpsiyonu.81
Tablo 9.8 İzoterm çalışmalarından elde edilen veriler.....85
Tablo 9.9 Kinetik çalışmalarından elde edilen veriler.....87

ÖZET

Reaktif Kırmızı 195 Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerden Kapya Biber Çekirdeği ile Gideriminin Yanıt Yüzey Metodu İle Optimizasyonu

Ebru DİNLER ALTINBAĞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Elçin YILMAZ

Su, tüm canlıların hayat döngüsü için en temel gereksinim kaynağıdır. Bu nedenle su kaynaklarının varlığı ve sürdürülebilirliği en önemli faktördür. Farklı kullanım alanlarından kaynaklı meydana gelen atıklar ortam sularının kirlenmesine sebep olmaktadır. Bu ortamların yeniden kullanılabilir düzeyde olması için bazı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, atık sulardaki boyaların giderilmesinde diğer yöntemlere nispeten tasarımının basitliği, ucuzluğu ve kolaylığı bakımından sık kullanılan ve tercih edilen yöntemdir.

Adsorpsiyon çalışmalarında en önemli etkenlerden birisi ise uygun adsorban maddenin tercih edilmesidir. Bu sebeple adsorbanın, verimliliği yüksek, ekonomik açıdan ucuz ve kolay ulaşılabilir olması gerekmektedir.

Bu çalışmada özellikle gıda atıklarının değerlendirilebilmesi için kullanılan kapya biber çekirdeği Reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi için kullanılmıştır. Bağımsız parametre olarak sıcaklık, pH ve adsorban dozajı gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenerek adsorpsiyon izoterm ve kinetik modelleri değerlendirilmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu her deney için 100 ppm de sabit tutulup farklı sıcaklığı (20°C'de, 30°C'de, 40°C'de), pH'ı (1, 2, 3) ve adsorbanın dozajı (0.25g/100mL, 0.5g/100mL , 0.75g/100mL) değerlerinde 60 dakika temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışma sonucunda optimum proses parametreleri; sıcaklık 20°C, pH = 2 ve adsorban dozajı 0.75 g/100 mL olarak belirlenmiştir. Buna göre elde edilen Raektif kırmızı 195 boyar madde giderimi % 98,39 olarak bulunmuştur.

Ayrıca deneylerden elde edilen veriler ile deneysel tasarım metodu uygulanarak optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda optimum proses şartlarında; yapılacak deneyler ile en uyumlu izoterm model ve en uyumlu kinetik model belirlenmiştir. İncelenen izoterm modelleri arasında en uygun model en yüksek regresyon katsayısı (R^2) ve en düşük standart sapma değeri ile Freundlich İzotermi olmuştur. Adsorpsiyon mekanizmaları için kinetik modelleri değerlendirildiğinde; incelenen kinetik modelleri arasında en uygun model en yüksek regrasyon katsayısı (R^2) en düşük standart sapma değeri ile Yalancı 2. mertebeden kinetik model olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, reaktif kırmızı 195 , kapya biber çekirdeği, atıksu, optimizasyon

ABSTRACT

Optimization Of Reactive Red 195 Dye Removal FromAqueous Solutions Onto Capia Pepper Seeds By Using Response Surface Method

Ebru DİNLER ALTINBAĞ

Department of Chemical Engineering

M.Sc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Elçin YILMAZ

Water is the essential need for the life cycle of all living things. Therefore, the existence and sustainability of water resources is the most important factor. Wastes originating from different usage areas cause pollution of ambient waters. Some physical, chemical and biological methods are applied to make these environments reusable. Among these methods, adsorption is a frequently used and preferred method for the removal of dyes from wastewater in terms of simplicity of design, cheapness and ease compared to other methods.

One of the most important factors in adsorption studies is the choice of suitable adsorbent material economically cheap and easily accessible. In this study, capia pepper seed, which is especially used for the evaluation of food waste, was used for the removal of Reactive Red 195 dye from aqueous solutions. Adsorption isotherm and kinetic models were evaluated by examining the effect of various parameters such as temperature, pH and adsorbent dosage as independent parameters. Initial dyestuff concentration was kept constant at 100 ppm for each experiment and different temperatures (20°C, 30°C, 40°C), pH (1, 2, 3) and dosage of adsorbent (0.25g/100mL, 0.5g/100mL, 0.75g/100 mL) at a contact time of 60 minutes. As a result of this experimental study, the optimum process parameters; temperature was determined as 20°C, pH = 2 and adsorbent dosage was 0.75 g/100 mL. Accordingly, the Reactive Red 195 dyestuff removal obtained was found to be 98.39 %.

In addition, optimization was carried out by applying the experimental design method with the data obtained from the experiments. As a result, in optimum process conditions; With the experiments to be carried out, the most compatible isotherm model and the most compatible kinetic model were determined. Among the examined isotherm models, the most suitable model was the Freundlich Isotherm with the highest regression coefficient (R^2) and the lowest standard deviation value. When the kinetic models for adsorption mechanisms are evaluated; Among the kinetic models examined, the most suitable model was found to be the Pseudo 2^{nd} order kinetic model with the highest regression coefficient (R^2) and the lowest standard deviation value.

Keywords: Adsorption, reactive red 195, capia pepper seed, wastewater, optimization

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Canlıların temel yaşam faaliyetlerini devam ettirebilmesi açısından su, diğer doğal kaynaklara kıyasla en temel gereksinim olması bakımından oldukça büyük önem taşımaktadır. Suyun kullanım alanlarının yaygın olması ve yerine herhangi bir oluşumun ikame edilememesi nedeniyle suyun önemi açıkça vurgulanmaktadır. Ancak artan nüfus, sanayileşme, verimsiz kullanım ve israf sonucu her geçen gün ihtiyaçlara cevap veremeyecek derecede azalmaktadır. Bu yüzden, su; yaşam döngüsü, ekonomik faaliyetler, çevresel etkenler, günümüz ve gelecekteki zamanlar için gereklilik arz eden en önemli kaynaklar bütünüdür.

Günümüzde su kaynaklarının azalmasının yanı sıra çevresel etkenlerden dolayı oluşan su kirliliği, yaşamımız ve geleceğimiz için tehdit oluşturmaktadır. Bu kirlilik, genellikle tarımsal ya da kentsel faaliyetler olacağı gibi endüstriyel kaynaklı kirleticilerin de etkisi oldukça büyüktür [1].

Farklı alanlardaki tekstil atık sularının alıcı su kaynaklarına ulaşan boyar maddeler en büyük risk oluşturan gruplardır. Boyar maddelerin sentetik yapıda olması nedeniyle potansiyel tehlike olmakla beraber, su ile karışması durumunda biyolojik bakımdan parçalanabilirliği güçleşmektedir [2].

Su kirliliğinin önlenebilmesi amacıyla çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanan bu süreçler kapsamında en etkili olan adsorpsiyon yöntemi; işlem ve uygulanabilirliğinin kolay olması, ekonomik açıdan değerlendirildiğinde düşük derişim oranlarında bile verim elde edilebilmesi bakımından günümüzde yaygın olarak kullanılan ve tercih edilen yöntem olmuştur [3]. Aynı zamanda adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbanın kaliteside atık sulardaki boyar maddelerin uzaklaştırılmasında etkili olmaktadır [4].

Bazı adsorban türlerinin ticari olarak temini sağlanabilir. Zeolit, aktif karbon, alümina örnek verilebilir. Fakat bu adsorbanların pahalı olması ve bertarafı söz konusu olduğunda meydana gelebilecek tehlikeler için kullanımları zorlaşmaktadır. Dolayısıyla, maliyeti düşük, yeşil ve çevre dostu doğal adsorbanlar olararak gıda atıklarının değerlendirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, adsorban olarak kapya biber çekirdeği kullanılarak sulu çözeltilerden reaktif kırmızı 195 boyasının atık sulardan giderimi için sıcaklık, pH ve adsorban dozajının etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda elde edilen sonuçlar ışığında yanıt yüzey yöntemlerinden biri olan Box Behnken deneysel tasarımı kullanılarak optimizasyon ile en ideal adsorpsiyonun izoterm ve kinetik modellerini tespit etmek için çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez kapsamının amacı, Reaktif Kırmızı 195 boyasının kapya biber çekirdekleri ile atık sulardan uzaklaştırılması üzerine sıcaklık, pH ve adsorban dozajı parametrelerinin etkisinin incelenmesi, boyar maddenin adsorpsiyon prosesi için optimum koşulun belirlenmesi ve aynı zamanda en ideal adsorpsiyonun izoterm ve kinetik modellerinin elde edilmesidir.

Bu tez çalışması ile elde edilecek sonuçlar; hem kullanılan adsorban hem de incelenecek veriler bakımından literatüre farklı bir bakış açısı kazandırmaktır.

1.3 Hipotez

Bu tez kapsamında, literatürde bulunan diğer çalışmaların dışında, farklı adsorban madde kullanımı ile birlikte yanıt yüzey yöntemi kullanılarak prosese etki edecek faktörlerin optimize edilmesiyle en uygun parametrre etkileşimi belirlenecektir. Adsorpsiyon işlemi için sıcaklık, pH ve adsorban dozajı parametrelerinin etkilerini tespit amacıyla Box Behnken tasarımı kullanılarak 17 farklı deney öngörülmüştür. Adsorpsiyon prosesi için en etkili olan parametreler pH ve adsorban dozajı olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon yönteminin diğer yöntemlere göre; prosesi zararsız, ucuz ve yenilenebilir bir proses olup en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Ayrıca kullanılacak olan adsorbanın doğal atık olması da diğer pahalı adsorbanlara göre oldukça büyük avantaj sağlamaktadır. Bu sebeple doğal atıkların çeşitlendirilmesi kullanımının yaygınlaştırılması da hedeflenmektedir.

2

BOYAR MADDELER

2.1 Boyar Maddeler ve Genel Özellikleri

Bir ürünü istenilen renge boyamak ve o ürünün kalıcı bir renk oluşturması için kullanılan organik yapılı bileşikler boyar madde olarak tanımlanmaktadır [5]. Boya aynı zamanda bir cismin üzerine uygulanan yüzeyi fiziksel ya da kimyasal etkilerden korumasını sağlaması ve o cismin albenisini artırılmasıyla daha kullanışlı bir görünüme sahip olması için kullanılmaktadır. Pigmentlerde boyalar gibi bir ürüne renk veren malzemelerdir [6]. Boya ve pigmentleri birbirinden ayıran en büyük etken çözünürlük farkıdır. Boyalar genellikle renk maddesinin sıvı içinde çözüldüğü ve uygulanan ürün tarafından emilen renklendirici olarak adlandırılırken, pigmentler ise uygulandığı yüzeye bağlanarak boya filmi oluşturan ve sıvı içerisinde askıda kalan ince yapılı ve küçük renklendirici taneciklerden oluşmaktadır [7]. Pigmentlerin genellikle inorganik yapıda olmasına rağmen günümüzde organik yapıdaki pigmentlerede rastlanmaktadır. Boyar maddenin oluşması , moleküle (-OH, -NH2, -Cl) gibi kromofor içeren grupların yapıya (-NH2, - OH ve –SH) gibi oksokrom grupları eklenmesiyle elde edilmektedir. Boyar maddelerin renk vermesi içerisindeki doymamış grupların varlığıdır.



Şekil 2.1 Boyar maddenin oluşumu [8]

Boyar maddeler doğal ve sentetik olarak iki etmenden oluşmaktadır. Sentetik boyar maddelerin çoğunlukla aromatik yapılı ve çift bağ içeren gruplar olarak nitelendirilir. Doğal boyar maddeler genellikle bitkilerin; kök, meyve ve tohum gibi kısımlarından oluşurken hayvanlarda ise deri, kabuk veya salgı bezlerinden oluşan ve bazı kimyasal işlem sonucu elde edilmektedirler [9]. Ancak sentetik boyar maddeler, teknolojinin de gelişmesiyle beraber çok daha fazla renk seçeneklerine sahip olmaları ve maliyet açısından düşük olmasından dolayı doğal boyar maddelerle kıyaslandığında tercih edilebilirliği daha yüksektir [10].

Ülkemizde ve dünyada gelişen teknoloji ile birlikte artan ihtiyaçlar zamanla boyar maddelere olan talebi hızla artırmakta ve kullanım alanlarının çeşitliliğini genişletmektedir. Boyar maddelerin en çok kullanıldığı alanlar; tekstil, kozmetik gıda, ilaç, cam , inşaat, makine, matbaacılık kağıt ve otomativ gibi daha birçok alandafaaliyet göstermektedir [5].

2.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin sahip olduğu nitelikler bakımından sınıflandırılması için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar boyar maddelerin çözünürlüğü, boyama özelliklerive kimyasal yapıları olmak üzere üç farklı kategoride incelenmektedir.

2.2.1 Çözünürlük Durumlarına Göre Sınıflandırma

Çözünme durumlarına bakılarak boyaların sulu ortamda çözünebilen ve sulu ortamda çözünemeyen olacak şekilde iki grupta incelenir.

2.2.1.1 Suda Çözünebilen Boyar Maddeler

Sulu ortamda çözünebilen boyar maddelerin molekül yapıları tuz barındıran gruplar içermektedir. Boya grubunun sentezlenmesi esnasında eğer başlangıçtaki maddelerin sulu ortamda çözünebilen grup molekülülleri yoksa, sonradan boyarmadde molekülüne eklemek koşuluyla çözünme süreci sağlanabilir. Ancak olması gereken yöntem, boyar madde sentezi için başlangıç madde moleküllerinin de iyonik bağlı grupları kapsamasıdır. Bu boyar maddelerin tuz içeren grubun özelliklerine göre üç farklı şekilde incelenebilir.

Bunlar ;

- Su içinde çözünebilen anyonik boyar maddeler
- Su içinde çözünebilen katyonik boyar maddeler
- Zwitter iyonik yapı içeren boyar maddeler

2.2.1.2 Suda Çözünemeyen Boyar Maddeler

Tekstil dahil olmak üzere birçok endüstriyel alanlar ve diğer alanlarda kullanımı olan ve suda çözünemeyen boyar maddeler aşağıda yer almaktadır.

- Geçici çözünürlüğü olan boyalar
- Organik çözücülerde çözünen boyalar
- Substratta çözünen boyalar
- Pigmentler

2.2.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeler ve nitelikleri Tablo 2.1 ile gösterilmektedir.

Tablo 2.1 Boyar maddelerin özellikleri

Boyar maddeler	Özellikleri
Asit Boyar Maddeler	Organikle ile organik olmayan asit çözeltiler için azot içeren lifler veya kumaşlara uygulanmaktadır. Suda çözünebilir ve ucuzdur.
Bazik Boyar Maddeler	Kağıt, yün, ipek, pamuk, akrilik, polyester alanlarında kullanılır.
Direkt Boyar Maddeler	İyonik tuzlar ve elektrolitler içeren ve elektrostatik kuvvetlerle kumaşlara bağlanan boyalardır. Ucuzdur fakat kalıcılığı düşüktür.
Dispers Boyar Maddeler	Suda çözünürlüğü düşüktür. Elyaflar için kullanılır.
Reaktif Boyar Maddeler	Elyaf ve bazende naylonda kullanılırlar. Reaktif boyalar oda sıcaklığı veya yüksek sıcaklıklarda boyama yapılabilir.
Mordant Boyar Maddeler	Boyanın ışığa, suya ve terlemeye karşı dayanıklılığını artıran özelliktir. Genel olarak yün için kullanılır.
Sülfür Boyar Maddeler	Selülozik elyaflarda kullanılır. Mat renkleri üretmek için kullanılırlar. Yüksek haslığa sahiptirler.
Vat Boyar Maddeler	Klor ve ağartıcıya maruz kaldığında mükemmel haslığa ulaşabilir. Suda çözünmezler ama güçlü indirgeyicilerle çözünür hale gelebilir. Pamuk, keten, viskon, yün, naylon ve polyester için kullanılır.

2.2.2.1 Asidik Boyar Maddeler

Genel anlamda asidik boyar maddeler, molekülünde en azından bir adet sülfonik asitli grup ($-SO_3H$) veya karboksilik asitli grup (–COOH) barındıran maddelerdir. Genellikle suda çözünebilir ve amfoterik lifler için afiniteye sahiptirler. Naylon, ipek yün, kağıt, deri, gıda, kozmetik alanlardaki ürünlerin

boyanmasında kullanılırlar. Asidik boyar madde ismini uygulama alanlarının asidik banyolarda gerçekleştirilmesi ve çoğunluğunun organik asitlerin tuzları oluşturmasıdır. Asidik boyalar çeşitli renk alternatiflerine sahiptir ve tercih edilen rengin özelliğine göre iyi bir kalıcılık sağlayabilir [11].

2.2.2.2 Bazik Boyar Maddeler

Boyar madde içeren bazik boyalar, içerdiği çözeltiye renkli katyonlar verdiği için katyonik boyar madde olarak da isimlendirilebilir. Katyonik grup renkli bölgelerde yer alır ve organik bazlar için hidroklorürleri şeklinde olmaktadır. Geniş renk kategorisine sahiptir. Bazik yapıda olduklarından dolayı anyonik olan liflere bağlanabilmektedir. Bu boyar madde, kağıt, modifiye edilmiş naylon, polyesterler ve ilaçlarda kullanılabilir. Işık ve yıkama haslıkları düşük olduğu için kullanımı sınırlı hale gelmiştir [12]. Bazik boyaların yapısında , $-NH_2$ ve $–NR_2$ gruplarını mevcuttur ve bu sebeple sudaki çözünürlükleri kolay değildir. Bu yüzden çözünebilir hale getirmenin en avantajlı yolu, uygun koşullarda etanol veya seyreltik asit kullanmaktır [13].

2.2.2.3 Direkt Boyar Maddeler

Bu boyar maddeler ayrıca pH indikatörleri ve biyolojik renklendirici olarak da kullanılırlar. Direkt boyar madde suda çözünebilir anyonik boyar maddeler olarak tanımlanabilir. Boyama prosesi için nötr bir alkali boya banyosu içinde; sodyum klorür, sodyum sülfat veya sodyum karbonat gibi maddeler eklenerek kaynama noktası seviyesine yakın bir değerde gerçekleştirilebilir [14]. Öncesinde işlem yapmayı gerektirmez. Suya karşı dayanıklılığı azdır. Fakat boyama işlemi sonrası ekstra işlemler ile suyadayanıklılığı artırılabilir. Parlaklıkları düşüktür [15]. Direkt boyar maddelerin ucuz olması ve uygulama prosedürünün basit olması sebebiyle tercih edilen yöntemdir [11]. Pamuk , suni ipek, kağıt, deri gibi malzemelerin boyanmasında kullanılmaktadır.

2.2.2.4 Dispers Boyar Maddeler

Dispers boyalar, suda çözünme özelliği çok düşük olan boyar maddelerdir. Bu yüzden suda çözünmeyen ya da naniyonik boyar madde olarak adlandırılabilir [16]. Dispers boyar madde hidrofobik olan elyaf tarafından difüzyon yöntemi ile emilir. Boyama işlemi boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşmektedir. Genel olarak yüksek basınç ve sıcaklıkta uygulanabilirler. Dispersiyon boyar maddeler genel olarak polyester olan elyafların dışında poliamid ve akrilik elyafın boyanması içinde kullanılmaktadır. Günümüzde reaktif boya ile beraber kullanılan en önemli boya olma özelliği taşımaktadır.

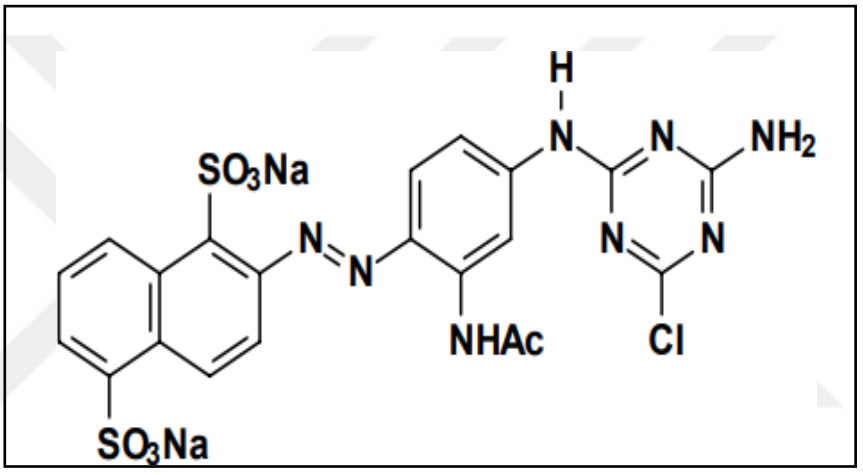
2.2.2.5. Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler genel olarak selüloz yapılı olan elyaf malzemelerinin boyanması ve baskı işlemlerinde kullanılırlar. Günümüzde gelişimi açık olan bu boyar maddeler yün, ipek, poliamid gibi ürünlerin boyanması için de kullanılmaktadırlar. Gerçek yapıdaki kovalent bağ sebebiyle elyaf üzerine sıkı bir şekilde tutunabilirler. Bu sebeple boya sınıfı içerisinde kalıcılığı yüksek boyar madde olarak tanımlanmaktadır. Reaktif olan grup molekül yapının renk içeren kısımlarına bağlanmış olmaktadır. Reaktif boyar maddelerin tamamı için ortak yapı kromoforlar içeren renkli grup olmasının yanında, hem reaktif, hem de molekül için çözünürlük imkanı sağlayan grup olmasıdır. Reaktif boyar maddeler dört aşamadan oluşmaktadır [17]:

- Kromojen veya kromoforik kısım boyanın rengine etki eder.
- Reaktif olan sistem, boyar madde substrat ile tepkimeye girmesini sağlar.
- Köprüleme bölgesi, reaktif yapıyı kromoforik kısıma bağlar.
- Boyaya suda çözünürlük sağlayan kromoforik bağlı çözündürücü yapılar.

Reaktif boyar maddeler, parlak renkte olması ve solmama özellikleriyle tercih edilir.

Reaktif boyama işlemi pahalı bir yöntemdir ve uygulama bakımından aşamalı ve zordur, yoğun miktarlarda tuz gerektirmesi ve çok miktarlarda renkli atık meydana getirebilirler [17]. Bu boyalar, solmazlık özellikleri ve parlak renkli olmaları nedeniyle pamuk, yün, ipek ve naylon kumaşların boyanmasında en yaygın olarak kullanılanlardır [18]. Şekil 2.2'de Reaktif boyar maddelerin molekül yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Reaktif boyar maddelerin molekül yapısı [16]

2.2.2.6 Mordan Boyar Maddeler

Mordan maddesinin boyalara ilavesi bu boyanın su, ışık ve rutubet faktörlerine karşı hassaslığını artırmak için kullanılmaktadır. Mordan boyar maddeler, asit ve baz yapılı fonksiyonel grup içerirler. Yapısında lifli ürün grupları içeren (bitkisel veya hayvansal) durumlarda kararsız bileşik oluşturma ihtimali söz konusudur. Bu nedenle boya maddelerinin bu lifler üzerine tutunabilmesi için mordan maddesinden önce liflere yerleştirilmelidir. Bu olaydan sonra liflerle boyar madde suda çözünme olmayacak biçimde tepkimeye girer. Mordan boyar maddeler genel olarak yün boyamak amacıyla kullanılmaktadır.

2.2.2.7 Sülfür Boyar Madde

Yapılarında sülfür atomu içermesinden dolayı adı sülfür boyalar olarak nitelendirilir. Sülfür boyar maddeler, diğer boyar maddeler arasında küçük bir grup oluştururlar, fakat maliyetinin az olması ve kaliteli yıkama özelliklerinden dolayı sülfür boyaların kullanımı ekonomik açıdan oldukça büyük önem taşır. Işık ve yıkama haslıklarına karşı dayanıklı fakat klor ile etkileşime girdiğinde dayanıklılığı azalır. Temel olarak pamuk ve sentetik ipek alanlarında kullanılması için uygundur. Giyim sektöründe kullanılan kot pantolonların indigo mavileri bu boyanın ürünüdür. Sülfür boyalar piyasada birçok formda bulunabilir. Bunlardan bazıları tozlar, taneler, macunlar, sıvılar gibi farklı şekillerdedir. Buna ek olarak suda çözünür olanları da vardır [15].

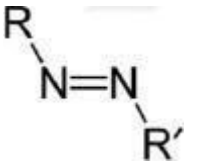
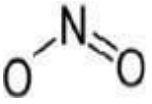
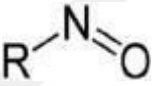
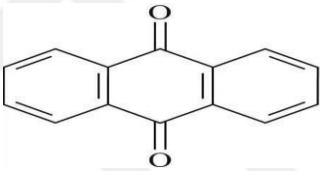
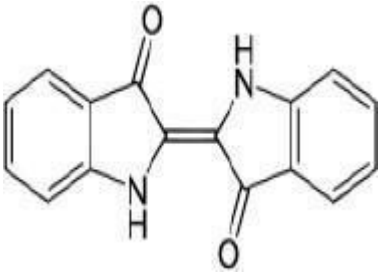
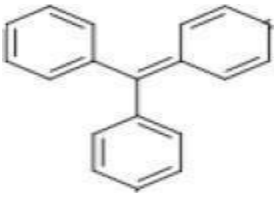
2.2.2.8 Vat Boyar Madde

Vat sözcüğü, kimyasal sınıftaki boyalara uygulanan vat işeminden ileri gelir. Vat boyaların kullanımı eski zamanlardan günümüze kadar uzanmaktadır. Günümüzde kullanılan en eski vat boyalardan biride indigo mavisidir. Vat boyalar kolaylıkla suda çözünemezler fakat sodyum hidrosülfit yardımıyla alkali olarak çözünür olmaktadır. Aynı zamanda , maliyetlerinin yüksek olması ve uygulamanın zorluğu bakımından kullanım alanları kısıtlı olabilmektedir [11]. Bu uygulama aracılığıla ile kumaşa entegre edilebilirler. Piyasada sıvı, toz ve macun olarak bulunurlar [19].

2.2.3 Boyar Maddenin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler sınıflandırılırken molekül genel yapısı dikkate alınmasının yanı sıra, molekül malzemenin rengini ve kromojen özelliğindeki içeriği de değerlendirilebilir. Tablo 2.2'de boyar maddelerin sentez biçimi ve uygulanabilirliği değerlendirildiğinde kimyasal türde yapılacak bir sınıflandırma verilmiştir.

Tablo 2.2 Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler ve yapıları [9].

Boyar Madde	Kromofor Yapısı
Azo	
Nitro	
Nitroso	
Antrokinon	
İndigo	
Triarilmetan	

2.2.4 Boyar Maddelerin Sağlık ve Çevreye Olan Etkisi

Boyar maddeler genellikle yapılarında bazı aromatik kökenli gruplar barındırır. Bununla beraber, aromatik grup içeren boyaların kanserojen özellikleri içermesi incelendiğinde boyar maddelerin insan sağlığı ve çevreyi ne kadar olumsuz etkileyebilecekleri daha net anlaşılmaktadır [20]. Yapılan bazı araştırmalara göre boya ve benzer kimyasal maddelerin deri, sindirim ve solunum yoluyla uzun süreli maruz kalması kronik rahatsızlılara ve akabinde kansere kadar yol açabiliyor. Boyar maddelerle olan temasta dikkatli olunmalıdır. Buradaki en önemli faktör kullanılan boyar madde veya diğer kimyasal malzemelerin bertarafıdır. Rastgele atıkların bırakılması hem canlılara hem de çevreye olan tehdidi artırmaktadır. Ayrıca boyar madde içeren endüstriyel ve evsel atık sular doğrudan çevreye verildiğinde, bazı yeraltı ve yer üstü sularının kirlenmesine sebep olduğundan , aynı zamanda güneş ışınlarının suyun içerisine girmesine de engel olmaktadır. Bunun sonuucunda fotosentezin azalmasıyla oksijen miktarınında düşmesine sebep olacaktır. Su içeriğindeki toksik maddelerin artış göstermesi su da yaşayan canlılara zarar vermektedir [21].

Tüm bu problemler arıtma prosesi olmadan, atık suyun oluşturduğu kirlilik denize ve göllere akarak suyun tahrip edilmesine yol açacağından dolayı bazı kurumlardan ve tüketicilerden çevre dost olan ve tekstil sektörü için atık suların deşarjını engelleyen politikaların uygulanmasıdır. Tekstil atık sularının arıtılması yönetiminin geliştirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmıştır [22].

3

ATIK SULARIN ARITILMASI

3.1 Atık Su Arıtma Yöntemleri

Atık suyun arıtma yöntemler; ön, birincil , ikincil ve üçüncül arıtma olarak sınıflandırılmaktadır.

3.1.1. Ön ve Birincil Arıtma

Ön arıtmada işleminde atık suda bulunan iri malzemeler, tekstil atıkları, plastik, kağıt ve metal gibi ürünlerin kabaca ayrılması süreçlerini içeren basamaktır. Bu aşamada ürünler herhangi bir sebepten dolayı uzaklaştırılamadığında, sonraki basamaklara geçişte çamur arıtma ekipmanına, vanalara, pompalara ve boruların zarar görmesi nedeniyle arıtma işlemlerinde bazı problemlere yol açabilirler. Dolayısıyla ön arıtmada amaç, tesis ekipmanlarında tıkanma ya da sıkışıklığa neden olabilecek ürünlerin geçisini engelleyerek ekipmanları korumaktır. Ön arıtma ve birincil arıtma bazı durumlarda ortak değerlendirilebilir. Birincil arıtma, ön arıtmanın yanısıra atık sulardaki askıda kalan küçük katı atıkları bazı cihazlar veya yerçekiminin etkisi ile azaltması için uygulanmaktadır.

Askıda kalan çökebilir atıkları gidermek için elekler veya ince delikli ızgaralarda kullanılmaktadır [23]. Bu basamakta yaklaşık % 60’ a yakın askıda kalan katı maddeler uzaklaştırılabilmekte ve arıtma sonunda bulunan tanklarda birikmektedir [24].

3.1.2. İkincil Arıtma

Ön ve birincil arıtmadan ayrılan atık su, ikincil arıtma basamağına geçiş yapmaktadır. İlk aşama fiziksel arıtma olarakta adlandırılabilir. İkincil arıtma prosesinde, başlangıçtaki arıtma adımına göre organik bileşenler ve askıda katı maddelerin çoğunluğunu giderebilmek amacıyla biyolojik olarak bozunabilmesi için (aktif çamur ve stabilizasyon havuzları) gibi mikroorganizmalara gereklilik vardır. Bu tip mikroorganizmalar atık sudaki kirleticilerin daha kolay parçalanarak uzaklaştırılmasında etkisi oldukça önemlidir. Bu aşamada meydana gelen mikrobiyal yıkımlarda BOD' nin %90' a kadar uzaklaştırılmasını sağlamaktadır [25].

İkincil arıtma, biyolojik etmenlerin kullanılması dışında, ön ve birincil arıtma prosesi ile benzerlik göstermektedir [26-27].

3.1.3 Üçüncül Arıtma

Üçüncül arıtma prosesi; askıdaki katı malzemeleri ve diğer patojenik içerikli mikroorganizmaların uzaklaştırlmasıdır. ileri seviye arıtma yöntemleri kullanarak atık suda bulunan ve oksijen içeren malzemelerin stabilizasyonunu sağlayarak ikincil biyolojik arıtmanın devamı olarak uygulanmaktadır. İkincil arıtmada giderilemeyen koku, renk, azot, fosfor, ağır metal ve diğer kirleticileri uzaklaştırmak için önemlidir. Bu durum daha iyi kalitede atık suyun geri dönüşüm kapasitesini artırmaktadır [28]. Üçüncül arıtma için adsorpsiyon, flokülasyon, filtrasyon, iyon değiştirmeve ters ozmoz ve membranlar gibi fiziksel veya kimyasal ayırma yöntemleri kullanılabilmektedir.

3.2 Boyar Madde İçeren Atık Suları Arıtma Yöntemleri

Boyar madde içeren atık su arıtımı prosesleri için sularda kirliliğe neden olan ve istenmeyen kontamine atıkları uzaklaştırmak için gerçekleştirilen yöntemleri kapsamaktadır. Atık su arıtımının amacı, atık suyun deşarj edildiği alanlarda insan sağlığına ve ekolojik dengeye etki edebilecek olumsuzlukların zararsız seviyeye indirilmesidir. Bazı boyar maddelerin su ortamlarında birikmesi toksik ve kanserojen içeren ürün gruplarının meydana gelme olasılığını artırmaktadır. Bu anlamda boyar madde barındıran atık sular için renk giderimi işlemleri ekolojik değer olarak önem arz etmektedir. Fakat boyar maddelerin giderilmesi içerdikleri malzemenin kimyasal yapısı ve kökenlerine göre farklılık göstermesi bakımından zor olmaktadır [29]. Bu sebeple farklı boyar madde giderme yöntemleri tercih edilmektedir. Bunlar fiziksel arıtma, kimyasal arıtma ve biyolojik arıtma olmak üzere üç farklı kategoride incelenmektedir. [30].

3.2.1 Fiziksel Arıtma

Fiziksel arıtma genel olarak, atıkların yapısal formunu kimyasal değişiklik yapmadan atığı fiziksel olarak ayrılmasıdır. Bu yöntemle askıda kalan malzemelerin ızgara, elek, kum tutucu , çöktürme ve yüzdürme havuzları gibi basamaklardan geçerek kabaca ayrılması için kullanılan fiziksel metotlardır [31]. Fiziksel arıtma yöntemleri kirlilik oluşturan atıkların sulardan uzaklaştırılması amacıyla adsorpsiyon, membran filtrasyonu, nano filtrasyon, ters ozmoz gibi yöntemleri kapsamaktadır. Membran filtrasyonunun dezavantajı, membranın filtresinin sınırlı kullanım ömrünün olmasıdır. Bu sebeple membran kirlilik içerdiğinde yeni bir arıtma gerçekleştirilmeden önce mutlaka periyodik bakımları yaptırılmalıdır. Dolayısıyla membran filtrasyonu maliyeti bakımından göz önüne alındığında adsorpsiyon yöntemine göre ikinci planda değerlendirilmektedir.

Adsorpsiyon yöntemi diğerlerine göre tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan en etkili, ucuz, ön işlem gerektirmeyen ve yüksek verim elde edilen çevre dostu yöntemdir. Bir diğer önemi ise, tasarımının basit olması, kullanımın kolaylığı ve bazı toksik kirleticiler için duyarlılık bakımından atık suların arıtılması sebebiyle başka yöntemlere kıyasla daha da avantajlı olmaktadır. Dolayısıyla, adsorpsiyon prosesi sonrasında zararı olan madde yapılarının varlığı gözlenememektedir. [32]. Fiziksel arıtma prosesleri genel olarak; ince ve kaba ızgaralardan geçirme, debinin dengelenmesi, kumun giderilmesi, çöktürme, hızlandırılan yerçekimli ayrım, flotasyon, oksijen transferleri, uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması işlemlerini içermektedir.

3.2.2 Kimyasal Arıtma

Kimyasal olarak arıtma prosesi, suda çözünen veya kolloidal yapıda bulunan ve kirlilik oluşturabilen atıkların kimyasal işlemler aracılığıyla çökmesini sağlayan arıtma üniteleri olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal arıtma prosesinde, atık sulların içerisine uygun nitelikte koagülant ve polieletrolit gibi pH grupları eklenerek, çöktürme işlemi sağlanarak çamur formunda sulardan uzaklaştırılmaktadır. Kimyasal çöktürme ayrıca suyun sertliğinin giderilmesinde de etkili olmaktadır. Kimyasal arıtma prosesi genel olarak nötralizasyon, flokülasyon ve koagülasyon olarak uygulanmaktadır. Nötralizasyon ile arıtmada atık sularda pH'ı ayarlayabilmek için asit veya bazın ilave edilmesi işlemidir. Koagülasyon ise koagülant yapıdaki maddelerin pH'ı uygun atık suya eklenmesiyle bu atık su içerisindeki askıdaki katı madde ve kolloid yapılı maddelerle birleştiğinde flok oluşturma işlemine denir. Flokülasyon yani yumuşaklaştırma ise, atık su uygun bir hız ile karıştırılıdığında kaogülasyon prosesi ile oluşan hacimce küçük tanelerin birbiri ile birleşerek kolayca çökmesiyle flokların oluşturulması olarak tanımlanmaktadır [33]. Kimyasal arıtmanın dezavantajı ise kullanılan bazı kimyasalların maliyetli olması ve boyar maddeler giderilse bile yoğun bir çamur oluşturduğundan dolayı oluşan birikimin bertarafının sağlanması gereklidir [34].

3.2.3 Biyolojik Arıtma

Atık su içinde çözünebilen durumda bulunan organik maddelerin bakteri faaliyetleriyle ayrıştırılmasıyla uzaklaştırılması yöntemi biyolojik arıtma olarak adlandırılır. Bakteriler, mayalar, algler ve mantarlar gibi mikroorganizma araçları ile suda kirlilik içeren yapıların parçalanabilmesi mümkün olmaktadır [35]. Bu nedenle ayrıştırılabilen organik maddelerin birçoğu biyokütle ve enerjiye dönüştürülebilmektedir. Atık sularda bakterilerin arıtma işlemini sağlayabilmesi için pH, sıcaklık, toksik maddeler, çözünmüş oksijen gibi bazı değişkenlerin varlığı gerekli olmaktadır. Biyolojik arıtıma prosesi, fiziksel arıtma ve kimyasal arıtma yöntemlerinin maliyetinin yüksek olması ve her türlü boyaların giderilebilmesi için kullanılamaması yani kısıtlı olması bakımından diğer yöntemlere kıyasla tercih edilmektedir. Günümüzde yapılan araştırmalarda bazı mikroorganizma türleri boyar madde ihtiva eden atık suların gideriminde kullanabilirliği üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Biyolojik arıtma ayrıca fiziksel ve kimyasal proseslere kıyasla meydana gelen çamur miktarının azlığı, maliyetinin düşük olması, işlem süresinin kısa olması ve sonrasında zararlı olabilecek ürünlerin oluşmaması bakımından oldukça avantaj sağlamaktadır [36]. Bu yöntemin dezavantajı ise sudaki ağır metal giderimin düşük olması düşük biyobozunabilirliği ve uygulanması için geniş bir arazi alanı gerektirmesidir. Biyolojik olarak arıtma prosesleri ortamda oksijen olup olmamasına göre aerobikve anaerobik olarak aynı zamanda mikroorganizmalar için askıda ve sabit film durumuna göre sınıflandırılabilmektedir.

Biyolojik arıtma proseslerinde en yaygın kullanılan yöntemler;

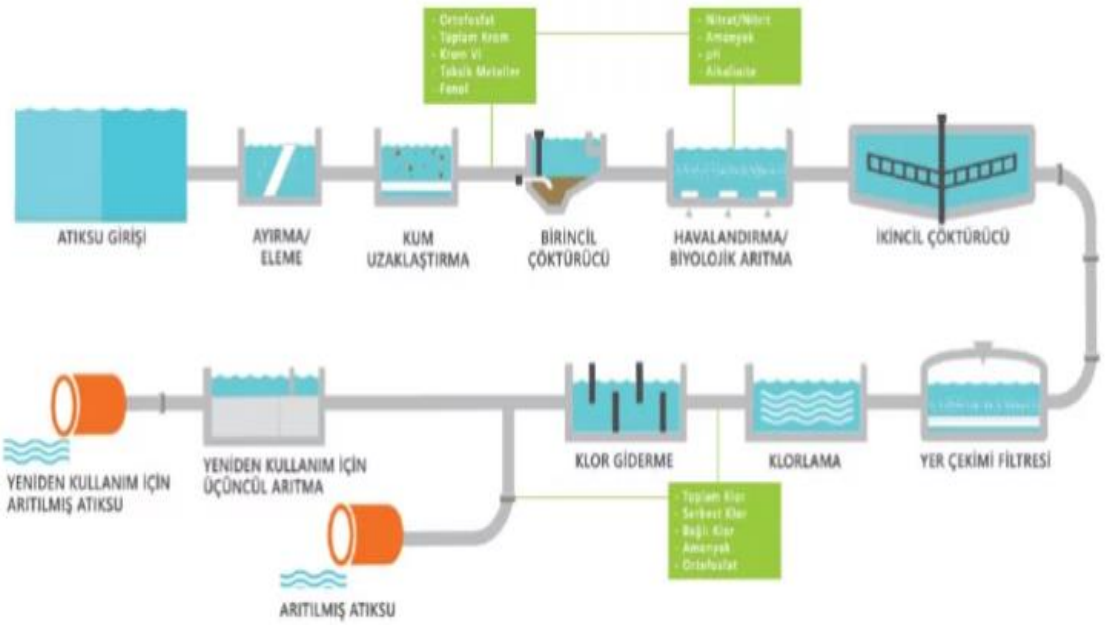
- Aktif çamur işlemleri,
- havalandırmalı lagünler,
- sürekli karıştırmalı tank reaktörü,
- akışkan yataklı sistemler ve
- stabilizasyon havuzları olabilmektedir [37].

Aktif Çamur prosesi; havalandırma, çöktürme, dezenfeksiyon ve dengeleme, yöntemlerinden oluşmaktadır. Aktif çamur sisteminin amacı, organik maddelerin parçalanmasından sorumlu bakterilerle ilişkilidir.

Havalandırmalı Lagünler, doğal alanlar için havalandırma işlemi gerçekleştirilmektedir. İhtiyaç duyulan oksijen, difüzör veya yüzeysel havalandırıcılar araçlarıyla sağlanmaktadır.

Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktörü atık sularda kullanılan ve sürekli karıştırma gerektiren anaerobik arıtılmasını sağlayan tank reaktörleridir.

Akışkan yataklı sistemler, kum taşıyıcı malzemeler aracılığıyla yukarı akışlı reaktör doldurulmakta ve bu kum taneleri üzerinde biyofilm oluşturulmasıyla gerçekleşen yöntemdir [33].



Şekil 3.1 Atık su arıtma şeması [21].

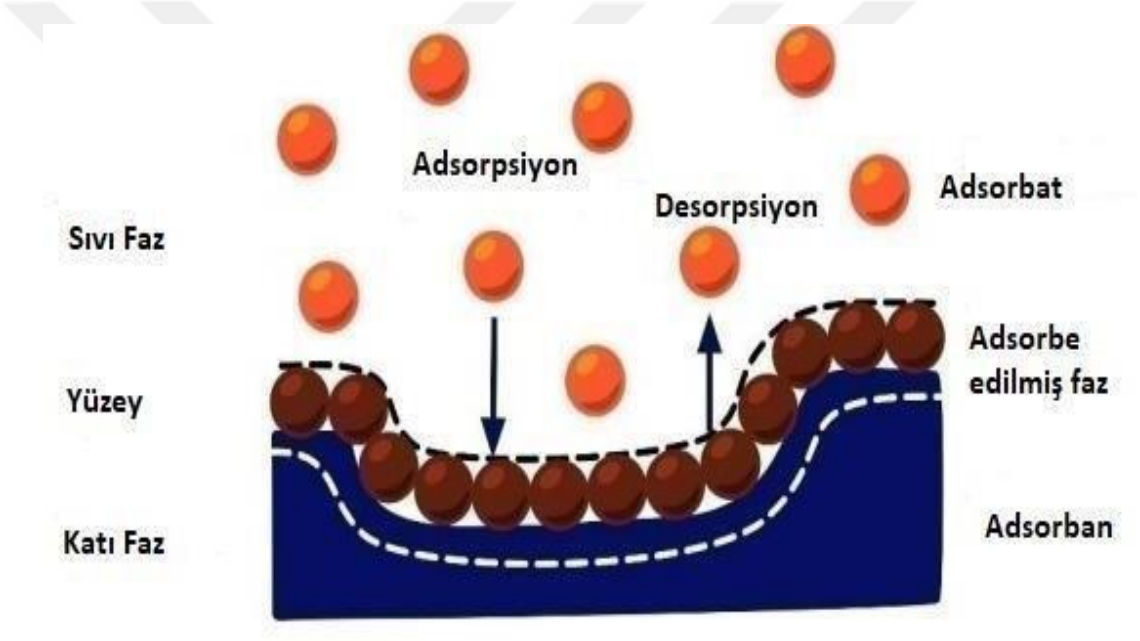
4
ADSORPSİYON

Bir maddenin bulunduğu katı bir yüzeye fiziksel veya kimyasal etkileşimlerle tutunmasına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon işlemi aslında kütle transferiyle ilişkilendirilebilir. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği katı malzemeye adsorban, bu yüzeye adsorban tarafından tutunmaya çalışan malzemeye ise adsorbat denir. Katı yüzeye tutunan bu maddelerin ayrılmasına olayına da desorpsiyon adı verilir [38]. Desorpsiyon, sulu fazın niteliklerini değiştirerek, örneğin bazı paramertereler için sıcaklık, konsantrasyon, pH, vb., adsorbe edilen partiküller sıvı faza geri taşınarak adsorpsiyon işleminin tersi olarak da gerçekleşebilir.

Adsorpsiyon işlemi teorik olarak, çözünen moleküllerin difüzyonu vasıtasıyla gözenek yapısında olan katı bir adsorbana aktarılarak gerçekleşen ve adsorban maddenin geniş iç yüzeye sahip yüzey işlemi olarak tanımlanmaktadır [39-40]. Adsorpsiyon yöntemi atık suların arıtılması teknolojisinde çeşitli çözünen türleri için oldukça verimli bir uzaklaştırma işlemidir [41]. Adsorpsiyonun verimli bir şekilde gerçekleşmesi için bir yüzey alanı önemli bir performans parametresidir [42]. Bunun sonucunda geniş yüzey alanına, uygun gözenek hacmine ve şekline, fonksiyonel bazı gruplara ve elektrostatik yüke sahip olan adsorbanlar, sulu ortamlardan kirleticileri uzaklaştırabilir [43-44]. Adsorbanın özellikleri adsorbanınhazırlığı esnasında ki optimum şartlara bağlıdır [45].

Adsorban ile adsorbat yüzeyleri arasında derişim, basınç ve elektrostatik yükler gibi parametrelerin farklı olmasından ileri gelmektedir. Adsorpsiyon sürecinin mümkün mertebe de hızlı gerçekleşmesi durumunda adsorpsiyonun hız seviyesi adsorban maddenin doygunluk sınırına ulaşma anı ile paralellilk göstermektedir [46].

Adsorpsiyon prosesinin uygulanmasındaki avantaj, maliyetin düşük olması ve yüksek verim sağlaması gibi sebeplerden ötürü suların arıtılması alanında tercih edilmesine olanak sağlamıştır. Kullanılacak adsorbanların çeşitliliğine bağlı olarak pahalı olmaması ve genel olarak ön işlem gerektirmemesi de avantajları arasında yer almaktadır. [43].



Şekil 4.1 Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi [44]

4.1 Adsorpsiyonun Çeşitleri

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik (değişim) olmak üzere üçe ayrılmaktadır. [47]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun temel farklılıkları Tablo 4.1'de belirtilmiştir.

Tablo 4.1 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun farklılıkları.

FİZİKSEL ADSORPSİYON	KİMYASAL ADSORPSİYON
Adsorpsiyonun ısıları düşük sıcaklıkta	Adsorpsiyonun ısıları yüksek sıcaklıkta
Van der Walls Kuvvetleri etkili	İyonik ve Kovalant bağ etkili
Tersinirdir	Tersinmezdir
Gazın sıvılaşması durumu ile ilgilidir.	Gazın sıvılaştırılmasıyla ilgili değildir.
Çok moleküllü katmanlar oluşturur.	Monomoleküler katmanlar oluşturur.
Herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmez.	Aktivasyon enerjisi gerektirir.
Seçici değildir	Yüksek derece seçicilik gösterir

4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Zayıf kuvvetler sayesinde (Van der Walls) ,emilen malzemenin yüzeyde tutulması olayına "fiziksel adsorpsiyon" veya "fizyosorpsiyon" denir [48]. Adsorban ile adsorbat maddenin arasında gerçekleşen moleküler etkileşim, absorbent maddenin kendi yapısındaki molekülleri arasındaki etkiden büyük olduğu durumlarda gerçekleşmektedir [49]. Bu süreç geri dönüşümlüdür. Böylece adsorplanan malzeme proses koşulları değiştirilerek yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik reaksiyon olmakla beraber iki yönlü olduğundan tersinir olarak gerçekleşir [50]. Reaksiyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi neticesinde endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin avantajı ise tamamlandıktan sonra istenirse adsorban kolaylıkla desorbe edilerek geri kazanımı imkanı mevcuttur.

4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal bağ ile meydana gelen diğer adsorpsiyon tipi ise kimyasal adsorpsiyondur. Adsorplanmış olan molekül ve adsorban maddenin yüzeydeki molekülleri aralığında süregelen kimyasal reaksiyon aracılığıyla moleküllerin adsorbe olması durumunda, adsorban maddenin yüzeyi üzerinde kimyasal bağ ile tutunmayı sağlar. Bu gerçekleşen sürece "kimyasal adsorpsiyon" diğer adıyla "kemisorpsiyon" olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal bağın esnek yapıda olmasına göre değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla, bu yöntem ile oluşan bağ, fiziksel adsorpsiyonda olan bağlara kıyasla daha kuvvetli olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyondan farkı, güçlü bi bağ oluşturduğu için geri döndürülemez [48]. Bu sebeple kullanılan adsorban ya da adsorbatın geri kazanımı mümkün değildir. Bununla beraber hız bakımından kıyaslandığında ise tepkimenin gerçekleşmesi sadece belli bir sıcaklıktaki hız ile ilerleyebilmesi nedeniyle fiziksel adsorpsiyonun hızı kimyasal adsorpsiyona göre daha hızlı olmaktadır [49]. Bir diğer farklılık ise genel olarak sıcaklığın artması ile fiziksel adsorpsiyon azalırken, kimyasal adsorpsiyon için reaksiyonun endotermik veya ekzotermik olması durumuna göre ssıcaklığın azalması ya da artması değişkenlik göstermektedir.

4.1.3. Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonunun bilinen diğer adı da iyonik adsorpsiyonudur. Değişim adsorpsiyonun temel prensibi elektrostatik çekim etkisi ile iyonların adsorban yüzeyinin yüklü olduğu alanlara bağlanmasıyla gerçekleşmektedir. Bu aşama için önemli olan, adsorban moleküllerinin gözenek yapısı ve iyonik yükü etkili olurken, adsorbat molekülleri için sadece iyonik yükü olmaktadır [50]. Adsorbanın, iyonları arasındaki zıt yüklerin daha yüksek oranlarda olması ve iyon çapının daha küçük boyutlarda olması daha iyi koşullarda adsorbe edilmesini sağlamaktadır. Ortamda bulunan iyonların eşit yüke sahip durumunda, yüzey alanı tarafından daha küçük iyonik çapa sahip moleküller tercih edilmektedir [51].

4.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca parametreler arasında çözeltinin başlangıçtaki pH değeri ve temas süresi ile adsorban ve adsorbat arasındaki temel faktörler, kullanılacak adsorban malzemenin kimyasal yapısı, sıcaklığı, adsorbanın dozajı ve adsorbatın başlangıç konsantrasyonu gibi önemli faktörler gösterilebilir [52].

4.2.1. Adsorban Özelliklerinin Etkisi

Adsorbanın sahip olduğu özellikler adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerinden biridir. Bunun sebebi ise adsorbanın gözenek yapısı ve yüzey alanınından ileri gelmektedir. Adsorbanın yüzey alanının artmasıyla adsorpsiyon hızının da artış göstermesiyle doğrudan ilgilidir. Ayrıca adsorban maddenin gözenek yapısının artması da yüzey alanını artıracağında dolayı adsorpsiyon hızına etksisi yüksektir. Bir diğer etken ise adsorban taneciğinin boyutudur. Genel olarak tanecik boyutundaki küçülme adsorpsiyon kapasitesini artıran olaydır [53]. Bununla beraber adsorban maddenin molekülünün kimyasal yapısı da adsorplama verimini etkileyen faktörlerden birisidir [54].

4.2.2. Adsorbat Özelliklerinin Etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen özelliklerden biri de adsorbatın özellikleri yer almaktadır. Çünkü adsorbatın çözünürlük durumu adsorpsiyonn dengeye ulaşmasında etkili olmaktadır. Adsorpsiyon ortamında malzemenin çözünürlük durumu ile maddenin adsorpsiyon süreci aralarında doğrusal olmayan ilişki vardır. Adsorpsiyonun temelinde çözücü ile adsorbat maddesinin arasında yer alan bağların kopması ile alakalıdır. Bu sebeple, çözünürlüğün yüksek oranda gerçekleşirse, adsorbatla çözelti aralarındaki yapı bir hayli daha güçleşir böylece, adsorpsiyonun miktarında azalma olmaktadır. Ayrıca adsorbat molekülünün boyutu da adsorpsiyon etkileyen faktörler arasındadır [54]. Adsorban gözeneklerinden daha büyük bir yapıya sahip olması durumunda adsorbat molekülleri gözeneklerin tıkanmasına neden olabilir. Bu durum gözeneklerdeki aktif olan merkezlerin çalışmamasına ve adsorpsiyon hızının azalma neden olur [55].

4.2.3 pH Etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biri de, asitlik, bazlık ve nötrlük durumlarda farklı iki sıvının fazlarının birbiri ile temasta olmasıdır. Çözünmüş olan maddenin pH durumu, iyon yükü ve iyonlaşabilme derecesini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple adsorbanın yüzeyindeki elektriksel çekimin değişmesine neden olur [56]. Her iyonun, adsorbe edildiği bir pH değeri mevcuttur. Katyonik metal iyonlarının adsorpsiyonu sadece belirli pH aralığında olurken, anyonik iyonlariçin bu durum genel olarak düşük pH seviyelerinde gerçekleşmektedir [57]. Bu sebeple asit ve baz halindeki durumlarda iyonlaşma derecesi adsorpsiyon sürecine etki den parametrelerdir. Aynı zamanda, adsorban maddenin izoelektrik pH'ı da ortamın pH'ının değişimi ile bağdaştırılabilir [58].

4.2.4 Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen diğer önemli parametre ise sıcaklık parametresidir. Sıcaklığın azalmasıyla adsorpsiyon miktarında genel olarak azalma gerçekleşebilir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının endotermik ya da ekzotermik reaksiyon olmasıda adsorpsiyon seyrini değiştirebilir. Eğer reaksiyon ekzotermik ise adsorpsiyon olayı sıcaklık ile ters orantılı gerçekleşebilir [56]. Sıcaklık değişimindeki küçük dalgalanmalar adsorpsiyon olayını çok fazla etkilememektedir. Sıcaklık değişimlerinin su ve atık su arıtımı için adsorpsiyon sürecinde minimal etkilere neden olur.

4.2.5. Başlangıç Madde Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç madde konsantrasyonu adsorpsiyon sürecindeki hızı ve miktarı, çözelti içindeki adsorbat maddenin konsantrasyon derişimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorbat madde miktarının farklı konsantrasyonları için adsorban aracılığıyla adsorplanan maddenin molekül miktarıyla değişiklik göstermektedir. Çözelti içindeki adsorbat miktarı zamanla azalacağı için adsorpsiyon hızının da yavaşlabilmektedir. Bu yüzden başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi, kullanılan adsorbata ve adsorbana göre farklılık gösterebilmektedir [59].

4.2.6. Adsorban Dozajının Etkisi

Adsorban dozajının etkisi genel anlamda kullanılan adsorban miktarı artınca çözeltideki renk veya ağır metallerin giderimini kalitesi de artmaktadır. Bu nedenle, bir çözünen maddenin adsorpsiyon derecesi, adsorban konsantrasyonunda artışın gerçekleşmesi, çözünen bir maddenin adsorpsiyon derecesinin artmasıyla meydana gelmektedir [60]. Adsorpsiyonun farklı dozlarda kullanımı ve adsorpsiyon kapasitesi arasındaki doğrudan bir etkileşim söz konusudur. Bu duruma bağlı olarak adsorbanın hangi oranlarda uygulanmasını ekonomik olarak uygun bulan veaynı zamanda az miktarda adsorban ile belirli oranlarda boyanın giderilmesi hakkında yön göstermektedir [61].

4.2.7. Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon miktarını ve hızını etkileyen bir diğer en önemli parametre ise temas süresinin etkisidir. Adsorban madde ve temas süresi ile arasındaki ilişki incelendiğinde, ilk başlangıç olarak mevcut olan yüzey alanı sebebiyle adsorplama miktarında artış öngörülmektedir. Bu artış ilerleyen zamanlarda, alanın daralmasıyla adsorplama miktarının azalması ve adsorpsiyon hızının da paralel olarak azalmaya başlaması gerekmektedir. Bu süreç adsorpsiyonda dış yüzeyde doygunluk seviyesine ulaştığında gözeneklerde devam eder. Bu alanda gözenekler küçük olduğu için artan temas süresiyle de adsorpsiyon hızında azalma olabilmektedir. Eğer bu yapı gözeneksiz olursa beklenenden daha kısa sürede denge profiline ulaşacak ve bu durum hızlı bir şekilde adsorpsiyon hızının azalmasına neden olacaktır [62].

4.2.8. Karıştırma Hızı Etkisi

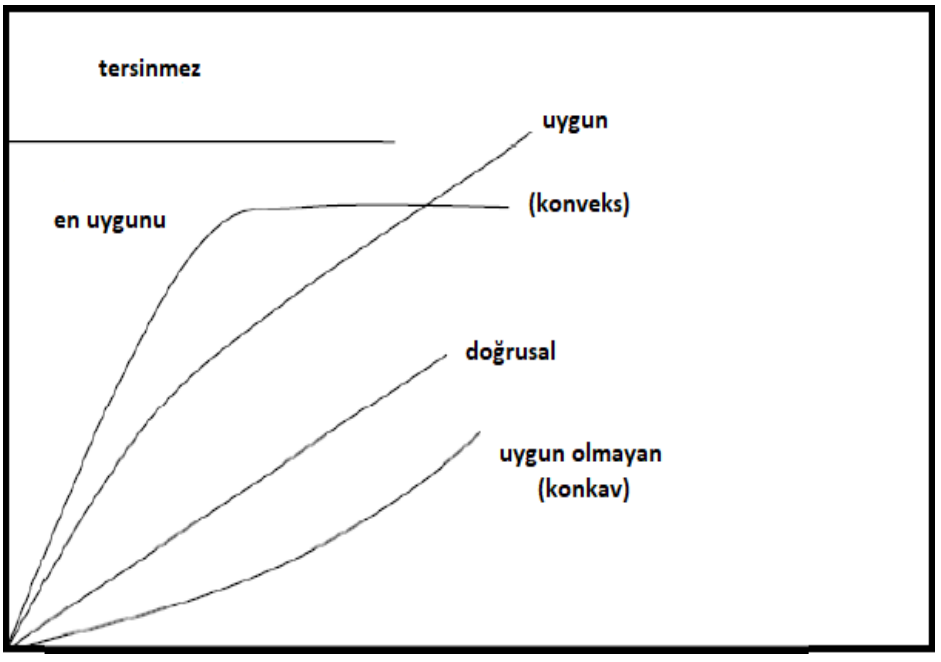
Adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden biri de karıştırma hızının etkisidir. Adsorpsiyon hızı, çözelti içinde bulunan molekül yapılarının dağılma hızı ve moleküllerdeki adsorban maddenin gözeneklerine erişim hızına bağlı olmaktadır [63]. Çözelti içerisinde bulunan adsorban madde ve adsorbe edilen maddenin molekülleri yeteri kadar stabilizite edilmediği sürece adsorpsiyon hızında ve miktarında azalma meydana gelebilir. Adsorpsiyonun verimli olması için çözeltinin süreç boyunca sürekli karıştırılabilir halde olması ve aynı zamanda karıştırma devrinin yüksek olması da moleküllerin adsorbanın yüzeyi ile etkileşim halinde kalarak adsorbanın gözeneklerine girme ihtimali önemli ölçüde artmaktadır [64].

4.3 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermi; genel anlamda sıcaklığın sabit olduğu ortamda adsorplanacak maddenin miktarı ile denge derişimi faktörleri arasındaki ilişki olarak açıklanmaktadır [65]. Özetle, denge halinde adsorbe edilen maddenin miktarı (Q_e) ile çözelti konsantrasyonu (C_e) arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir [66]. Genel bir ifadeyle adsorpsiyon izotermleri, sabit sıcaklık ve sabit pH'da aralığında adsorplanmış maddenin miktarı ile çözelti içinde adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu arasındaki denge de kalma durumudur. Adsorpsiyonun bir denge reaksiyonu olması o reaksiyondaki çözelti, miktarı belirlenmiş olan adorban ile temas etmesi durumunda çözelti hacmindeki adsorbatın konsantrasyonu, adsorban yüzeyinde meydana gelen derişimle denge haline ulaşıncaya kadar azalmaktadır. Bu süreçte adsorpsiyon dengesi oluştrulduktan sonra çözelti fazındaki adsorbatın derişimi sabit kalmaktadır. Ayrıca sıcaklığın sabit olduğu derişimde adsorban ile adsorbat miktarı derişimin bir fonksiyonu olarak açıklanabilir. Bununla beraber sıcaklığın sabit olması çözeltideki çözünmüş olan maddenin derişimine karşın adsorplanan maddenin miktarının hesaplanabilmesi adsorpsiyon izotermi fonksiyonunu oluşturmaktadır.

Adsorpsiyon izotermleri adsorpsiyon proseslerinin uygulanmasında oldukça önemlidir. Çünkü adsorbat ve adsorbanın kendi içinde uyum ve farklılıklarıyla tarif edilmektedir ve bu sebeple de adsorban maddelerin optimizasyonun belirlenmesi açısından önem kazanmaktadır [65].

İzotermler tiplerine göre üç farklı kategoride incelenebilir (Şekil 4.2). Bu izotermlerden ilki dışbükey (konveks) olan izotermlerdir. Bu izoterm çeşidi adsorbat yapısına sahip maddenin denge konsantrasyonu ele alındığında düşük denge düzeyinden yüksek denge düzeyine kararlı bir biçimde artması durumudur [67]. Adsorbat maddenin denge fazındaki konsantrasyonu için sıvı fazda olan adsorbat maddenin dengedeki konsantrasyonunun paralel halde artması iki paramereli izotermleri ifade etmektedir ve bu da doğrusal olarak parallelik ifade etmektedir [68]. İzotermin içbükey (konkav) olması durumunda bu izoterm adsorpsiyon için uygun olmayabilir. Eğer izotermin şekli konkav yani iç bükey ise bu izoterm üç parametreli izoterm modelidir ve bu modele uygun olmayan adsorpsiyon denir [69]. Adsorpsiyonun izoterm modellerinin sınıflandırılması Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Adsorpsiyon izotermleri [70].

Tablo 4.2 Adsorpsiyonun izoterm modelleri sınıflandırılması [64].

ADSORPSİYONUN İZOTERM MODELLERİ		
2 Değişkenli İzoterm	**3 Değişkenli İzoterm**	**Çoklu Değişkenli İzoterm**
Hennry	Redlich -Peterson	Brunauer-Emmett-Teller (BET)
Langmuir	Toth	
Freundlich	Koble Corrigan	Frenkel-Halsey-Hill (FHH)
Dubinin-Radushkevic	Khan	
Temkin	Sips	Mac Millan-Teller (MET)
Flory-Huggins	Radge-Prausnitz	

Adsorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesinde en uygun izoterm modelini belirleyebilmek için deneylerde elde edilen veriler bütün izoterm model denklemlerine uygulanarak grafikler oluşturulmaktadır. Bu sonuçlar grafikte doğrusal bir hal aldığında adsorpsiyon çalışmaları için en uygun izoterm modeli olmaktadır. Aynı zamanda çıktıların değerlendirilmesi yöntemlerinden biri de, deney sonuçları için çizdirilen grafikler ile korelasyon katsayısı hesaplanarak R^2 değerinin sonucuna bakılarak karar verilmesidir. Bunun sonucunda korelasyon katsayısının yani R^2 değeri kullanılan izoterm modellerinden hangisi için 1 sayısına daha yakın olursa adsorpsiyonun süreci için o izotermin model denklemi daha uygun olmaktadır. Fakat bazen adsorpsiyonun sonuçları birden fazla izoterm modeli için uygunluk gösterebilmektedir.

Langmuir ve Freundlich izotermi diğer izoterm modellerine kıyasla kullanımı yaygındır. Adsorpsiyon izotermlerinin sulu çözeltilerde gerçekleştirildiğinde hem çoğunluk olarak tercih edilmesi hem de kullanıldığında uygun sonuçlar vermesi bakımından özellikle de Langmuir ve Freundlich izotermleri kullanılmaktadır.

4.3.5. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izotermi için genel olarak diğer izotermlere göre en çok kullanılan model olarak tercih edilmektedir. Farklı alanlarda araştırma ve uygulama imkânı ile iyi bir avantaj sağlamaktadır. Langmuir izoterm modeli, tek tabaka olarak adlandırılan adsorpsiyonun homojen yapılı bir yüzey üzerinde meydana geldiğini açıklamaktadır [71]. Bu nedenle tek tabakalı olması sonrasında başka bir adsorpsiyonun gerçekleşmediğini ifade etmektedir. Bu model için adsorbat ve adsorban ideal olarak kabul edilmektdir. Ayrıca adsorpsiyon hızı da, adsorban materyalin konsantrasyonu ile doğrudan orantılıdır [72].

Langmuir izoterminin 1916 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilmesinde aşağıdaki varsayımlar etkili olmuştur [69]:

- Adsorban materyallerin yüzeyi üniform olduğundan dolayı, bu sebeple tüm adsorpsiyon bölgeleri eşdeğer olara öngürülmektedir.

- Temasta olduğu alanlar için adsorbe edilmiş molekülleri arasında hiçbir etkileşme mevcut değildir.

- Adsorpsiyon sürecinin tamamı aynı sistemde meydana gelmektedir.

- Adsorban yüzeyinde belirtilen alanlarda moleküller adsorbe edilmektedir.

Langmuir izoterm modeli Denklem 4.1 ile tanımlanır.

$$qe = \frac{q_m.K_L.C_e}{1+K_L.C_e} \quad (4.1)$$

qe: Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

q_m: Maksimum adsorpsiyonun kapasitesi (mg/g)

K_L: Adsorpsiyonun denge sabitini (L/mg)

C_e: Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L)

Denklemin logaritması alınarak lineerleştirildiğinde;

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{q_m.K_L.C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4.2)$$

Denklem 4.2'ye göre, (1/qe) ile (1/Ce) verilerine göre grafik çizildiğinde, eğim ($1/q_m.K_L$), ekstrapolasyon değeri ($1/q_m$) olan düzgün doğru vermektedir. Doğru ekseni kestiğindeki noktada olan (q_m) değerine ulaşılır ve bu değerin sonucunda doğru eğimi için (K_L) değeri hesaplanabilir.

Langmuir'un izoterm modeli için önemli olan özellik parametrelerinin ifade edilebilmesi için boyutsuz olan RL terimi sabit ayırma faktörü olarak kullanılmaktadır. RL değeri Denklem (4.3)'de gösterilen şekilde hesaplanabilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1+ C_0. K_L} \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte,

C_0 : Başlangıç boyar madde konsantrasyonunu (mg /L)

K_L : Adsorpsiyon denge sabitini (L /mg)

Denklem (4.3) aracılığıyla R_L değerinin hesaplanması ile izoterm uygunluğu hakkında bilgi vermektedir. Tablo 4.3' te gösterilen R_L değerlerinden izoterm tipininne olduğu belirlenebilmektedir [73].

Tablo 4.3 R_L değerleri için izoterm çeşitleri [73]

$R_L$nin Değeri	İzotermlerin çeşitleri
$1 < R_L$	Uygunsuz
$1 = R_L$	Doğrusal
$1 > R_L > 0$	Uygun
$0 = R_L$	Tersinmezlik

4.3.6. Freundlich İzotermi

İdeal olmayan modeller için Freundlich deneysel bir adsorpsiyon izoterm denklemini önerilmiştir. [74]. Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun heterojen bir yüzey üzerinde çok tabakalı olarak gerçekleştiğini öngörmektedir. Freundlich izoterminde, belirli oranda adsorban madde ile adsorplanan madde miktarı ilk olarak derişimle hızlı bir şekilde artmakta olup sonrasında katının yüzeyinde gaz moleküllerinin vasıtasıyla doygunluk göstermesiyle oldukça kademeli artma göstermektedir [75]. Bu izoterm modeli için, atık sulardaki kirliliklerin giderilmesi için kullanılmakta olan adsorban maddelerin adsorpsiyonu için karakteristik özelliklerinin tanımlanması amacı ile yaygın olarak tercih edilmektedir.

Freundlich izoterminin matematiksel olarak gösterimi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$qe = K_F \cdot C_e^{\,1/n} \qquad (4.4)$$

Bu denklemde,

q_e: Denge anınndaki adsorpsiyonun kapasitesini (mg/g)

K_F : Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır), (L/g)

C_e: Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L)

n : Adsorpsiyon sabiti.

Freundlich izotermin eşitliği için her iki tarafından da logaritması alınarak lineerleştirilirse Denklem (4.5) elde edilmektedir.

$$ln_{qe} = ln_{KF} + \frac{1}{n} ln_{Ce} \qquad (4.5)$$

Freundlich izotermi modeli için genel olarak kirleticinin derişiminin artmasıyla, denge anındaki adsorplanmış maddelerin artması sebebiyle homojen olmayan yüzeylerdeki adsorplamayı teşvik eden daha anlamlı bir model olmaktadır [74].

4.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ile çözelti arasında temas yüzeyi için adsorbatın kalma süresini belirli aralıklarla takip eden çözünenden alınan oranı tanımlar. Bu nedenle, kaliteli arıtma proseslerini tasarlamak için sulu ortamdan sorbatın geri kazanılma oranı tahmin edilebilmektedir [76].

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılabilmesi için adsorplanan madde ile adsorbanın etkin temas süresi belirlenebilir. Aynı zamanda adsorpsiyon mekanizmasının hızını da hangi basamak aracılığıyla belirlenebileceği tahmin edilebilir.

Adsorpsiyon dört temel basamaktan oluşmaktadır.

- Birinci kademede sıvı veya gaz fazındaki adsorplanan maddenin, adsorbanı çevreleyen film tabakasının sınırlarına doğru difüzyonlanmaktadır. Kademenin böyle ilerlemesi yığınlaşma akışkan difüzyon şeklinde ifade edilmektedir. Adsorpsiyon olaynın meydana geldiği kademe genel anlamda hızlı olmasıdır fakat adsorpsiyon mekanizması için hız belirleyici konumda bulunmamaktadır. Aksi halde adsorban maddenin yer aldığı faz durağan haldeyse, bu basamağın durumu bakımından en yavaş olup adsorpsiyonun hızını belirleyebilecek kapasitede basamak olmasından ileri gelmektedir.

- Adsorplanan maddenin film tabakasına ulaşmasıyla birlikte, buradaki hareketsiz alandan geçerek adsorban maddenin gözeneklerine doğru ilerlemeye başlar. Gerçekleşen bu olayda, sınır tabaka difüzyonu şeklinde tanımlanmaktadır.

- Adsorplanmış olan madde molekülleri adsorba malzemenin gözenek boşluklarına doğru hareket ederek adsorpsiyonun olayının gerçekleşeceği alana ilerlemektedir. Bu duruma gözenek difüzyonu olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon olayına etki eden bir diğer unsur ise genel olarak sınır tabakası ve gözenek difüzyon kademeleri ortak etki etmektedir.

- Son kademede ise adsorplanmış olan madde, bu sefer adsorbanın gözenek yüzeyinde hem fiziksel hem de kimyasal olarak adsorplanma kapasitesine sahiptir. Bu basamakta gerçekleşen reaksiyon adsorpsiyon mekanizmasının en hızlı kademesi olarak tanımlanmaktadır.

4.4.1 Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model

En çok tercih edilen adsorpsiyon kinetik modellerinden biri de yalancı birinci mertebedendir. Lagergren tarafından tavsiye edilmiştir [64]. Bu kinetik model genel olarak, adsorpsiyonun ilk dakikalarında, başka bir deyişle dengeye ulaşamadığı zamanlarda ve lineer haller için kullanılma imkanı sağlamaktadır [76].

$$\frac{dqt}{dt} = k_{1.}.(qe - qt) \qquad (4.6)$$

Denklem (4.6)' da gösterilen eşitliğin sınır tabaka şartları için;

$$\ln(qe - qt) = \ln(qe) - k1.t \qquad (4.7)$$

elde edilir.

Bu eşitlik için,

k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti (dak^{-1})

t : Temas süresini (dak)

qt : t anındaki adsorpsiyonun kapasitesini (mg/g)

qe : Denge anındakş adsorpsiyonun kapasitesini (mg/g)

Elde edilecek verilerin deneysel olarak (4.7) denkleminin kullanılması ile yalancı birinci mertebe kinetik model olarak değerlendirilir.

Denklem (4.7)' teki ln*(qe-qt)* değerleri t(zaman)'a göre grafiğinin çizilmesi, lineer doğrunun eğiminden k_1, kesim noktasından *qe* değerleri bulunabilir.

4.4.2 Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Adsorpsiyonun proseslerinde kinetik verilerin değerlendirilmesinde kullanılmakta olan başka bir yöntem ise yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir olmaktadır. Bu yöntemdeki adsorpsiyon süreçleri için Ho ve McKay'ın tavsiyesi üzerine geliştirilmiştir. Yalancı ikinci mertebe kinetik modelinde hız kontrol adımı, adsorpsiyon mekanizması ile uyumludur. Bu model için bazı varsayımlar mevcuttur.

Katı yüzey için adsorbe moleküller tek tabaka oluşturur. Ayrıca her adsorban madde için eşdeğer oranlarda adsorpsiyon enerjisi ve yüzey adsorplama modelinden bağımsızdır [77].

Yalancı ikinci dereceden kinematik model denklemi;

$$\frac{dqt}{dt} = k_2 (qe - qt)^2 \qquad (4.8)$$

Bu eşitlik integre edilirse ;

$$\frac{1}{(qe-qt)} = \frac{1}{qe} + k_2 . t \qquad (4.9)$$

Elde edilen eşitlik düzenlenirse ;

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 . qe^2} + \frac{1}{qe} . t \qquad (4.10)$$

k_2 : Yalancı ikinci mertebenin hız sabiti (dak^{-1})

qe : Denge anında adsorpsiyonun kapasitesini (mg/g)

qt : t anında adsorpsiyonun kapasitesini (mg/g)

Eşitlik (4.10)' de gösterilen denklem için (t/qt) değeri t'ye (zaman) göre grafiği çizildiğinde lineer doğru eğimi aracılığıyla qe, kesim noktası değerinden ise başlangıç hızı bulunmaktadır [78].

4.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiğine bakıldığında önemli kavramlardan biri olan entalpi değişimlerinin niceliği fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon aracılığıyla belirlenebilir. Bu durumda fiziksel adsorpsiyon, belirli özel haller haricinde örneğin sabit basınç ve sıcaklık gibi durumlar dışında ekzotermik olarak değerlendirilir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona kıyasla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi bakımından ısı pompalarında da tercih sebebi olmuştur [79].

Adsorpsiyonun kendi kendine gerçekleşeceğini veya gerçekleşemeyeceğini kavrayabilmek için (ΔG^0) yani serbest Gibbs enerjisi , (ΔH^0) entalpisi ve (ΔS^0) entropi değişimleri nedeniyle termodinamik ifadelere yer verilmektedir. Termodinamik değerler aşağıda ifade edilen denklemler aracılığıyla hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G^0 = -RT\ \mathrm{In}(K_d) \qquad (4.11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (4.12)$$

Adsorpsiyon serbest enerji değişimi (ΔG^0), Eşitlik (4.11) ve Eşitlik (4.12) ile hesaplanabilir.

Bu eşitliklerde,

ΔG^0 : Gibss serbest enerji değişimi

ΔH^0 : Entalpi değişimini (kJ /mol)

ΔS^0 : Entropi değişimini (kJ/molK)

T : Çözeltinin sıcaklığı (K)

R : İdeal gaz sabitini (8.314×10^{-3} kJ /mol K)

K_d : Dağılma katsayısını göstermektedir.

Dağılma katsayısı olarak ifade edilen değer, adsorban maddenin çözelti fazı içinde hareket edebilme ve adsorbat tutma yeteneğini ifade eder.

$$K_d = \frac{qe}{Ce} \qquad (4.13)$$

qe : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

Denklem (4.11) ve (4.13) denklemleri vasıtsıyla Van't Hof denklemi elde edilir.

$$\text{In } (K_d) = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \qquad (4.14)$$

Denklem (4.14) Van't Hoff denklemi vasıtasıyla birbirinden farklı sıcaklık aralığında gerçekleşen adsorpsiyon çalışmalarının sonuçlarının kullanılması ile adsorpsiyon prosesinin entalpisi ve entropisinin değerleri hesaplanabilmektedir.

$\ln(K_d)$'nin (1/T)' ye göre grafiği çizilmesi ile doğru eğimi değerllerinden ΔH^0, bulunurken ekstrapolasyon işleminden ise ΔS^0 değeri bulunabilir [80]. Van't Hoff denkleminin grafiğinin değerlendirilmesi ile ΔG^0, ΔH^0 ve ΔS^0 parametreleri bulunması ile aşağıdaki yorumlar yapılabilir;

- Adsorpsiyon prosesinin kendi kendine gerçekleşebilmesi için ΔG^0' değerinin negatif olmasına bağlıdır [81].

- ΔH^0' ın değeri negatifse adsorpsiyonu ekzotermik olarak etkilerken, pozitifse endotermik olarak etkilemektedir. Ayrıca Adsorpsiyon işleminin fiziksel olarak gerçekleşebilmesi için , ΔH^0 mutlak değerinin 84 kJ mol^{-1}' değerinden küçük olmalıdır. 84-420 kJ mol^{-1} aralığında olması kimyasal reaksiyon olarak adlandırılmaktadır [82].

- ΔS^0 değeri pozitif ise, adsorbanın yüzeyi üzerine adsorbatın sorpsiyon aşamasında, çözeltinin ara yüzeylerinde düzensizlik seviyesinin artması gözlemlenir. Dolayısıyla denge anındaki adsorpsiyonun miktarı arttıkça ΔS^0 değeri artış göstermektedir [81].

5
DENEYSEL TASARIM

Deneysel tasarım, süreci etkileyen girdi parametreler ile o sürecin çıktı parametreleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi ve yapılacak olan deneylerde optimum seviyedeki bilgilerin elde edilebilmesi için planlanan yöntemler bütünüdür [83].

Deneysel tasarım yöntemi farklı girdi parametrelerinin yani bağımsız değişkenlerin ve bu değişkenlerden etkilenen cevap değişkenleri yani bağımlı değişkenler arasındaki bağıntının belirlenmesi için kullanılmaktadır.

Deneysel tasarımda parametreler arasındaki ilişkilerin çıktılar ile alakalı olup olmama durumları da değerlendirilmektedir. Deney aşamasına başlamadan önce konu ile alakalı bilgiler toplanması ile teorik olarak model denklemleri belirlenebilmektedir. Dolayısıyla bu bilgiler ışığında konunun özüne odaklanarak daha kısa zamanda verimli çalışmalar yapılmasını sağlamaktadır.

Deneysel tasarım yönteminin kullanılmasının avantajlarına bakıldığında; daha az sayıda deneysel çalışmalar yaparak malzeme ve zamandan tasarruf etmek, olası problemlerin önlenebilmesi ve iyi bir modelleme yapılmasıyla birçok bilgiye ulaşılması hedeflenmektedir [83].



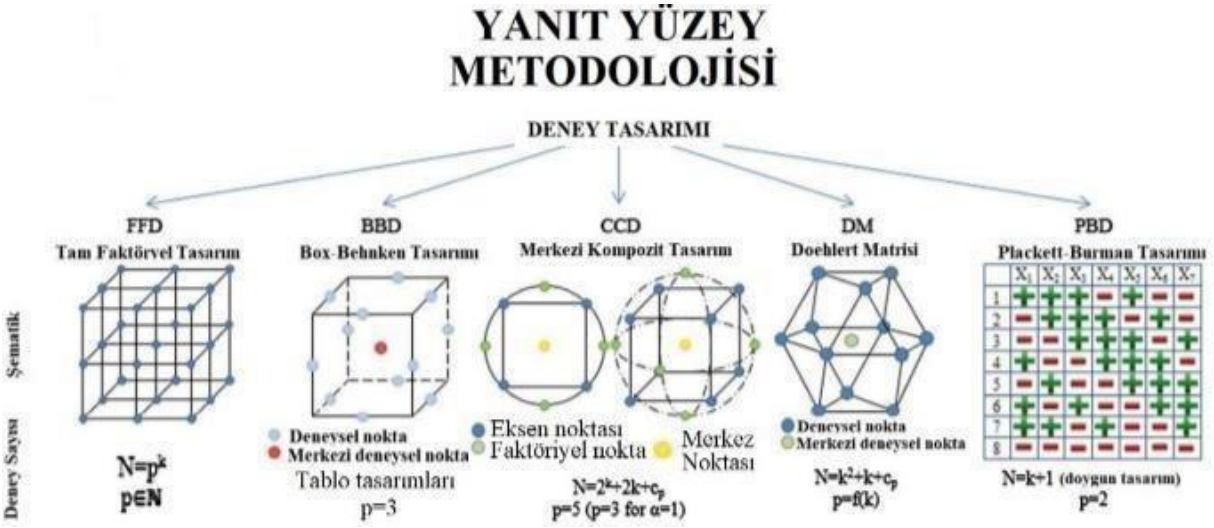
Şekil 5.1 Deneysel tasarım proses girdileri ve çıktıları

5.1Yanıt Yüzey Metodu (YYM)

Günümüzde literatür araştırmalarına bakıldığında, klasik yöntem (OFAT) ve yanıt yüzey yöntemi (YYM) olarak iki farklı deneysel tasarım yöntemi mevcuttur. Klasik yöntem, her defasında bağımsız parametrelerden biri değiştirilmesi ve diğer parametrelerin sabit tutulmasıyla gerçekleştirilir. Fakat klasik yöntemde tüm değişkenlerin etkisinin eş zamanlı olarak aynı anda değerlendirilememesi, deney sayısının çok olması ve malzeme, zaman israfı gibi nedenlerden dolayı pahalı bir yöntem olarak çeşitli dezavantajlar içermektedir. Tüm bunlara istinaden klasik yöntemin aksine istatistiksel deney tasarım yöntemi bahsi geçen klasik deney tasarım yönteminin eksikliklerini büyük ölçüde tamamlamaktadır. Yanıt yüzey metodolojisinde, varyans (ANOVA) ve regresyon analizleri kullanılarak bağımlı değişkenler ve yanıtlar arasında bağlantı kurmaya yardımcı olur. Dolayısıyla, bağımlı değişkenler ve bağımsız değişkenler için optimizasyonu istatistik kullanılarak sağlanmaktadır [84].

Yanıt yüzey metodu; deney aşamalarının tasarımı, modelin seçilmesi ve geliştirilmesinin sağlanması, model denkleminin istatiksel biçimde doğrulama yapılması ve parametrelerin optimizasyonu gibi çeşitli aşamalardan meydana gelmektedir [85].

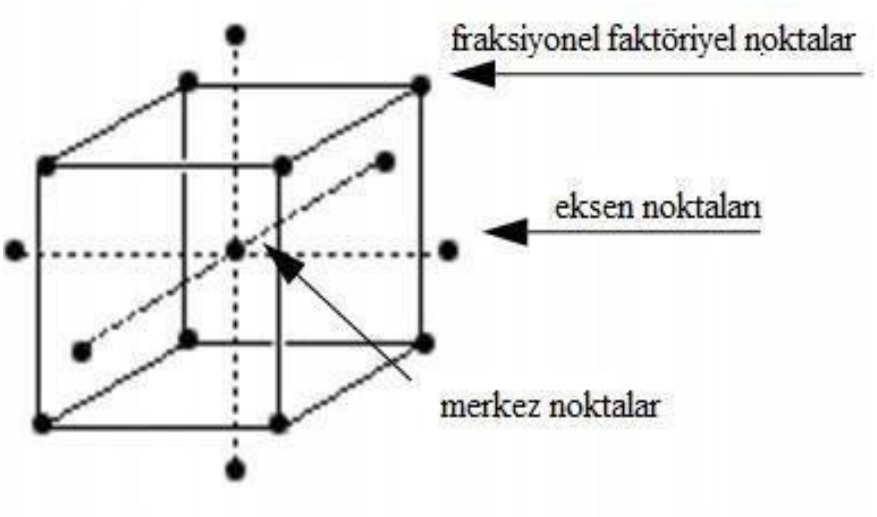
Yanıt yüzey yöntemlerinden en yaygın kullanılanlar arasında Box-Behnken Tasarımı ve Merkezi Kompozit Tasarımı (CCD) tercih edilir [86].



Şekil 5.2 Yanıt yüzey metodolojisi deney tasarımı [87].

5.1.1. Merkezi Kompozit Tasarımı (CCD)

Merkezi kompozit tasarımı en yaygın kullanılan deneysel tasarım yöntemleri arasında yer almaktadır [88]. Merkezi kompozit tasarımı çok boyutlu tek değişkenliile faktöriyel tasarımın bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Şekil 5.3'de merkezikompozit tasarımının kübik şeklini göstermektedir.



Şekil 5.3 Üç değişkenli üç seviyeli merkezi kompozit tasarımın kübik şekli [89].

Merkezi kompozit tasarımı üç temel kısımdan meydana gelmektedir:

- köşe noktalar, fraksiyonel faktöriyel noktaları içermektedir.
- merkezi noktalar ,
- eksen noktaları ,

Merkezi kompozit tasarımı için, doğrusal model denklemleri yeterli olamadığı durumlarda ikinci dereceli model denklemleri açıklanması ve tasarımı amacıyla kullanılmaktadır. Yanıt değeri lineer ve ikinci dereceli modellerden seçilen değerlere göre hesaplanmaktadır. Yanıt değeri, (5.1) denklemine göre hesaplanır.

$$Y = b0 + \sum_{i=1}^{3} bi\ xi + \sum_{i=1}^{3} bii\ xi^2 + \sum_{IJ}^{3} bij\ xi.xj + e \qquad (5.1)$$

Eşitlik 5.1'de;

Y : yanıt,

e : hata,

b_0 : denklemin kesim noktası,

b_i : lineer,

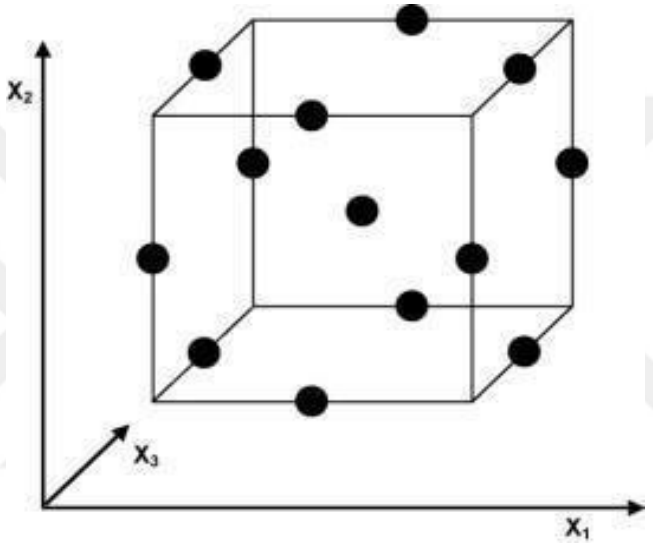
b_{ii} : ikinci derece,

b_{ij} : ikili etkileşim katsayısı [90].

5.1.2 Box- Behnken Tasarımı (BBD)

Box-Behnken tasarımı, daha az sayıda deney aşaması gerektirdiği ve optimum değerlerin kolaylıkla elde edilmesini sağladığı için, yanıt yüzey tasarımların da kullanılması bakımından en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir.

Box-Behnken tasarımında faktörlerin her biri için (-1, 0, +1) üç seviye kullanılmaktadır. Faktörlerin iki tanesi 0'da sabit tutulurken, geriye kalan faktör için +1 ve -1 seviyelerinde tüm kombinasyonları denenmektedir [91].



Şekil 5.4 Box-Behnken tasarımın kübik şekli [89].

Box-Behnken deneysel tasarımı, merkezdeki noktanın ve köşelerdeki orta noktalardan oluşmuş küresel olan ve dönen yöntem olarak tanımlanmaktadır. Tasarımın deney sayısının hesaplanması Eşitlik 5.2'de gösterilmiştir.

$$N=2^k + 2k + C_0 \qquad (5.2)$$

Eşitlik 5.2'de;

k : parametre sayısını

C_0 : merkezi nokta sayısını ifade etmektedir.

Tablo 5.1 3 faktörlü 3 seviyeli Box-Behknen tasarımı [92].

No	X1	X2	X3
1	-1	-1	0
2	-1	+1	0
3	+1	-1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

5.2 Regresyon Analizi

Regresyon analizinde, n adet bağımsız değişken (“X1, X2…Xn”) ve bağımlı değişkeni (“Y”) ile ifade edilmektedir. Regresyon analizinin temel amacı bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenlerin üzerindeki etkisini istatistiksel biçimde belirtmektedir. Yöntemin analizi sonuçları için bağımlı ve bağımsız değişkenleri kapsayan eşitlik denkleminin bulunması ile yapılacak çalışmalar için tahmin oluşturulabilir.

Regresyon analizi genellikle Eşitlik 5.3'deki denklem ile gösterilir.

$$Y=\beta 0 + \beta 1X1+ \beta 2X2 + \beta 3X3\ldots\ldots \beta nXn \quad (5.3)$$

$\beta 0$: Sabit değer

$\beta 1, \beta 2, \beta 3\ldots \beta n$: Regresyon katsayıları

Y: Bağımlı değişken

$X1, X2, X3\ldots Xn$: Bağımsız değişken

F-Testi

Eğer dağılım normal ise iki durum için standart sapma eşit olarak kabul edilmesi F testi olarak adlandırılmaktadır. Standart sapmaların eşit olduğu durumda iki faktör karşılaştırılmaktadır.

p-değeri

H0: Modelin uygunluğunu

H1: Modelin uygun olmadığını ifade etmektedir.

H0 hipotezi reddedildiği durumlarda olması gereken minimum anlamlı olma durumu p-değeri olarak ifade edilir, P-değerinin istatistiksel değerlendirme yöntemlerinde denklem parametrelerinin sonuçları için model hakkında katkısının anlamlı ya da anlamsız olduğunu belirlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Olasılık terimi olarak adlandırılan "p" değeri istatistiksel anlamda kullanılmaktadır. Deneylerin %95 güven aralığında yapılması ve hatanın %5 olarak kabul edilmesiyle birlikte karşılaştırma yapılacağı zaman, $p<0.05$ olması durumunda modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir.

Uyum Eksikliği (Lack of Fit)

Model denklemlerinin uygun ya da uygun olmama durumunu belirlemek için uygulanmaktadır.

H_0: Modelin uygunluğunu
H_1: Model uygun olmadığını ifade etmektedir.

Elde edilen sonuçlara istinaden, F-değeri büyük ise H_0 hipotezi reddedilmektedir. Böyle bir durumun gerçekleşmesi yeni bir model tercihi yapılmalıdır. Uyum eksikliği anlamsız olmalıdır, bu nedenle p-değerli model denkleminin en yüksek değerde olanı seçilmelidir [93].

5.3 Varyans Analizi

Deneysel parametrelerin ortalama performans farklılıklarının belirlenebilmesi amacıyla kullanılmakta istatiksel olarak kararı verebilme varyans analizi yani ANOVA olarak adlandırılmaktadır. ANOVA'nın kullanılma amacı regresyonun analizi için matematik ve istatiksel olarak anlamlı olup olmadığına bakılır.

R^2 ifadesi, bağımlı ve bağımsız değişkenleri yüzdesel olarak ifade etmek için gösterilmektedir. R^2 aynı zamanda modeldeki olayları tahmin yeteneğini gösteren değer olarak da tahmin edilmektedir [94].

F istatistikleri ve kareler yöntemi ölçümdeki hataların ve kontrolsüz parametrelerdeki etkisini belirlemek için kullanılmaktadır. Modeldeki karelerin toplamının hatalardaki karelerin toplamına oranı F-değeri olarak ifade edilir ve ikiden fazla popülasyon ortalamasının eşit olup olmadığını görmek için kullanılmaktadır. ANOVA tablosu için p değeri 0.05'ten düşük ise modelin anlamlı olduğunu göstermektedir [95].

ANOVA tablosu kareler toplamından, serbestlik derecelerinden ve ortalama kareden oluşur [96].

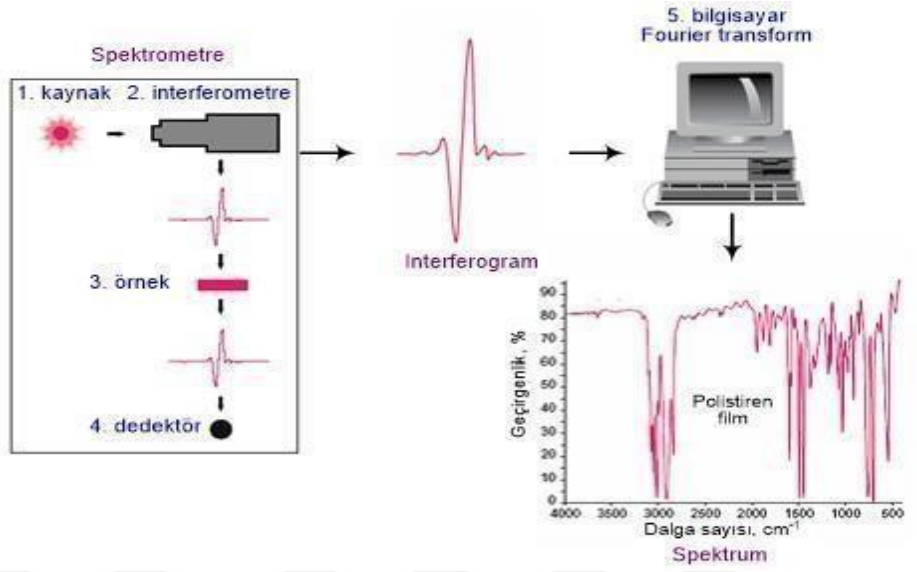
6
KARAKTERİZSYON

6.1 Karakterizasyon Yöntemleri

Nano boyuttaki malzemelerin mikroskobik esaslı karakterizasyon yöntemleri ile fiziksel anlamda karakterizsyonları yapılabilmektedir. Bu yöntem ile çok küçük yapıdaki malzemeler hakkında kolaylıkla bilgi edinilebilmektedir. Fiziksel karakterizasyonda malzemenin parçacık boyutu, dağılımı, şekli, morfolojisi ve yüzey alanı gibi parametreler incelenebilmektedir [97].

6.1.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi, kızılötesi ışının moleküllerdeki titreşimlerini matematiksel olarak analiz edilebilecek bir frekans spektrumuna dönüştüren ve bu karakteristik frekans değerlerini kullanarak moleküler düzeyde malzeme analizine olanak sağlayan kimyasal analitik bir metottur. FTIR spektroskopisinde maddenin katı, sıvı ve gaz her halinde örnekleri analiz edebilmektedir. En büyük avantajı az miktarda örnekle çok kısa sürede sonuç verebilmesidir [98]. Ayrıca FTIR spektroskopisinde, geniş aralık için eşzamanlı olarak spektral veriler toplanır ve bu da dağıtıcı bir spektrometreye kıyasla önemli bir avantaj sağlamaktadır. FTIR spektroskopisi malzemelerin element ve molekül dağılımı hakkında bilgi verir [99]. Bunun yanında malzemenin optik geçirgenliği ve yansıtıcılığı özelliklerinin de ölçülmesine imkan sağlar. Çalışma prensibine bakıldığında; kızılötesi spektroskopide, numune üzerinden IR radyasyonu geçirilir. Yayılan radyasyonun bir kısmı doğrudan numuneden geçerken bir kısmı numune tarafından emilir. Burada elde edilen spektrum iletim değerlerini göstermektedir. Her numune için belirli bir spektrum elde edilir. FTIR'ın temel prensibi, numunenin farklı dalga boyundaki kızılötesi ışınlarına maruz bırakılarak, molekül veya atomların bağlarında olan değişikliklerin ve hareketlerin belirlenmesidir [100].



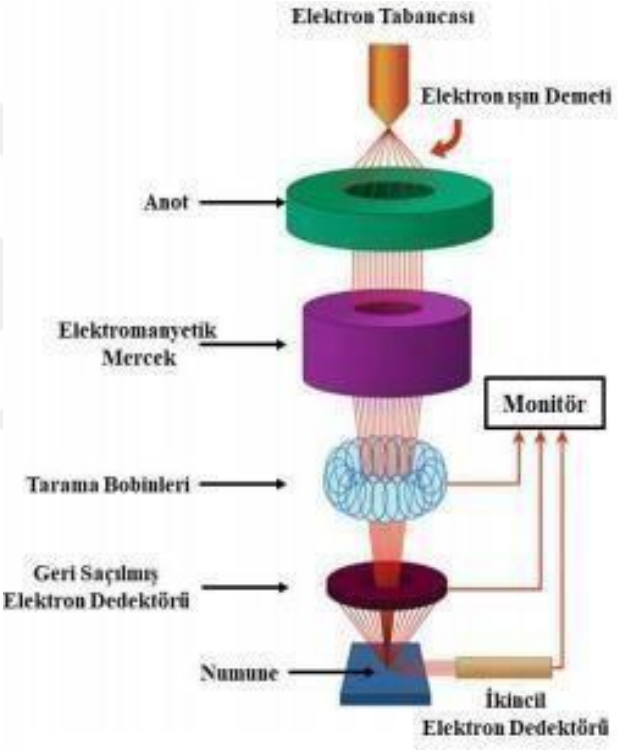
Şekil 6.1 FTIR kızılötesi spektroskopisi senel gösterimi [101].

6.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobı analizi (SEM) nanoboyuta sahip malzemelerin morfolojisi, kimyasal yapıdaki karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizine olanak sağlayan yöntemdir [102]. Bu yöntem, malzeme yüzeyinin görüntülenebilmesi için, mikrografın her alanda odak noktada olduğu, geniş alan derinliğine sahip görüntülemeleri belirlemek için kullanılabilmektedir. Malzeme yapısındaki bileşimlerinin özelliklerini ve karakterizasyonunun belirlenebilmesi amacıyla EDX ile birlikte de kullanılmaktadır [103]. EDX; numune içindeki elementleri analiz edilebilmesi ve tanımlanabilmesi için önemli bir tekniktir [104]. SEM, numunenin yüzeyini düşük seviye enerjili elektron demeti ile yaklaşık olarak 1-30 keV arasında taranmasıyla saçılan elektron gruplarını tespit edilmesinin ardından malzemenin görüntüsünü oluşturarak 3 boyutlu görüntüler elde edilebilmektedir [105]. Bunun yanı sıra ince yapılı film numunelerini de görüntüleme kapasitesine sahiptir [102].

SEM cihazını oluşturan ekipmanlar; elektronun optik sistemi, numune süreci, ikincil elektron detektörü, görüntüleme ünitesi ve işletim sistemidir.

Taramalı elektron mikroskobundaki görüntünün çözünürlüğü elektron problarının özelliği ve elektronların numune ile arasındaki ilişkiye bağlıdır. SEM aracılığıyla sağlanan yüksek çözünürlükteki görüntüler, nanomalzemelerin en küçük boyuttaki yapısal özellik ve işlevi bakımından önemli olduğu için nano yapıdaki malzemelerin araştırılması için önem kazanmaktadır.



Şekil 6.2 Taramalı elektron mikroskobu SEM genel gösterimi [101].

7

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Boya içeren atık suların, doğa ve canlıların sağlığı açısından olumsuz etkilenmesiyle beraber zararlıları önleyebilmek için elde edilen literatürdeki çalışmalar zamanla artış göstermektedir. Bu çalışmalar neticesinde, düşük maliyetli kaynak etkilerinin, atık suları oluşturan boyar madde giderimleri için adsorban madde olarak kullanılması literatüre katkı sağlayan ortamların gelişmesine olanak sağlamıştır. Literatür araştırmaları kapsamında boyaların atık sularda meydana getirdiği kirlilik adsorpsiyon ile çeşitli tarımsal atıklar kullanılarak çeşitli boya türlerinin atık sulardaki giderimi üzerine yapılmış deneysel çalışmalardan bahsedilmektedir.

Reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin giderimi hakkında yapılan bazı çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Venkata Subbaiah vd. (2022) tarafından yapılan çalışmada, RR 195 boyar maddesini atık sulardan uzaklaştırmak için liçi kabuklarını kullanmıştır. Liçi kabuğunun tozu (10 – 80 mg/30 mL), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (25–250 mg/L), sıcaklığı (298–328 K), temas süresi (0–480 dakika),çözeltinin pH'ı (1.0–10.0) ve karıştırma hızı (0 – 400 rpm) parametreleri kullanılarak optimize edilmiştir. RR195 boyasının giderilmesinde en etkili parametre pH olmuştur ve maksimum boya giderimi, pH 4.0'da elde edilen %94.5'dir. İzoterm ve kinetiğin modellerin değerlendirmesine göre, Langmuir modeli ($R^2 > 0.9899$) ve yalancı birinci dereceden kinetik modeli ($R^2 > 0.9918$) iyi bir uygunluk olarak değerlendirilmiştir. 298, 308, 318 ve 328 K sıcaklıklarda Langmuir maksimum tek tabakalı soğurma kapasiteleri, q_{max} sırasıyla 144.9, 137.7, 130.1 ve 124.2 mg/g'dir. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda adsorpsiyonun uygun olduğunu gösterir. Buna göre, liçi kabuğu tozu kullanıldığında sulu çözeltilerden RR 195 boyar maddesinin giderilmesi için uygun bir adsorban olduğu görülmektedir[106].

Engin Gürtekin vd. (2022) tarafından yapılan çalışmada, RR 195 boyasını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için kitin adsorbanı kullanmıştır. Adsorpsiyon prosesinin kinetiği ve dengesi pH, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametreler açısından incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, adsorpsiyonu etkileyen güçlü bir faktördür ve maksimum boya adsorpsiyon kapasitesi 55.2 mg/g (pH 3 ve 50°C) olmuştur. Deneysel veriler, sonuçların Langmuir modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği en iyi yalancı birinci dereceden kinetik ile tanımlanmıştır Adsorpsiyon işleminin termodinamik parametre sonuçları, RR 195'in kitin üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir [107].

P.Ashokan vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, RR 195 boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için Adenanthera paronina baklagil tohumlarından hazırlanan adsorban kullanmıştır. Lineer olmayan kinetik ve izoterm modeller, lineerleştirilmiş modellerden daha iyi sonuçlar vermiştir. Doğrusal olmayan yalancı birinci dereceden kinetik model en uygun model olarak bulunmuştur. Baklagil tohumlarından hazırlanan adsorban, tekstil boyalarının atık sulardan uzaklaştırılması için iyi bir adsorban olduğu kanısına varılmıştır [108].

Amit KumarDey vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, RR 195 boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için daha az maliyetli biyosorbent olan Jüt lifi kullanmıştır. Rekatif kırmızı 195 boyar maddesininin uzaklaştırılması için ;pH (3-11), Jüt lifi dozu (10 mg/L - 18 mg/L), sıcaklık (303 K ve 313 K) ve karıştırıcı hızı (100-200 rpm) parametreleri incelenmiştir. Jütün en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (Qmax), boya giderimi sırasında performans ölçüsü olarak kabul edilmiştir. Dolayısıyla, adsorpsiyon verimliliği için jüt dozu ile sıcaklığın büyük bir öneme sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinin entropi güdümlü olduğu, yalancı ikinci dereceden hız kinetiğinin ardından, doğası gereği endotermik olduğu, meydana gelen sorpsiyonun esas olarak fiziksel adsorpsiyon olduğu ve Langmuir izoterm modelinin sorpsiyon verileri için en uygun model olduğu bulunmuştur. Deney parametreleri ANOVA kullanılarak optimizasyonu yapılmıştır. Buna göre pH'ı 7.047, Sıcaklığı 299.572 K, Jüt dozu 14.905 g/L ve karıştırcı hızı ise 154.929 olarak tespit edilmiştir. Deneysel olarak Qmax değeri (32.21 mg/g) ve teorik olarak Qmax değeri (31.153 mg/g) olduğu görülmüştür. Bu iki değer, deney parametrelerinin doğruluğunu göstermektedir [109].

Hani Mahanna vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, RR195 boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak amacıyla adsorban olarak soya fasülyesinin yapraklarını kullanmıştır. Temas süresi, pH, adsorban dozu, başlangıç konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Çözelti pH'ı, RR195'i giderme verimliliğini güçlü bir şekilde etkileyerek 50°C'de pH 1 için en yüksek verimlilik %97.8 olarak bulunmuştur. RR195'in adsorpsiyonu, adsorban dozajının artırılmasıyla giderimin artması ve başlangıç boya konsantrasyonunun yükseltilmesi ile de giderimin düşmesine neden olmuştur. Langmuir ($R^2 = 0.998$) ve D–R ($R^2 = 0.967$) modellerine uyum sağlamıştır. Deneyselveriler yalancı ikinci derece kinetik model ile ($R^2 = 0.991$) çok iyi uyum sağlamıştır. Termodinamik çalışmalara göre reaksiyon tersinmez ve endotermik adsorpsiyondur. Düşük maliyetli bir malzeme olan soya fasülyesi yaprakları, RR195 boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yeni bir alternatif adsorban olarak kullanılma potansiyeline sahiptir [110].

John Perez vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, RR195 boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için oksalik asit/kitosan hidrojelleri kullanılmıştır. Bu yeni biyolojik olarak parçalanabilir malzemenin oldukça verimli olduğu bulunmuştur. Kesikli adsorpsiyon performansı, pH 4'te (başlangıç boya konsantrasyonu 300 mg/L) %90.6'lık bir maksimum giderme göstermiştir. pH 4'te optimum adsorpsiyonda (Qm) 110.7 mg/g ve Redlich-Peterson adsorpsiyon izotermi en uygun model olarak bulunmuştur. Oksalik asit/kitosan hidrojellerini adsorpsiyon kapasitesini kaybetmeden yeniden kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır. Bu yeni biyomateryalin, RR195'in sulu çözeltilerden giderilmesi için mükemmel bir alternatif olduğu kanısına varılmıştır [111].

Ayşe Dinçer vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, RR195 ve RB5'in sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için yumurta kabuğu zarı (ESM) adsorban olarak kullanılmıştır. En fazla azo boyar madde giderim yöntemi için deneyler kesikli sistemde gerçekleştirilerek optimazyonu yapılmıştır. Boyar madde adsorpsiyonunun büyük ölçüde pH parametresine bağlı olduğu görülmüştür. RB5 ve RR195'in en yüksek giderimi pH 3.0 ve pH 2.0'da gerçekleşmiştir. RB5 ve RR195 için adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir izoterm modelleriyle uyumu tespit edilmiştir. ESM adsorbanın RR195 ve RB5 boyar maddesi adsorplama kapasitesi (Q_{max}) sırası ile 76.9 ve 333.33 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik olarak parametreler incelendiğinde boyar maddelerin adsorpsiyonunun ekzotermik reaksiyon ve kendi kendine gerçekleştiği görülmüştür. ESM adsorbanının yapı özellikleri için FTIR ve SEM karakterizasyon analizleri incelenmiştir [112].

Gökçe Didar Değermenci vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, RR218 ve RB19 boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için, kolay elde edilebilen ve ekonomik tarımsal atık olan mısır püskülü kullanmıştır. Adsorpsiyon için belirlenen denge, kinetik ve termodinamik parametreler ile adsorpsiyonun temas süresi, boya konsantrasyonu, sıcaklık ve pH parametreleri incelenmiştir. de giderme verimliliği pH ile bağlantılıdır. 200 mg/L'lik ilk boya konsantrasyonu, RR218 ve RB19 boyar maddeleri için sıcaklık 25°C , adsorban konsantrasyonu 0.25g/50mL ve pH ise 2 değerlerinde maksimum boyar madde giderimi %99 olarak bulunmuştur.

Çalışmada 6 farklı iki parametreli izoterm hesaplanmış ve en iyi R^2 değerine göre Temkin ve Freundlich izoterm modelleri seçilmiştir. RB19 ve RR218'in adsorpsiyonu için mısır püskülünün maksimum kapasitesi, 500mg/L, pH 2.0 ve 25°C'lik başlangıç boya konsantrasyonu için 0.25g/50mL'lik adsorban dozunda 71.6 mg/g ve 63.3mg/g bulunmuştur. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0), entropisi (ΔS^0) ve serbest Gibbs enerjisi (ΔG^0) gibi değişkenler, farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler yardımıyla hesaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça boya adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiş ve bu olayın endotermik olduğunu doğrulanmıştır [113].

Mohammad Kamranifar vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, RR218 ve RB19 boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için, kızamık sapı tozu ve külünü kullanmıştır. Bu deney için, boyar madde konsantrasyonu (10– 50mg/L), pH'ı (3−11), sıcaklığı (15–35 °C) , adsorbanın dozu (1–4 g/L) ve temas süresi (5–120 dakika) parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi için maksimum değerler; başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L, pH 3, ve sıcaklık 15 °C adsorban dozu 1 g/L ve temas süresi ise 10 dakika olarak bulunmuştur. Buna göre kızamık sapının tozu ve külü için sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise ; 27.2 mg/g ve 8.8 mg/g olarak bulunmuştur. Kızamık sapı tozu Langmuir ve Freundlich izotermleri için uygunluk göserirken, kızamık sapının külü ise Freundlich izotermi için uygun olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetikleri incelendiğinde ise kullanılan iki adsorban madde yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu kanısına varılmıştır [114].

Ali Osman Erdoğdular vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, atık sulardan Remazol Navy RGB ve Remazol Ultra Red RGB boyar maddelerini uzaklaştırabilmek amacıyla adsorban madde olarak aktif ile inaktif kefir taneciklerini kullanmıştır. Farklı sıcaklık (18-39°C), farklı pH (2-8) ve farklı başlangıç boyar madde konsantrasyon (50-400 mg/L) aralıklarında çalışmıştır. 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 25°C'de, 2.4 g/L adsorbanın kullanılarak 180 dk süreyle gerçekleşen çalışmalar sonrasında, Red için sırasıyla ile %93 ve %56.4 ve Navy için sırasıyla %96.3 ve %79.4 boya giderimi bulunmuştur. Ele alınan tüm koşullar için aktif kefir taneciklerinin inaktif kefir taneciklerine oranla daha iyi giderim sağladığı görülmüştür. Aktif ve inaktif kefir taneleri için optimum

adsorplama kapasiteleri sırasıyla 134.59 ve 56.92 mg/g bulunmuştur. Tespit edilen modellemenin neticesinde, aktif ve inaktif kefir tanecikleri aracılığıyla yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi ile uyum sağlarken, biyosorpsiyon dengesi Tempkin ve Langmuir izoterm modelleri ile uyum göstermiştir [115].

Eylem Pehlivan vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada, RR195 boyasını sulu çözeltilerdenuzaklaştırmak için, adsorban olarak narın posası kullanılmıştır. Aktif karbonu elde etmek için narın posası kullanılmıştır. Aktif karbonun üretimi için; sıcaklık, emme oranları ve emme süreleri değişkenlerinin etkileri incelenmiştir. Aktivasyon için deneyler, KOH kimyasalı kullanılması ile, 500 °C ve 700 °C'de farkklı sıcaklıklar için (0.5/1); (1/1);(2/1) farklı emme oranlarında, 24 ve 48 saat aralığındaki emme süresi içinde gerçekleşmiştir. Aktif karbonların elde edilmesi sonucundakarakterizasyonu için BET, FTIR, ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma için optimum giderim; pH 1'te, 10 g/L adsorbanda, 50 ppm başlangıç konsantrsyonu ve 25 °C'de %96.60 olmuştur [116].

8

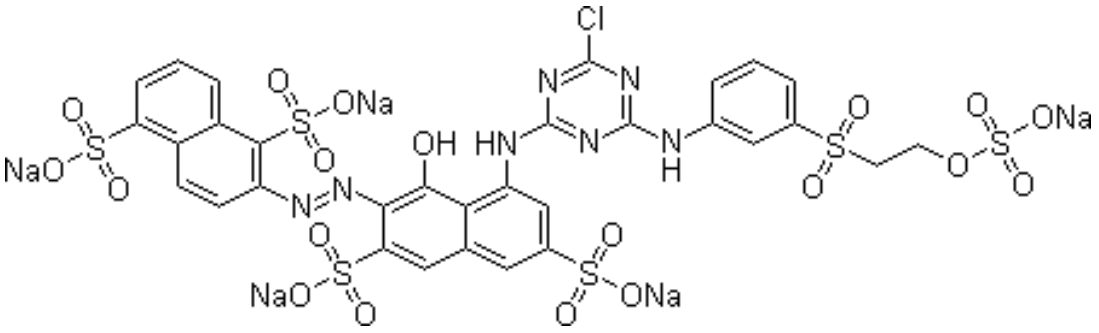
MATERYAL VE METOD

8.1 Deneyde Kullanılan Materyaller

Tez çalışması için, adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Boyar madde olarak Reaktif Kırmızı 195, adsorban madde olarak da kapya biber çekirdeği tercih edilmiştir.

8.1.1 Reaktif Kırmızı 195

Tekstil ürünlerinde boyama işleminde yaygın olarak kullanılan reaktif kırmızı 195 boyar maddesi Alfa Kimya firmasından temin edilmiştir. Bu boyar madde; tekstilde, kağıtta ve mürekkepte yaygın kullanılmaktadır. Yapısında –N = N– (azot) bağları, klorürler ile reaktif gruplar içermektedir [117]. RR195 mono azo boyar maddesinin molekül yapısı Şekil 8.1'de gösterilmiştir.



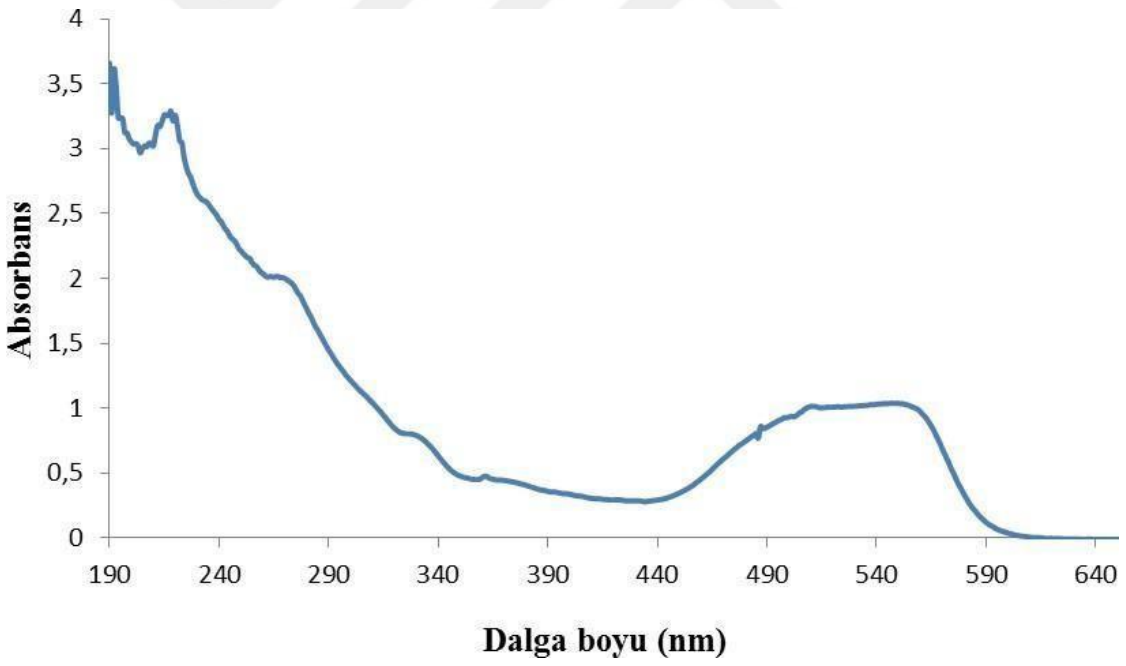
Şekil 8.1 Reaktif kırmızı 195'e ait moleküler yapı [117].

Reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin fiziksel nitelikleri Tablo 8.1 'de gösterilmiştir.

Tablo 8.1. Reaktif Kırmızı 195 boyar maddesinin özellikleri [118].

Boyar Madde	**Reaktif Kırmızı 195**
Kimyasal Formülü	$C_{31}H_{19}ClN_7O_{19}S_6Na_5$
Molekül Ağırlığı (g mol^{-1})	**1136.31**
Dalga Boyu λmax (nm)	**540**

Reaktif Kırmızı 195 boyasının dalga boyu adsorbans grafiği Şekil 8.2 de gösterilmiştir.



Şekil 8.2 Reaktif kırmızı 195' e ait UV-vis spektrumu [119].

8.1.2 Kapya Biber Çekirdeği

Bu çalışmada, adsorban madde olarak kapya biber çekirdeği kullanılmıştır. Kapya biber İstanbul'da bulunan bir manavdan temin edilmiştir. Kapya biberin çekirdekleri çıkartılarak saf suda yıkanmıştır. Sonra 80°C sıcaklıkta 24 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Ardından kurumuş çekirdekler robotta öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 8.3 Öğütülmüş kapya biber çekirdeği

8.2. Deneyde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

8.2.1 Etüv

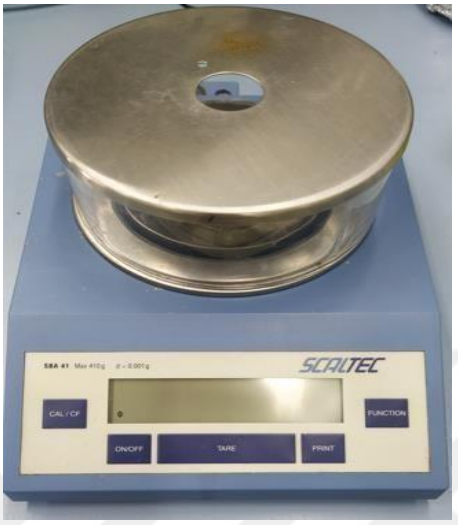
Kurutma işlemi için Memmert markalı etüv kullanılmıştır. Bu cihaz, maksimum 300°C'ye kadar ayarlanabilmekte ve 53 L kapasiteye sahiptir. Şekil 8.4'te gösterilmektedir.



Şekil 8.4. Etüv

8.2.2 Hassas Terazi

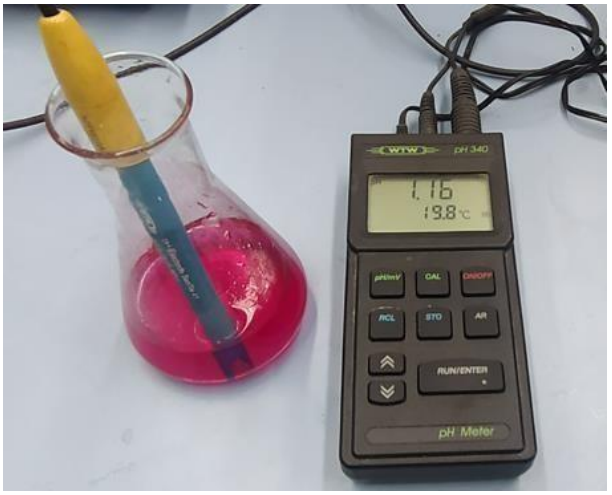
Tartım işlemleri için Scaltec marka SBA 41 model hassas terazi kullanılmıştır. Bu terazi maksimum 410 gram ağırlığında tartım işlemi yapılmaktadır ve 0.001 gram hassasiyete sahiptir. Şekil 8.5'te gösterilmektedir.



Şekil 8.5 Hassas terazi

8.2.3 pH Metre

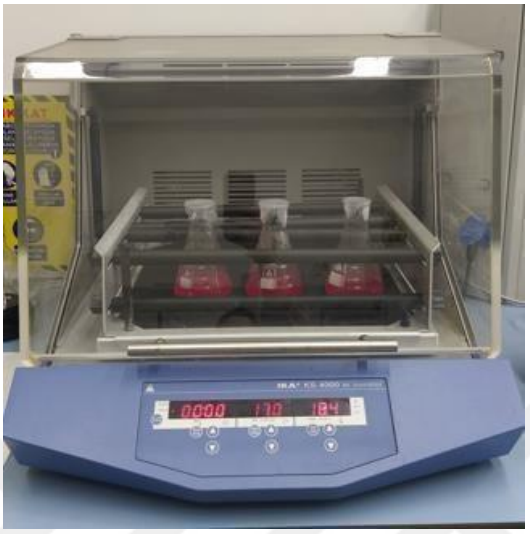
Çözeltinin pH'ını ayarlama işlemleri için WTW–pH 340 markalı model kullanılmıştır. Şekil 8.6'da gösterilmektedir.



Şekil 8.6 pH metre

8.2.4 Orbital Çalkalayıcı

Hazırlanan çözeltinin çalkalanmasında IKA KS 4000 IC modeli kullanılmıştır. Cihazın hızı 10-500 rpm aralığında, sıcaklığı ise 5°C-80°C aralığında ayarlanabilmektedir. Orbital çalkalayıcı Şekil 8.7'de gösterilmektedir.



Şekil 8.7 Orbital çalkalayıcı

8.2.5 Mikrosantrifüj

Numunelerdeki çözeltilerin santrifüjlenmesi amacıyla, HETTICH marka 1.2 kg/dm^3 kapasiteye sahip, 0-13000 devir/dakika arasında ayarlanan dönme hızı olan mikrosantrifüj kullanılmıştır. Mikrosantrifüj Şekil 8.8'de gösterilmektedir.



Şekil 8.8 Mikrosantrifüj

8.2.6 UV/VIS Spektrofotometre

Numunelerin absorbanslarını ölçebilmek için Shimadzu marka, UV-1800 model UV/VIS spektrofotometresi kullanılmıştır. UV/VIS spektrofotometresi Şekil 8.9'da gösterilmektedir.



Şekil 8.9 UV/VIS Spektrofotometresi

8.2.7 Mini Robot

Kapya biber çekirdeklerini öğütmek için Beko BKK-1156 mini robot kullanılmıştır. Şekil 8.10'da gösterilen robot 400 W gücünde olup 0.9 lt kapasiteye sahiptir.



Şekil 8.10 Mini robot

8.2.8 Mikro Pipet

Deneylerde adsorpsiyon prosesinde zamana karşı alınan numuneleri hazırlamak için kullanılan Isolab markalı ayarlanabilir otomatik pipetler Şekil 8.11'de gösterilmiştir. Hacmi 100-1000 µL ve 1000 - 5000 µL arasında iki farklı mikro ipet kullanılmıştır.



Şekil 8.11 Mikro pipet

8.3 Adsorpsiyon Deney Metodu

Bu çalışmada, Reaktif Kırmızı 195 boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderim prosesi için adsorpsiyon yöntemi tercih edilmiştir. Adsorban madde olarak, kapya biber çekirdekleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesi üzerine pH, sıcaklık ve adsorban dozajı parametreleri gibi bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerine etkisi incelenmiştir. pH değerleri 1, 2 ve 3; sıcaklık değerleri 20°C, 30°C ve 40°C; adsorban dozajları ise 0.25g/100 mL, 0.5g/100 mL ve 0.75g/100 mL olarak belirlenmiştir. Deneyler için hazırlanan çözeltilerin boyar madde konsantrasyonu 100 ppm (mg/L) olup bu değer sabit olarak değerlendirilmiştir.

Çözeltinin pH ve sıcaklık değerleri ayarlandıktan sonra erlenmayer, orbital çalkalayıcının içine koyulmuştur ve belirlenen miktarda adsorban eklenerek 60 dakika boyunca adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Çalkalayıcının hızı ise 170 rpm olarak ayarlanmıştır. Mikropipet ile zamana karşı numuneler alınarak 12000 rpm hızda ve 4 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrasında numunelerin absorbans değerleri UV spektrofotometre ile 540 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Ölçülen bu absorbans değerleri ile boyar madde giderimi için yüzde giderim hesaplamaları yapılmıştır.

8.4 Adsorplanan Boyar Madde Miktarı ve Giderim Yüzdesi Hesaplama

Sulu çözeltilerden boyar madde giderim yüzdesi hesaplanabilmesi için Denklem 8.1 kullanılmaktadır [83].

Boyar madde giderim yüzdesi;

$$\% = \frac{(Ci - Ca)}{Ci}\ x\ 100 \tag{8.1}$$

Burada;

Ci: başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonunu (mg/L)

Ca: çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)

Adsorplanan boyar maddelerin miktarı ise Denklem 8.2 ile hesaplanmıştır [83].

$$q = \frac{(Ci - Ca)V}{m} \quad (8.2)$$

Bu denklemdeki;

q: adsorplanan boyar maddenin miktarını (mg/g)

V: çözeltinin hacmini (L)

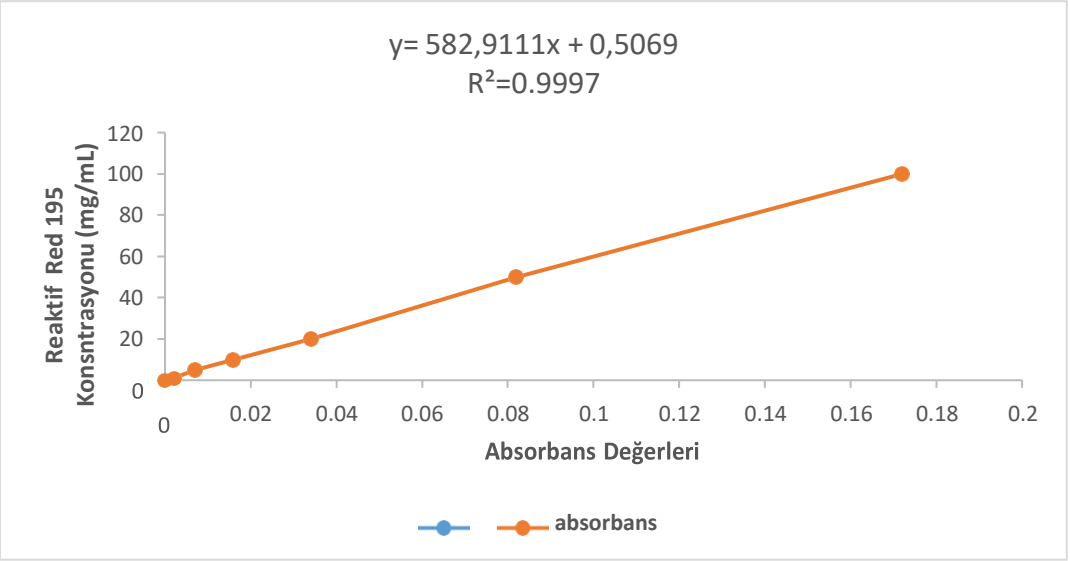
m: adsorbanın kütlesini(g) göstermektedir

8.5 Kalibrasyon Eğrisi

Reaktif kırmızı 195 çözeltisinden farklı ppm değerlerinde hazırlanmış numuneler için absorbans değerleri UV/VIS spektrofotometresiyle 540 nm dalga boyunda okunmuştur. Çözeltilerin konsantrasyon değerleri ve ortalama absorbansları Tablo 8.2'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiği ise Şekil 8.12'de gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre, regresyon katsayısı (R^2) = 0.9997 olarak bulunmuştur.

Tablo 8.2 Reaktif kırmızı 195 boyar maddesine ait kalibrasyon eğrisi değerleri

Konsantrasyon Değeri (mg/L)	Absorbans Değeri (Ortalama)
0.0	0.000
1.0	0.002
5.0	0.007
10.0	0.016
20.0	0.034
50.0	0.082
100.0	0.172



Şekil 8.12 Konsantrasyon- absorbans grafiği

8.6 Deneysel Tasarım Analizi ve Uygunluk Analizleri

Bu çalışmada, bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerine etkisini incelemek amacıyla Design Expert 11 optimizasyon programı kullanılmıştır. Optimizasyon için üç faktörlü Box-Behnken tasarım yöntemi tercih edilmiştir. Üç farklı bağımsız parametrenin Reaktif kırmızı 195 boyar maddesi gidermindeki etkileşimlerinin değerlendirilmesi ve optimizasyonu neticesinde 5'i aynı olmak üzere toplam 17 adet deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Bağımsız değişkenler; sıcaklık (A: 20°C, 30°C ve 40°C), pH (B: 1, 2 ve 3) ve adsorban dozajı (C: 0.25 g/100 mL, 0.5 g/100mL ve 0.75 g/100 mL) olarak belirlenmiştir. Deneylerde tercih edilen başlangıç boyar madde konsantrasyonu ise sabittir ve 100 mg/L'dir.

Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak en uygun matematiksel model elde edilmiştir. Modelin hassasiyeti için beş orta nokta deneyi yapılmıştır. Oluşturulan modelin istatiksel analizi, varyans analizi (ANOVA) uygulanarak yapılmıştır ve optimum koşullar belirlenmiştir. R^2 ile F değerleri hesaplanmıştır.

9

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

9.1 Kapya Biber Çekirdeği ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

9.1.1 Deneysel Tasarım

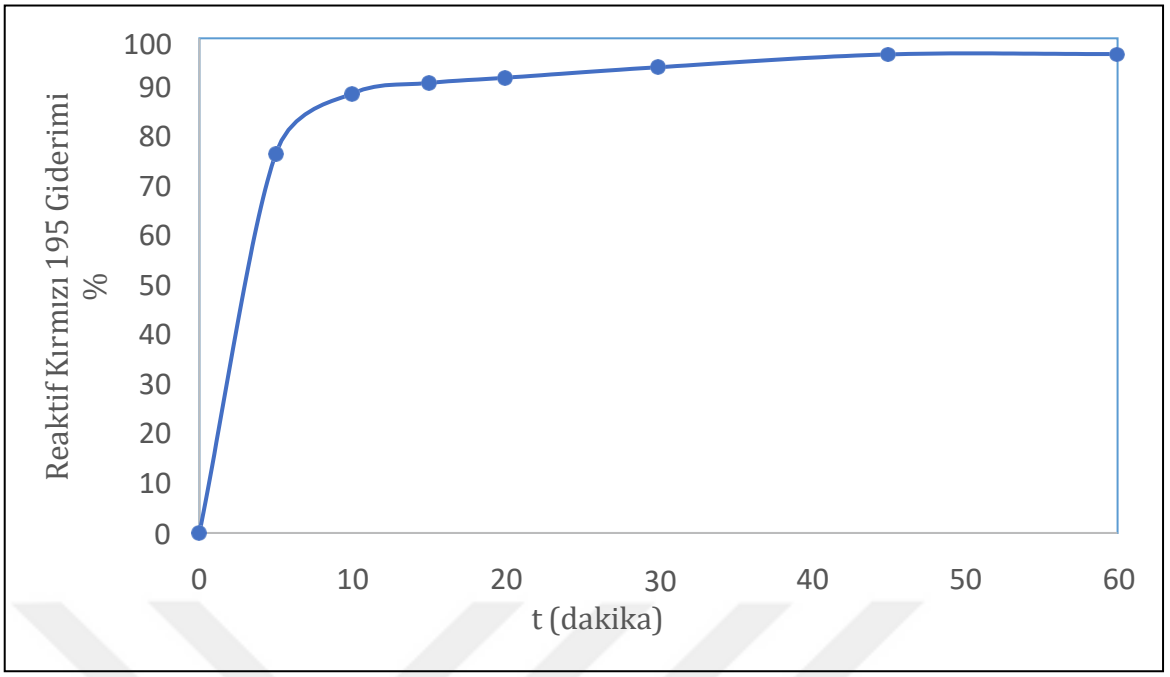
Reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi için Box-Behnken tasarım metodu için belirlenmiş olan parametreler ve seviyeleri Tablo 9.1'de gösterilmektedir. Bu parametrelerin kombinasyonları ile 5 tanesi aynı olmak üzere toplam 17 adet deneysel çalışma ve bu deneylerden elde edilen reaktif kırmızı 195 boyar maddesi için giderim değerleri Tablo 9.2'de verilmiştir. Yapılan 17 deneye ait zamana karşı elde edilen reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin % giderimleri Şekil 9.1-9.17'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 9.1 Parametreler ve seviyeler

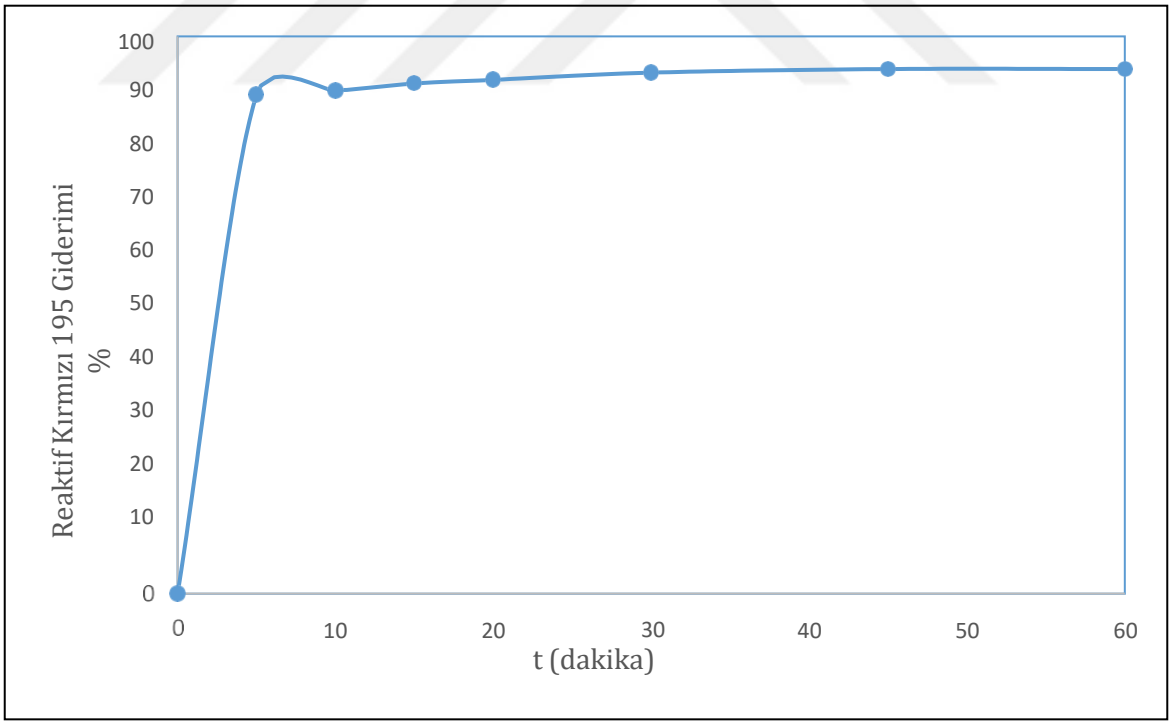
PARAMETRE	BİRİM	DÜŞÜK (-1)	ORTA (0)	YÜKSEK (+1)
pH (A)	-	1	2	3
Sıcaklık, T (B)	°C	20	30	40
Adsorban Dozajı, AD (C)	g/100 mL	0.25	0.5	0.75

Tablo 9.2 Box-Behnken metodu ile deneysel tasarım ve boyar madde giderimi % değerleri

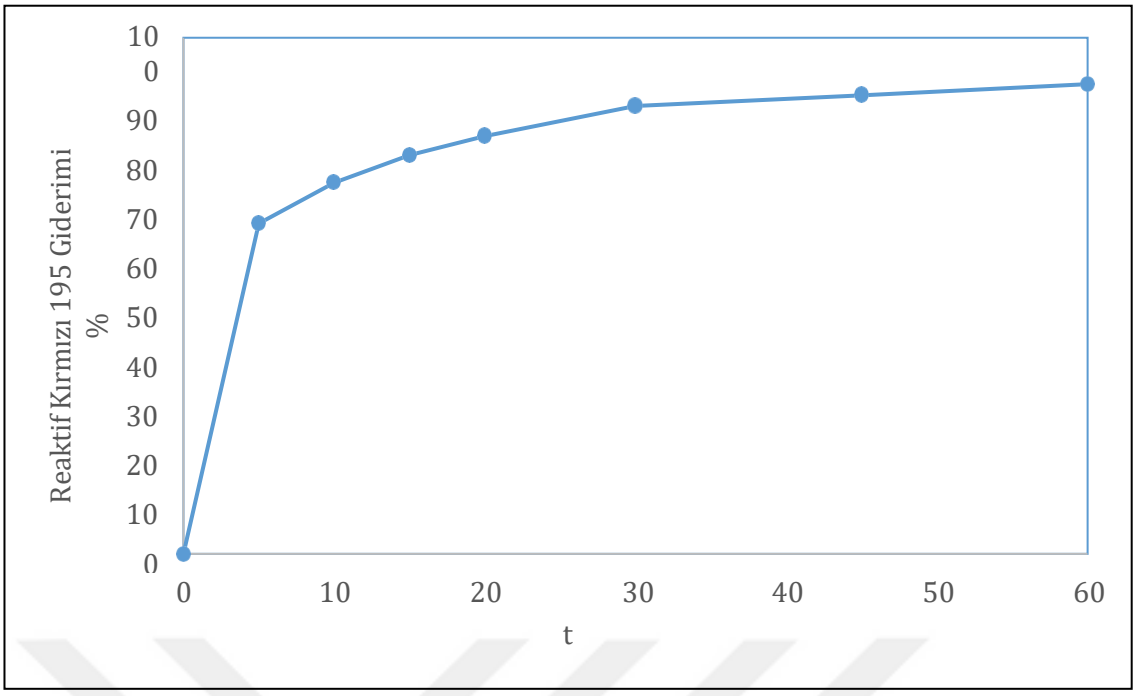
Deney No	pH A	T°C B	Ads. Dozajı (g/100 mL) C	% Giderim
1	2	30	0.5	96.80
2	1	30	0.75	94.15
3	2	40	0.25	91.00
4	1	20	0.5	94.59
5	1	40	0.5	92.00
6	2	40	0.75	93.87
7	3	20	0.5	68.38
8	1	30	0.25	85.61
9	2	30	0.5	96.44
10	3	40	0.5	74.30
11	3	30	0.75	81.59
12	2	20	0.75	98.38
13	3	30	0.25	63.44
14	2	30	0.5	97.82
15	2	30	0.5	96.55
16	2	30	0.5	97.26
17	2	20	0.25	91.44



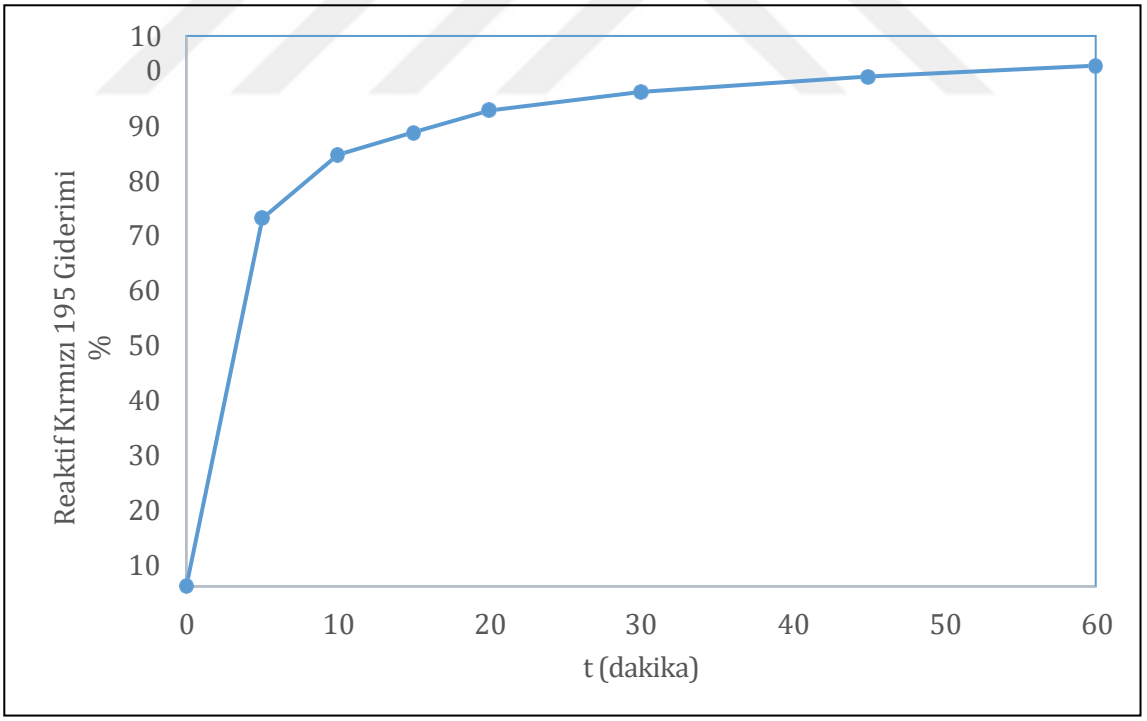
Şekil 9.1 Deney 1'e ait reaktif kırmızı 195 % giderimi
(pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL, T = 30°C)



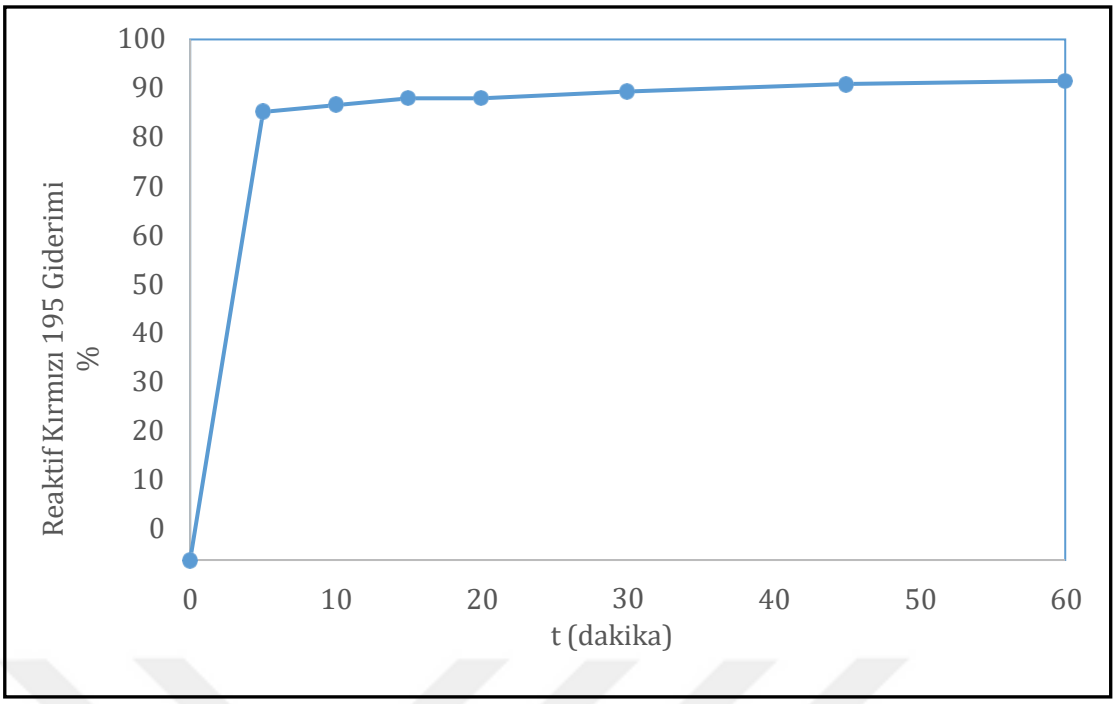
Şekil 9.2 Deney 2'ye ait reaktif kırmızı 195 %giderimi
(pH = 1, AD = 0.75 g/100mL, T = 30°C)



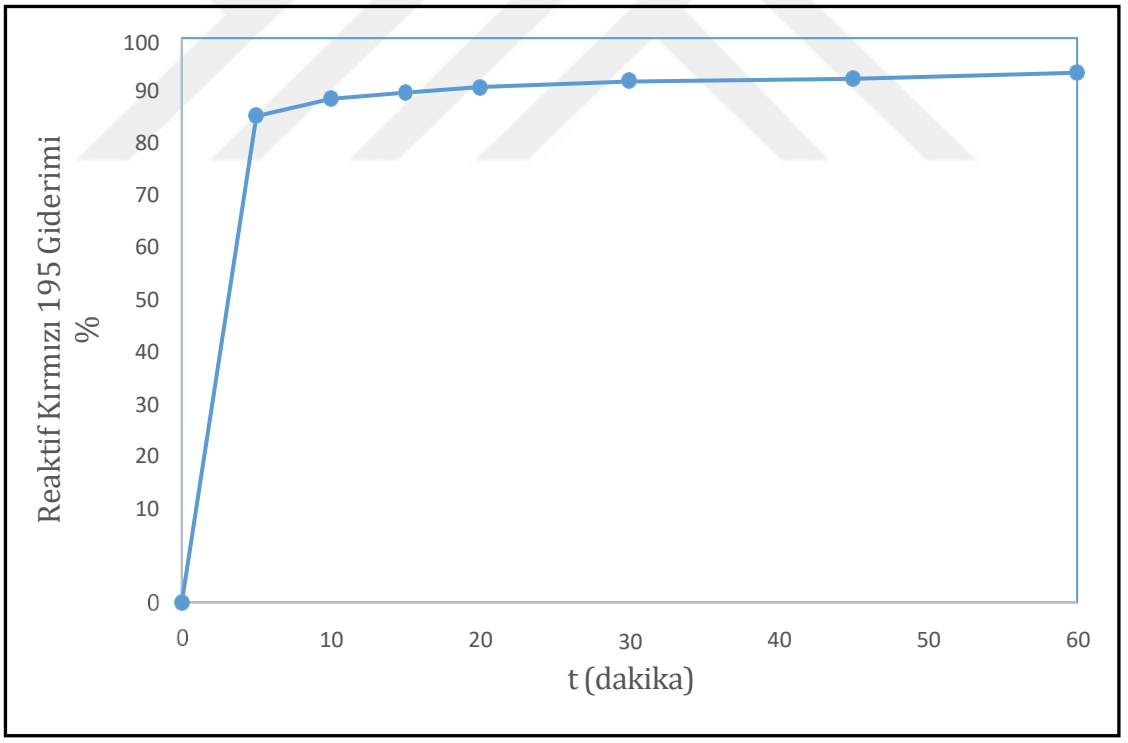
Şekil 9.3 Deney 3'e ait reaktif kırmızı 195 % giderim değeri (pH = 2, AD = 0.25 g/100 mL, (T = 40°C)



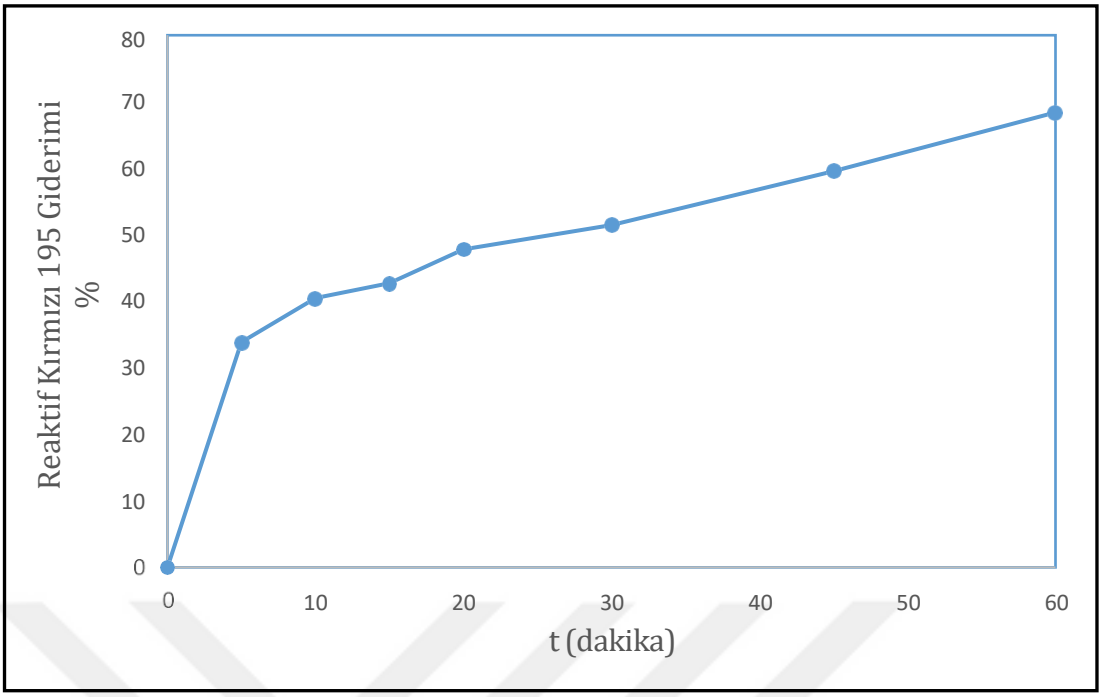
Şekil 9.4 Deney 4'e ait reaktif kırmızı 195 % giderimi (pH = 1, AD = 0.25 g/100 mL, T= 20°C)



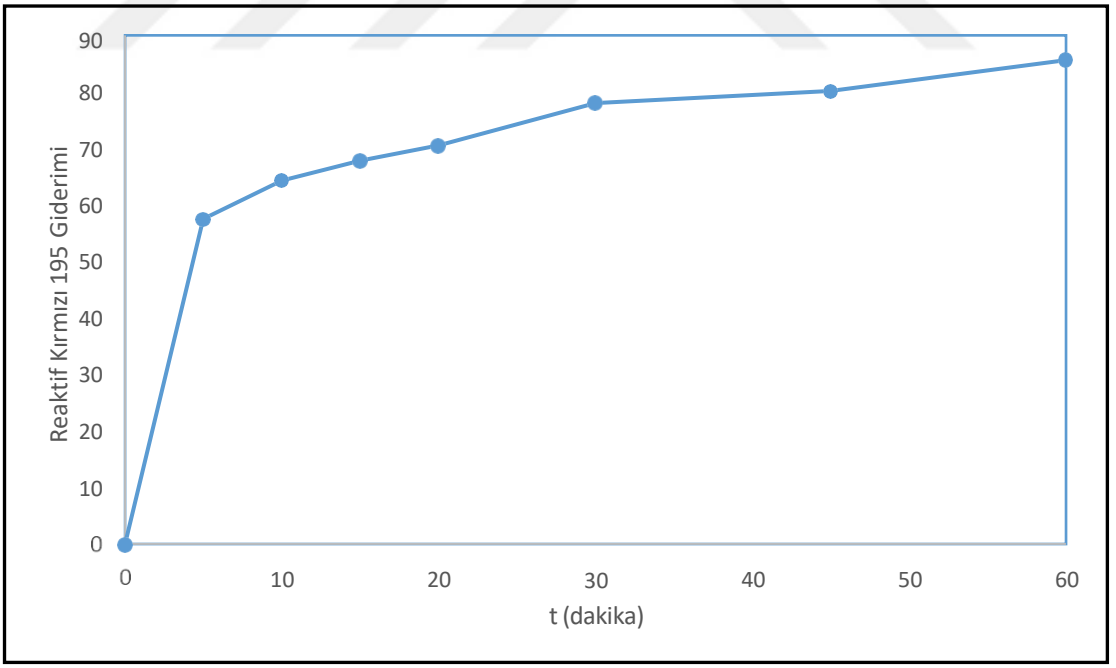
Şekil 9.5 Deney 5'e ait reaktif kırmızı 195 % giderimi
(pH = 1, AD = 0.5 g/100mL, T = 40°C)



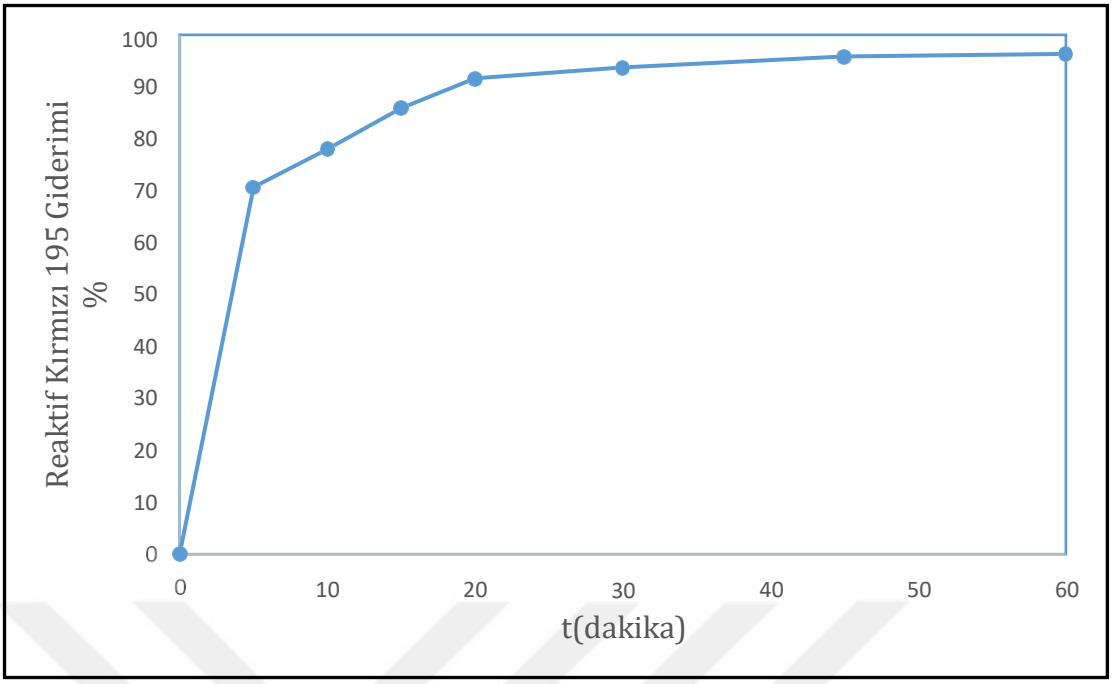
Şekil 9.6 Deney 6'ya ait reaktif kırmızı 195 % giderimi
(pH = 1, AD = 0.5 g/100mL, T = 40 °C)



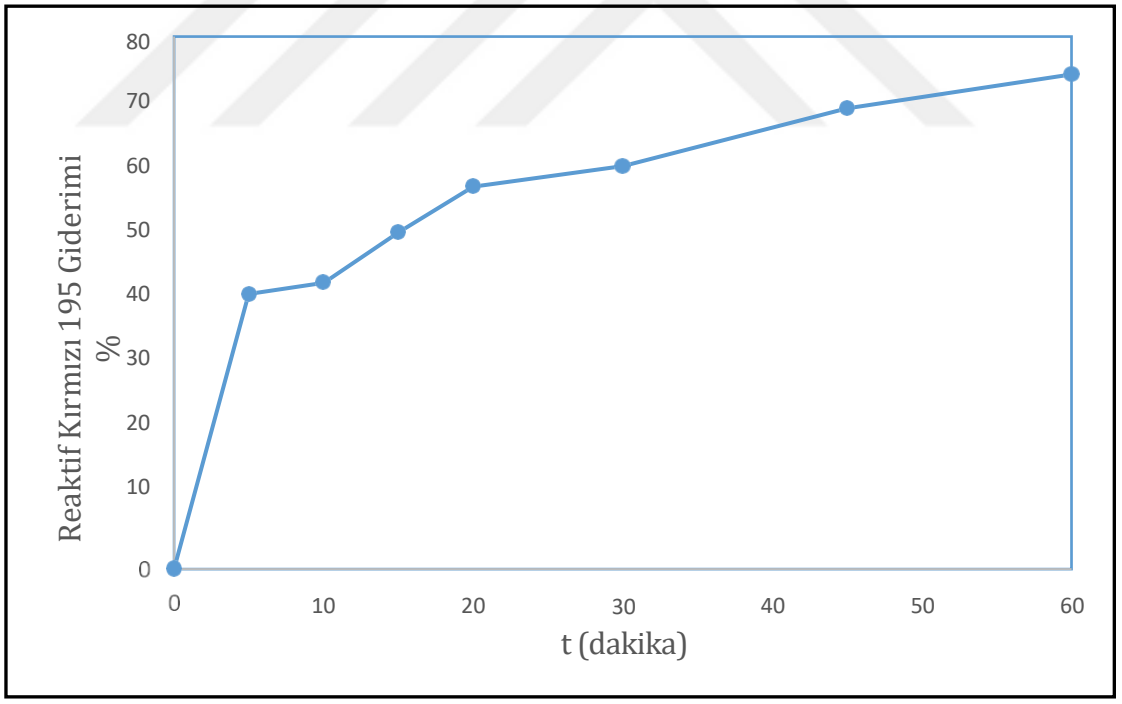
Şekil 9.7 Deney 7'e ait reaktif kırmızı 195 % giderimi (pH = 3, AD = 0.5 g/100 mL, T = 20°C)



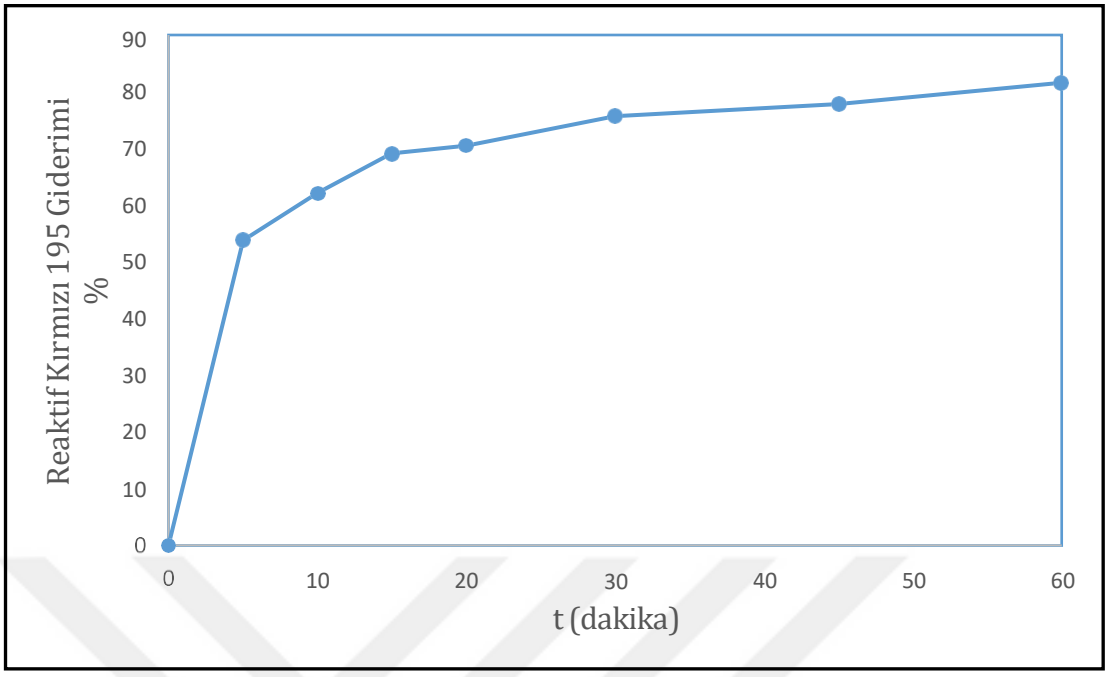
Şekil 9.8 Deney 8'e ait reaktif kırmızı 195 %giderimi (pH = 1, AD = 0.25g/100mL, T = 30°C)



Şekil 9.9 Deney 9'a ait reaktif kırmızı 195 % giderimi
(pH = 2, AD = 0.5 g/100mL, T = 30 °C)

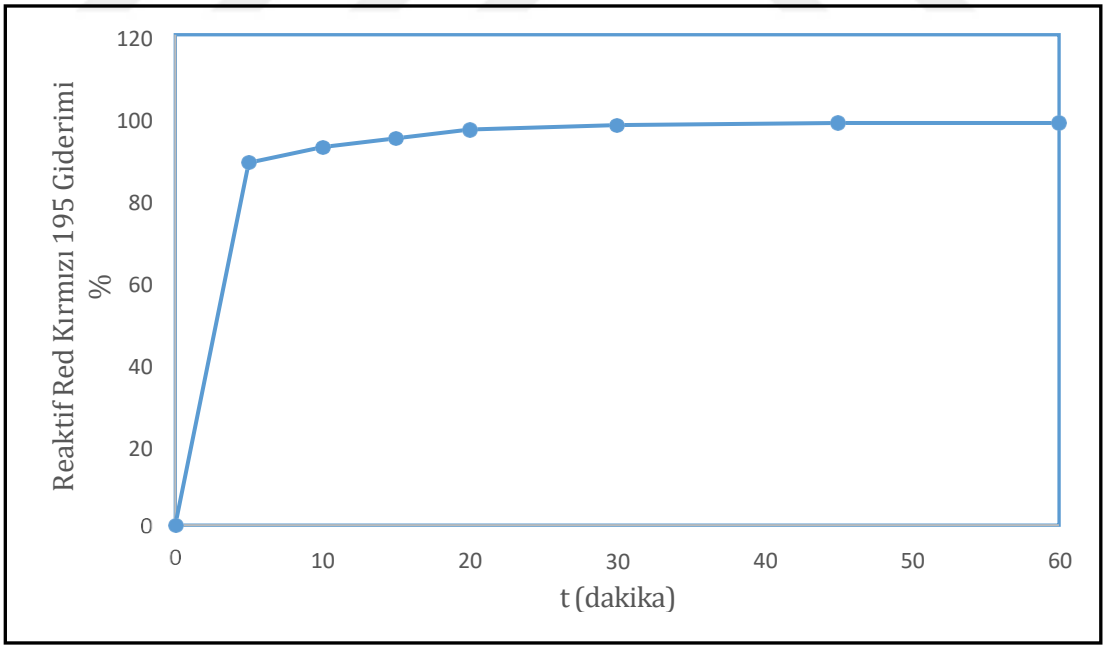


Şekil 9.10 Deney 10'a ait reaktif kırmızı 195 % giderimi
(pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL, T = 30°C)



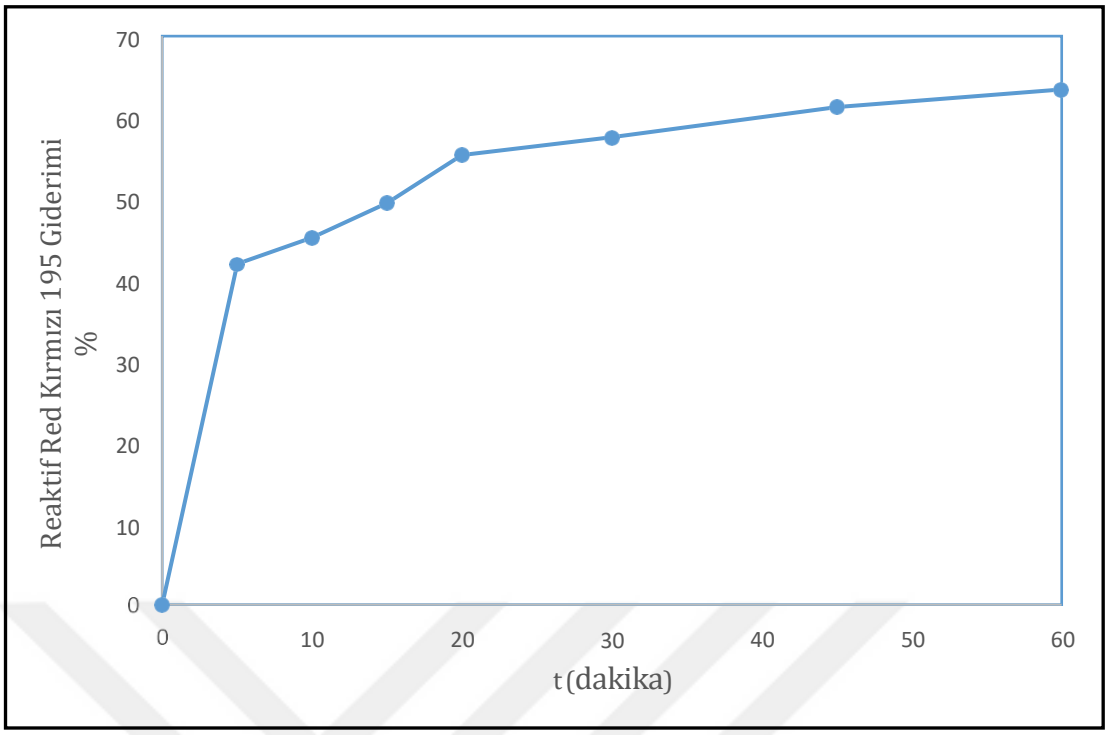
Şekil 9.11 Deney 11'e ait reaktif kırmızı 195 % giderimi

(pH = 3, AD = 0.75 g/100 mL, T = 30°C)



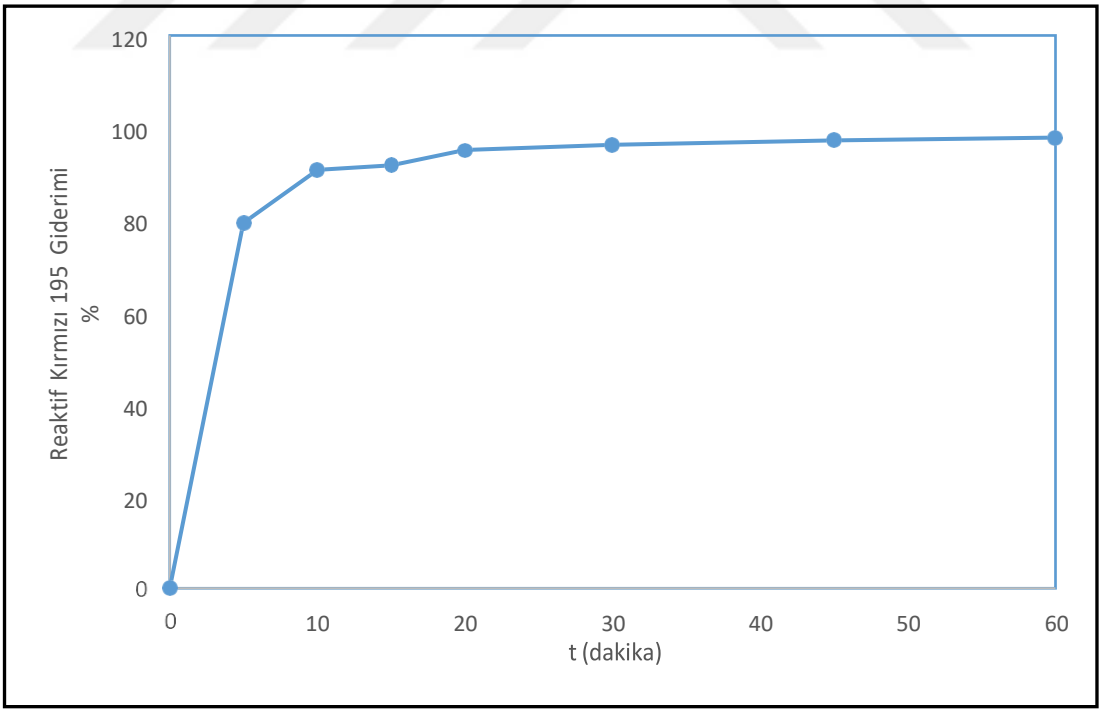
Şekil 9.12 Deney 12'ye ait reaktif kırmızı 195 % giderimi

(pH = 2, AD = 0.75 g/100 mL, T = 20°C)

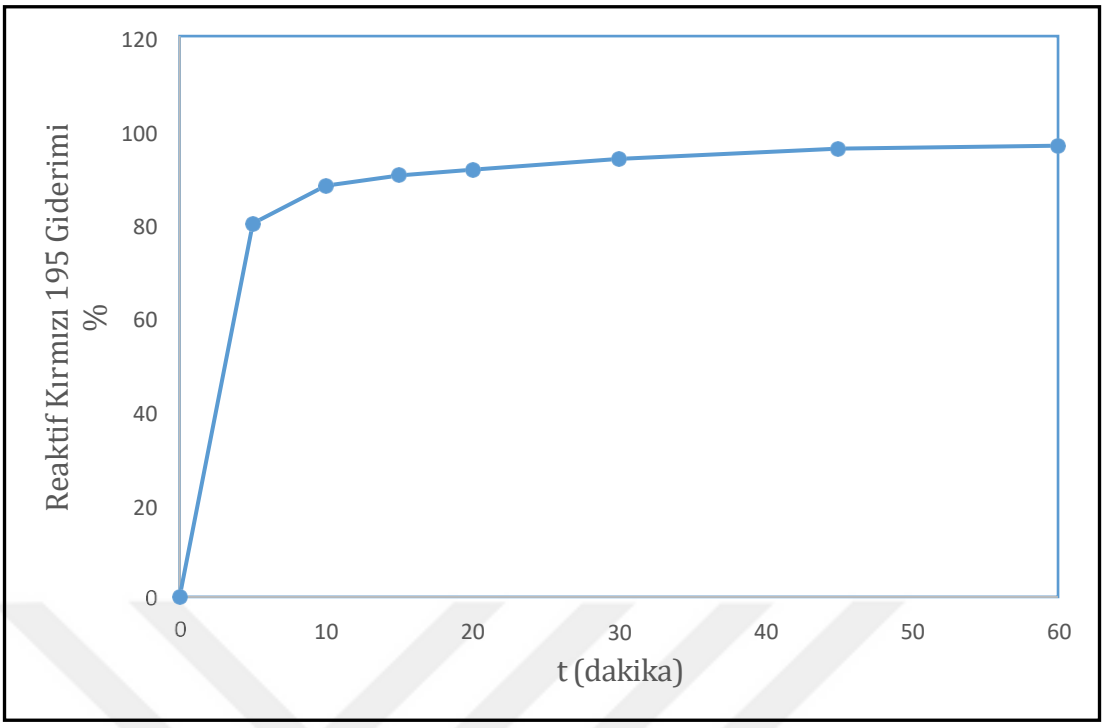


Şekil 9.13 Deney 13'e ait reaktif kırmızı 195 % giderimi

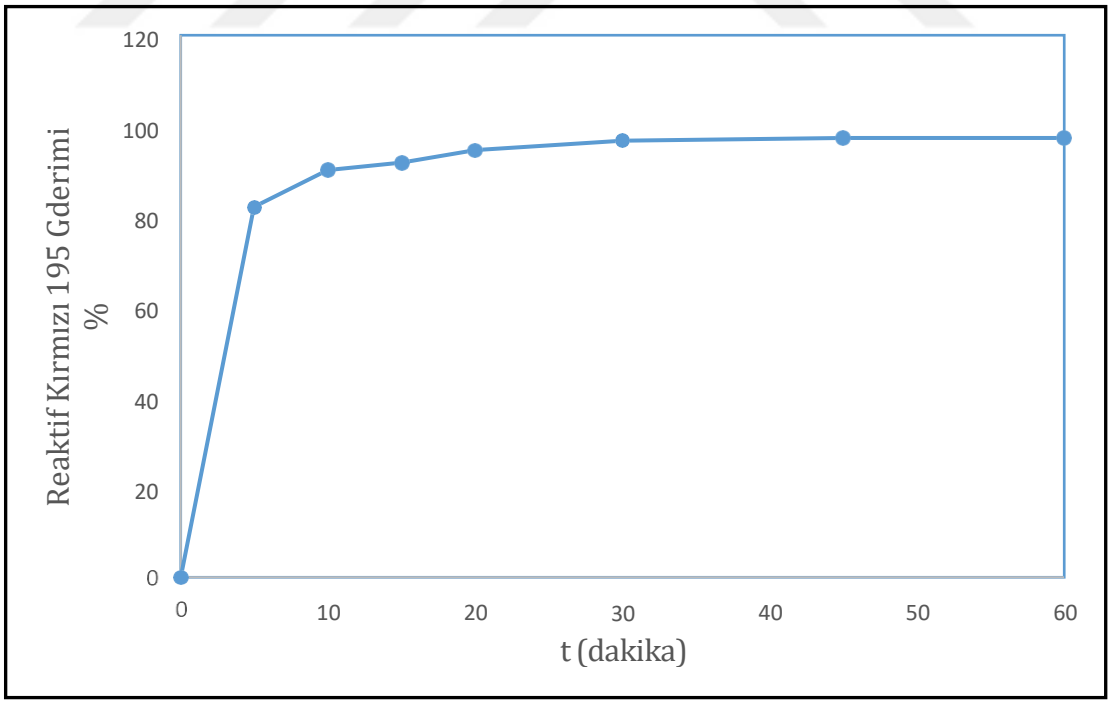
(pH = 3, AD = 0.25 g/100 mL, T = 30°C)



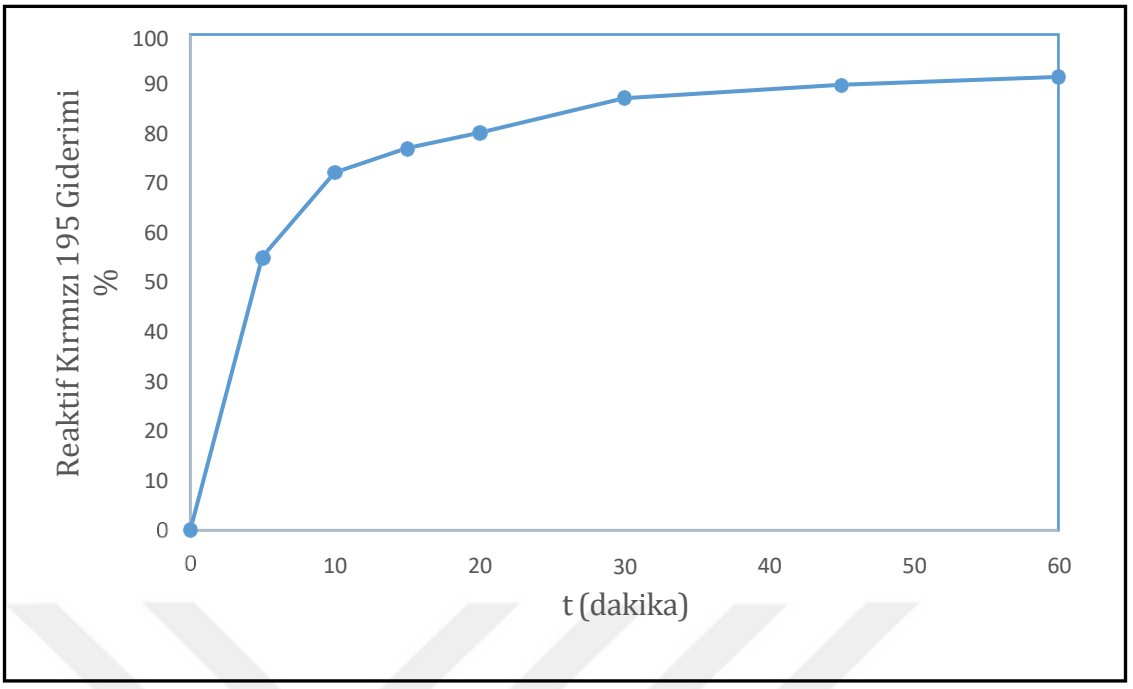
Şekil 9.14 Deney 14'e ait reaktif kırmızı 195 % giderimi
(pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL, T=30°C)



Şekil 9.15 Deney 15'e ait reaktif kırmızı 195 %giderimi (pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL, T = 30°C,)



Şekil 9.16 Deney 16'ya ait reaktif kırmızı 195 % giderimi (pH = 2, AD = 0.5 g/100 mL, T = 30°C)



Şekil 9.17 Deney 17'e ait reaktif kırmızı 195 % giderimi (pH = 2, AD = 0.25 g/100 mL, T= 20°C)

Reaktif kırmızı 195 % giderim değerleri ile bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkinin ikinci dereceden denkleme uygun olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen Denklem 8.1'de aşağıda gösterilmektedir.

$$\text{Giderim (\%)} = 51{,}39375 + 33{,}27025\,(\text{pH}) + 0{,}413850\,(\text{T}) + 46{,}71100\,(\text{AD}) + 0{,}211500\,(\text{pH})*(\text{T}) + 9{,}61000\,(\text{pH})*(\text{AD}) - 0{,}40800\,(\text{T})*(\text{AD}) - 13{,}56475\,(\text{pH}^2) - 0{,}010873\,(\text{T}^2) - 35{,}43600\,(\text{AD}^2) \quad (8.1)$$

9.1.2 Modelin Belirlenmesi ve Doğrulanması

Box-Behnken metodunun istatistiksel analizi, ANOVA (varyans analizi) ile yapılmıştır. Yapılan analizin sonuçları Tablo 9.3-9.6'da gösterilmiştir. Tablo 9.3'te verilere göre, model F değeri 26.13 'tür ve bu değer modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. p değerlerinin 0.0500 değerinden küçük olması, model anlamlı terimler olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliği F değeri ise 54.83'dir. Bu değer, uyum eksikliğinin anlamlı olmadığını ve deneysel hataları içermediğini göstermektedir.

Tablo 9.3 Quadratic modelin varyans analizleri

Kaynaklar	Karelerin Toplamı	df	Ortalama Kareler	F-Değerler	P-Değerler
Model	1813.77	9	201.53	25.13	0.0002
A-pH	774.41	1	774.41	96.57	< 0.0001
B-T	0.3042	1	0.3042	0.0379	0.8511
C-Ads. Amount	166.62	1	166.62	20.78	0.0026
AB	17.89	1	17.89	2.23	0.1789
AC	23.09	1	23.09	2.88	0.1335
BC	4.16	1	4.16	0.5190	0.4946
A^2	774.75	1	774.75	96.62	< 0.0001
B^2	4.98	1	4.98	0.6207	0.4566
C^2	20.65	1	20.65	2.58	0.1526
Arta Kalan	56.13	7	8.02		
Uyum Eksikliği	54.83	3	18.28	56.18	0.0010
Hata	1.30	4	0.3253		
Düzeltilmiş Toplam	1869.91	16			

Tablo 9.4 Karelerin sıralı modeli toplamı

Kaynaklar	Karelerin Toplamı	df	Ortalama Kareler	F-Değerler	P-Değerler	
Ortalamalar ve Toplamlar	1.348E+05	1	1.348E+05			
Doğrusal ve Ortalama	941.33	3	313.78	4.39	0.0242	
2FI ve Doğrusal	45.14	3	15.05	0.1703	0.9140	
Quadratik ve2FI	**827.30**	**3**	**275.77**	**34.39**	**0.0001**	**Önerilen**
Kübik ve Quadratik	54.83	3	18.28	56.18	0.0010	
Arta Kalan	1.30	4	0.3253			
Toplam	1.367E+05	17	8038.95			

Tablo 9.5 Uyum istatistikleri

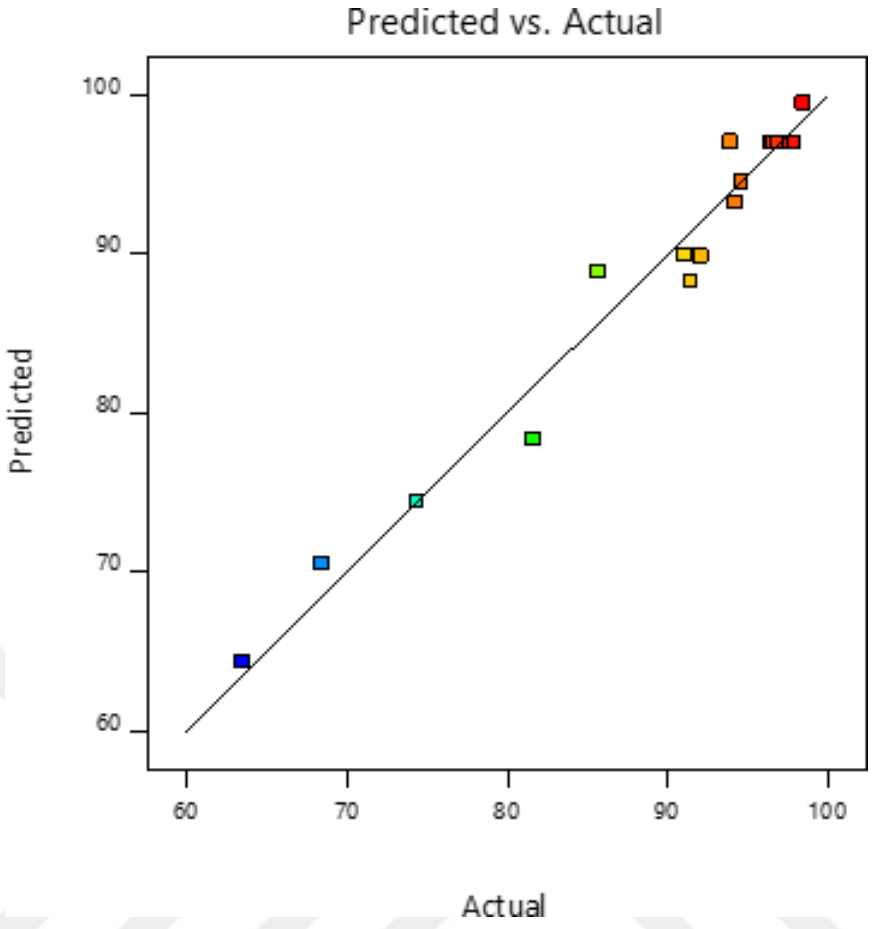
Std. Dev.	2.83	**R²**	0.9700
Mean	89.04	**Gerçek R²**	0.9314
C.V. %	3.18	**Tahmin R²**	0.5298
		Hassasiyet	16.1435

Hassasiyet (16.1435) ise 4'ten büyük bir orana sahiptir. Bu nedenle, modelin deneysel tasarım için uygun olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 9.6 Yanıt yüzey metodunda ikinci dereceden modellerin varyans analizi

Kaynak	Ardaşık p-değeri	Uyum Eksikliği p-değeri	Gerçek R^2	TahminR R^2	
Doğrusal	0.0242	< 0.0001	0.3888	0.1236	
2FI	0.9140	< 0.0001	0.2441	-0.7492	
quadratiklik	**0.0001**	**0.0010**	**0.9314**	**0.5298**	**Öneri**
Kübik	0.0010		0.9972		Karmaşıklık

Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi baz alınarak gerçekleştirilen deney verileri ve model denklemleriyle hesaplanmış % giderim değerleri Şekil 9.18'de gösterilmiştir.



Şekil 9.18 Reaktif kırmızı 195 adsorpsiyonunu deneysel ve teorik değer grafiği

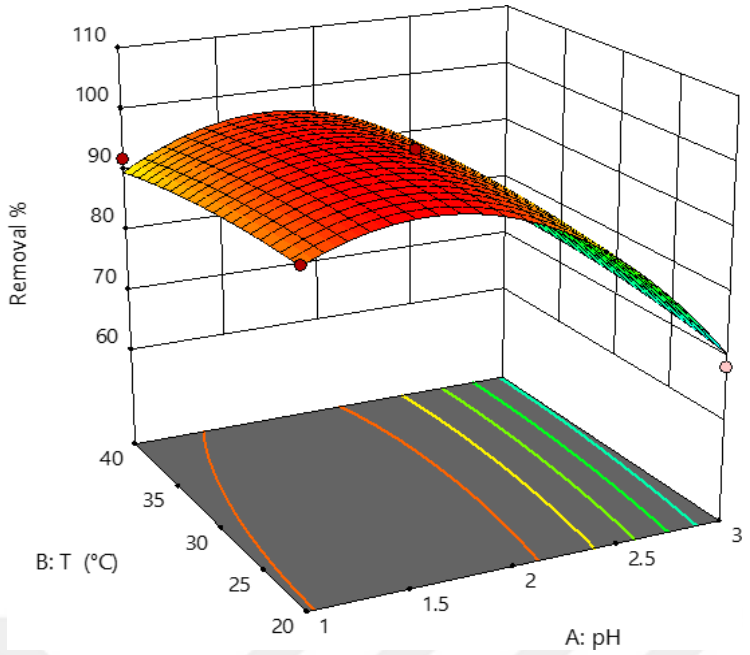
Box-Behnken metodunun kullanılmasıyla beraber kapya biber çekirdeği tozunun Reaktif kırmızı 195 boyar maddesi ile adsorpsiyon deneylerinde, optimum değerlere ulaşmak amacıyla Design Expert Deneysel Tasarım 11.0 Programı kullanılarak elde edilen en yüksek giderimin % giderim değeri Tablo 9.7'de verilmiştir.

Tablo 9.7 Adsorpsiyondan elde edilen optimum koşullar ve % giderim

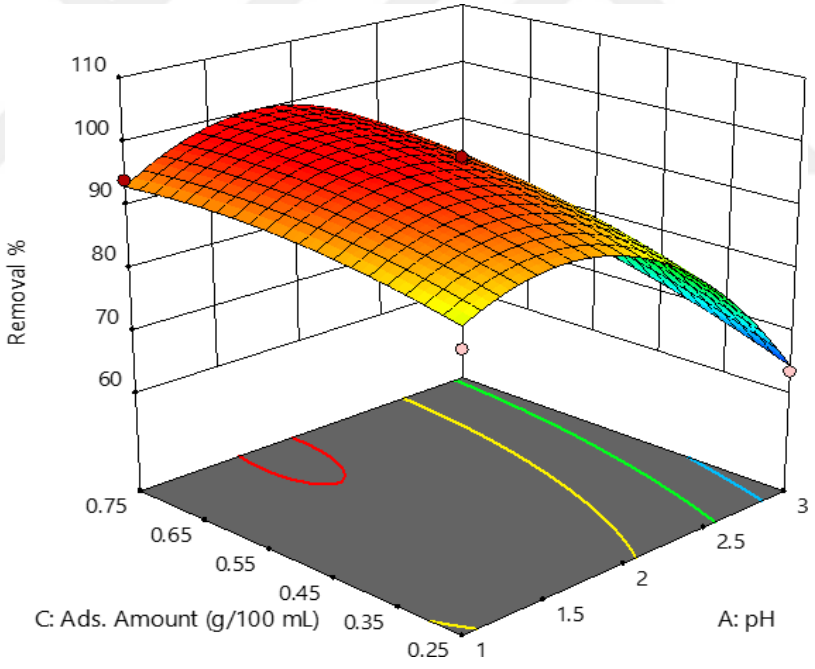
Değişken	Değer	% Giderim
pH	2	98.3870
Sıcaklık (°C)	20	
Adsorban Dozajı (g/100 mL)	0.75	

9.1.3 Box Behnken Modellemesinin 3D Yüzey Grafikleri

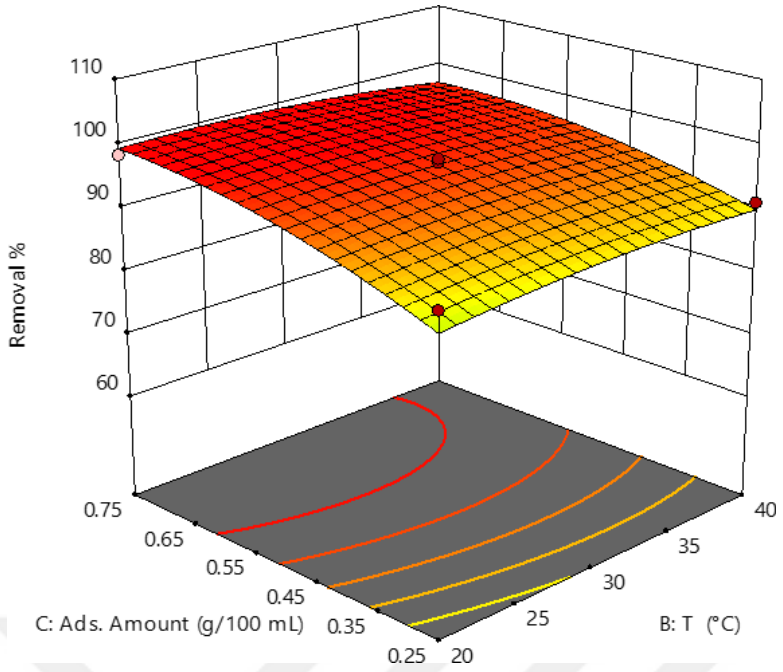
Box Behnken tasarımı ile elde edilen çıktıların değerlendirilmesi için 3D yüzey grafik modelleri incelenmiştir. Optimum koşullardaki parametreler ile oluşturulmuş 3D yüzey grafikleri Şekil 9.19 – 9.21'de gösterilmiştir.



Şekil 9.19 pH ve sıcaklığın % giderimin 3D cevap yüzey grafiği



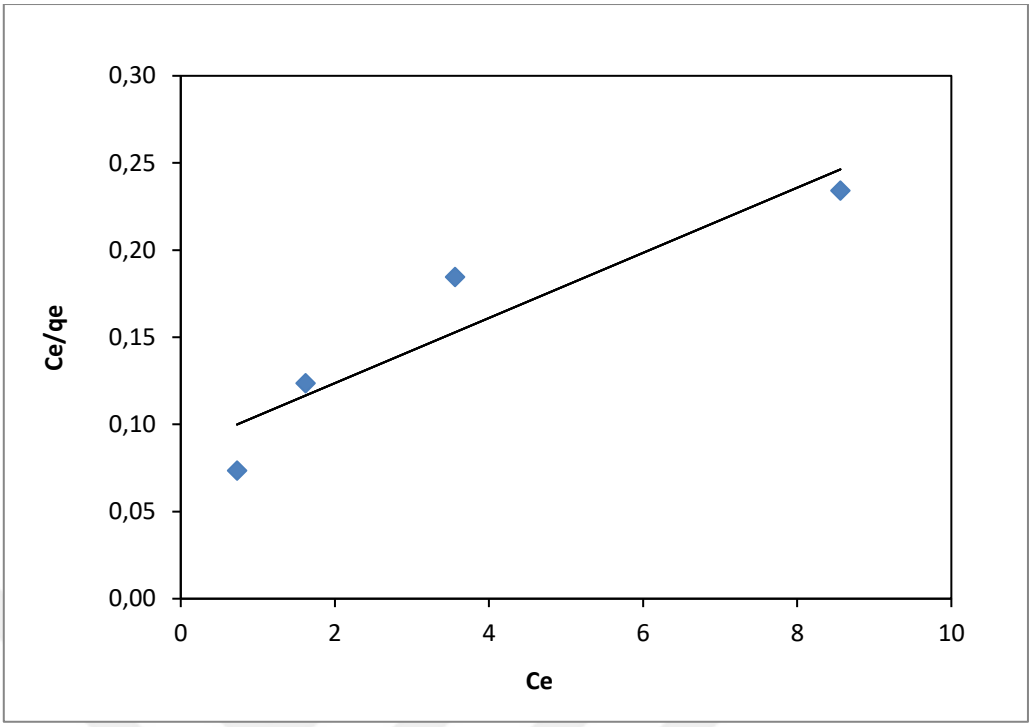
Şekil 9.20 Adsorban dozajı ve pH'ın % giderimin 3D cevap yüzey grafiği



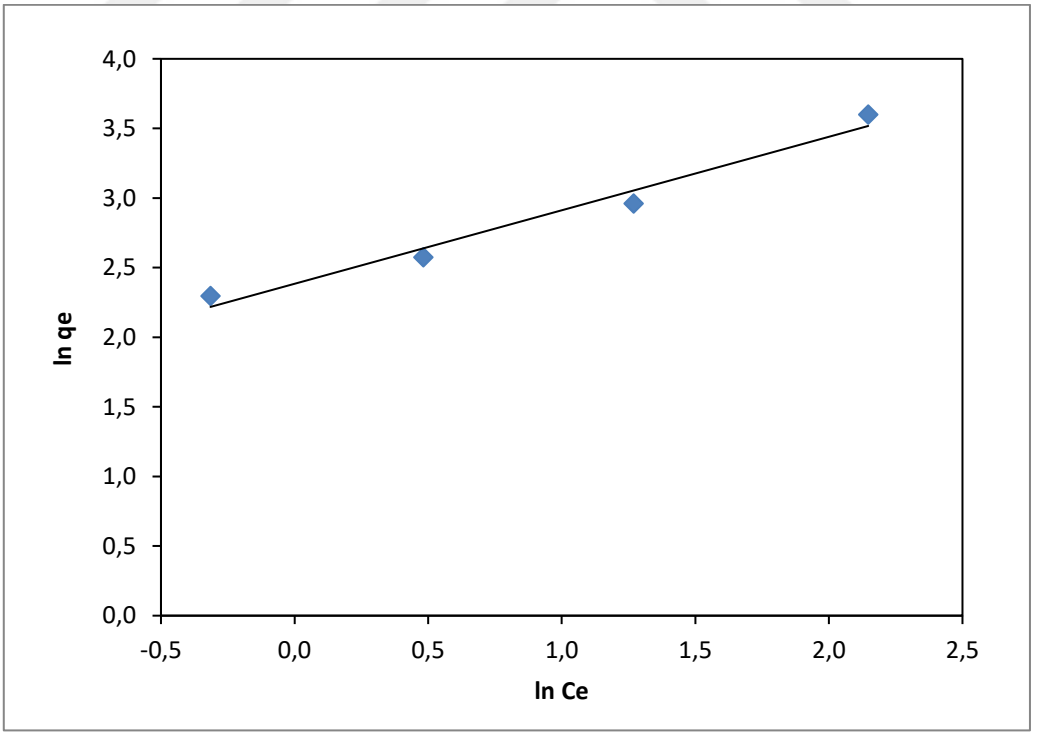
Şekil 9.21 Sıcaklık ve adsorban miktarının % giderimin 3D cevap yüzey grafiği

9.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Reaktif kırmızı 195 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları ile elde edilen çıktılar aracılığyla adsorpsiyon izoterm modelleri hesaplanmış ve hesaplanan bu sonuçlara göre model denklemlerinin birbiri ile kıyaslanması ile en uygun modelin hangisi olduğuna karar verilmiştir. Reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin kapya biber çekirdeği ile giderimi deneysel çalışmalarından elde edilen sonuçlar ile Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri değerlendirilmiştir (Şekil 9.22-9.23). Reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin kapya biber çekirdeği adsorpsiyonu için gerçekleştirilen izoterm modellerinin R^2 ve standart sapma (σ) değerleri Tablo 9.8'de gösterilmiştir.



Şekil 9.22 Reaktif kırmızı 195 kapya biber çekirdeği adsorpsiyonu-Langmuir izotermi



Şekil 9.23 Reaktif kırmızı 195 kapya biber çekirdeği adsorpsiyonu-Freundlich izotermi

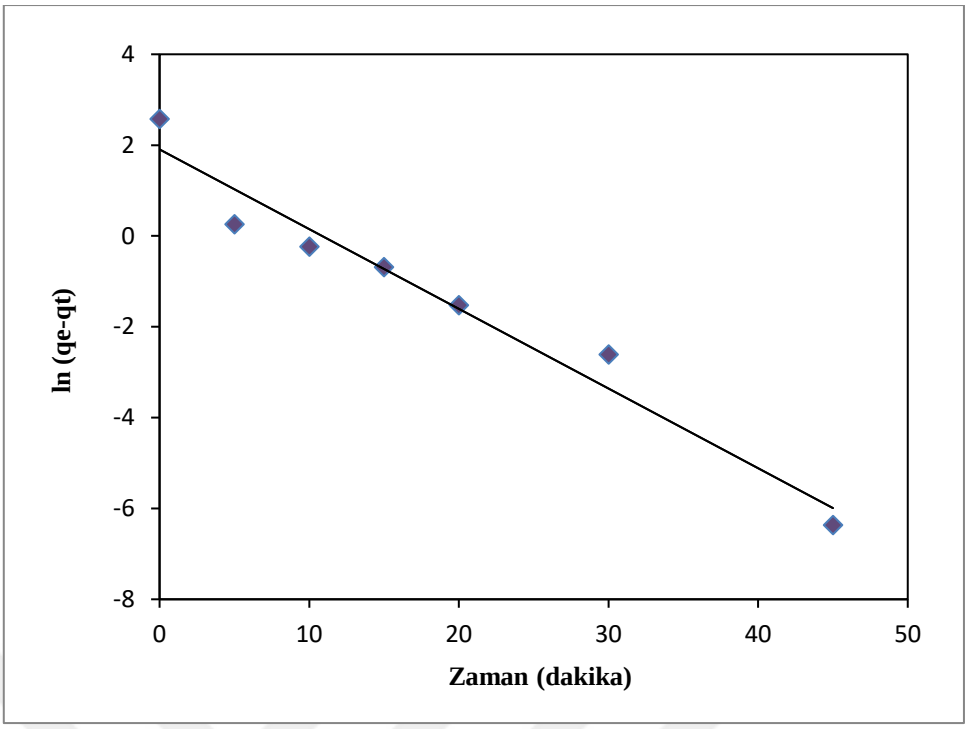
Tablo 9.8 incelendiğinde, Freundlich izoterm modelinin regresyon katsayısı (R^2) Langmuir izoterm modeline göre daha çok 1 değerine yakın olduğu görülmektedir. Bununla beraber, reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin giderimi modelin daha uygun olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 9.8 İzoterm çalışmalarından elde edilen veriler

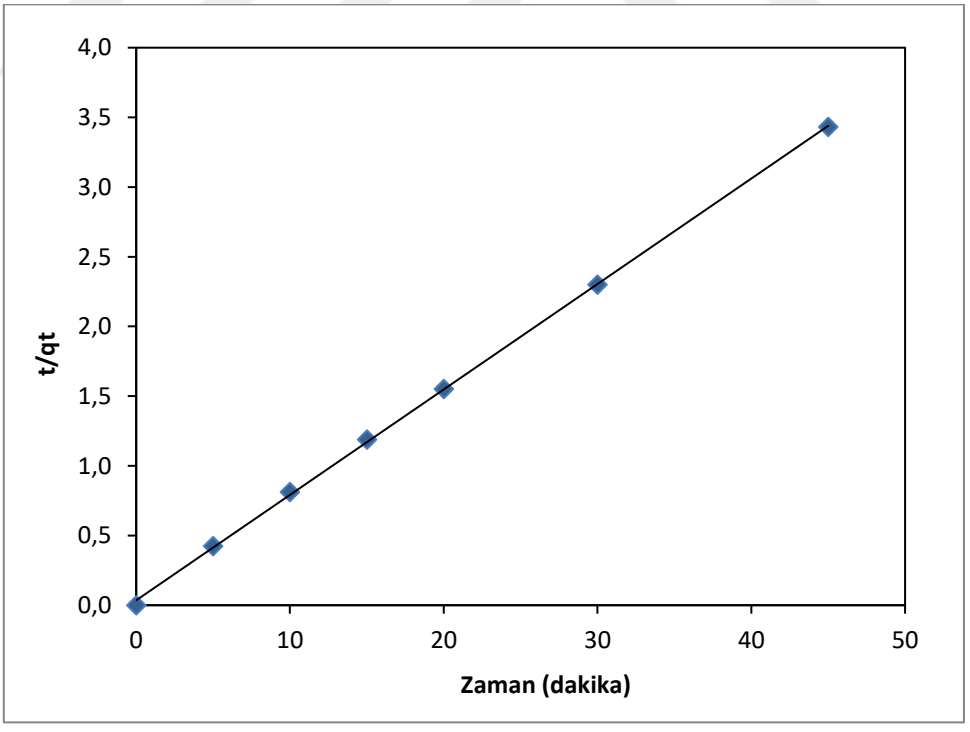
Langmuir İzotermi			
Qmax (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
24.4278	0.44	0.9344	0.3041
Freundlich İzotermi			
KF (L/g)	**n**	**R^2**	**σ**
2.542	1.541	0.9861	0.1148

9.3 Adsorpsiyon Kinetikleri

Reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin adsorpsiyonunda Yalancı 1. Mertebeden Kinetik Model ve Yalancı 2. Mertebeden Kinetik modeller değerlendirilmiştir. Reaktif kırmızı 195 ile gerçekleştirilen deneylerde kinetik modellerin sonuç grafikleri Şekil 9.24-9.25'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği için bulunan değerler, Tablo 9.9'da gösterilmiştir. Tablo 9.9 incelendiğinde, regrasyon katsayısı (R^2) değerleri Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Modelin, Yalancı 1. Mertebeden Kinetik Modeline göre yüksek olduğu için daha uyumludur sonucuna varılmıştır.



Şekil 9.24 Reaktif kırmızı 195 kapya biber çekirdeği adsorpsiyonu-Yalancı 1. Derece Kinetik modellemesi



Şekil 9. 25 Reaktif kırmızı 195 kapya biber çekirdeği adsorpsiyonu Yalancı 2. Derece Kinetik modellemesi

Tablo 9.9 Kinetik çalışmalarından elde edilen veriler

Yalancı 1. Mertebe KinetikModel		
k1 (1/dak)	**R2**	**σ**
0.40	0.9793	0.6160
Yalancı 2. Mertebe KinetikModel		
k2 (g/mg.dak)	**R2**	**σ**
0.35	0.9998	0.0206

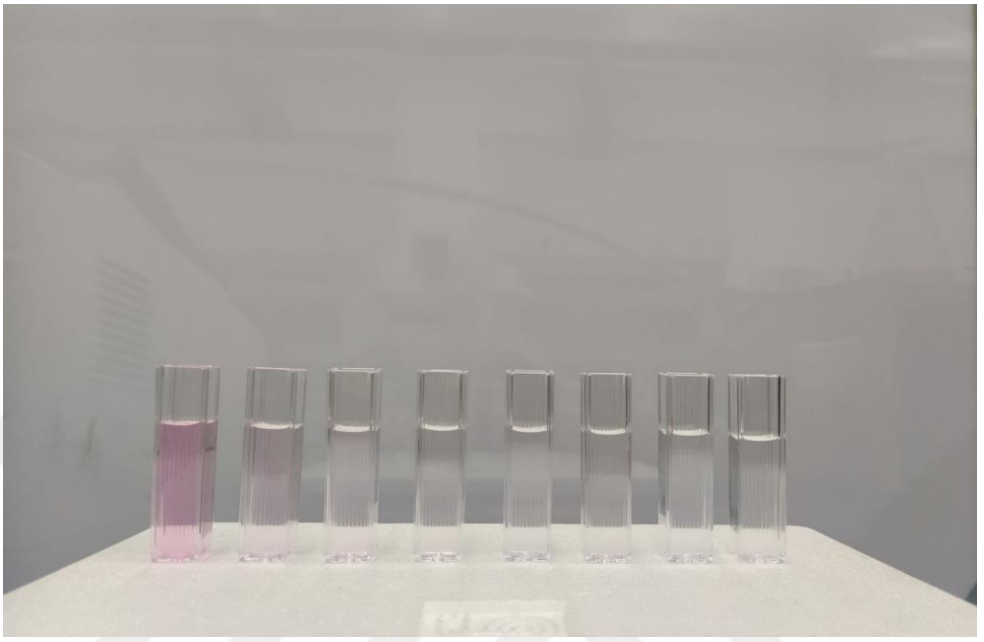
9.4 Deneysel Çalışmaların Değerlendirilmesi

Reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin atık sulardan giderimi için kullanılan kapya biber çekirdekleri tozunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası Şekil 9.26'da gösterilmiştir.

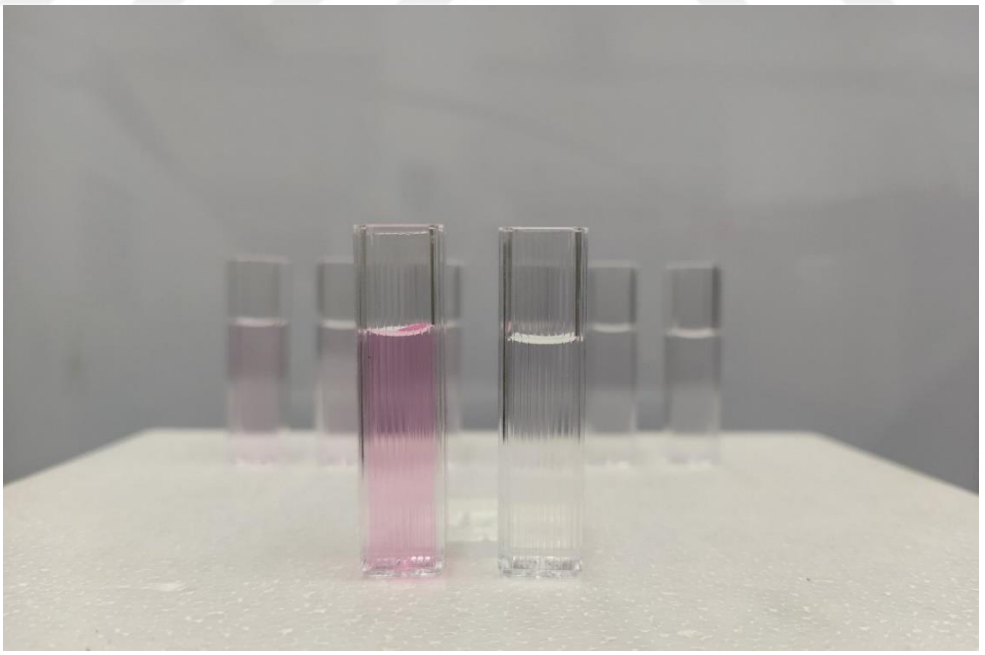


Şekil 9.26 Adsorpsiyon öncesi ve sonrası

Reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin atık sulardan giderimi pH 2, adsorban dozajı 0.75g/mL, sıcaklık 20°C ve 60 dakika temas süresinde gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen giderimi gösteren fotoğraflar Şekil 9.27 ve 9.28' de gösterilmiştir.



Şekil 9.27 Reaktif kırmızı 195'in giderimi



Şekil 9.28 Başlangıç konsantrsyonu ve 60. dakika sonrası giderimi

Öğütülmüş kapya biber çekirdeği tozunun reaktif kırmızı 195 boyasının giderimi için adsorpsiyon prosesi öncesi ve adsorpsiyon prosesi sonrasındaki durumu Şekil 9.29'de gösterilmiştir.



Şekil 9.29 Adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası kapya biber çekirdeği tozu

10

SONUÇ VE ÖNERİLER

Adsorpsiyon yönteminin diğer giderim yöntemleri ile kıyaslandığında maliyetinin düşük olması, hızlı ve pratik şartlar sunmasının yanında çevresel açıdan da uygun bir yöntem olduğu görülmüştür. Bu tez kapsamında ise, adsorpsiyon metodu ile reaktif kırmızı 195 boyasının kapya biber çekirdeği kullanılarak sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir.

Bu doğrultuda optimizasyon süreci için;

- Design Expert Programı doğrultusunda deneysel çalışmalar için Box-Behnken Deneysel Tasarımı yöntemi kullanılarak 17 adet çalışma gerçekleştirilmiştir. Proses süresince tasarlanmış olan yöntem değerlendirilerek uygulanan deneyler için güvenilebilirlik seviyesiyle korelasyon için yüksek değerlere ulaşılmıştır. Bu doğrultuda Box-Behnken tasarımı sayesinde planlanan deney sayısının azaltılmasıyla zaman ve maliyetten tasarrufu sağlanmıştır.

- Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi ile bağımsız parametrelerin bağımlı parametreler üzerine etkisinin analizi için, farklı pH (1, 2, 3), adsorban miktarı (0.25 gr/100 mL, 0.5 gr/100 mL, 0.75 gr/100 mL) ve sıcaklık (20˚C, 30˚C, 40˚C) parametreleri kullanılarak sulu çözeltilerden boyar madde giderimine katkısı incelenmiştir. Optimum değerler reaktif kırmızı 195 için; pH 2, adsorban dozajı 0.75 gr ve sıcaklık 20˚C olarak bulunmuş ve bu değerlerde adsorpsiyon verimi % 98.39 olmuştur.

- Gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar için pH, sıcaklık ve adsorban dozajı parametreleri ile gerçekleştirelen giderim deneyler sonuçlarının ikinci dereceden quadratik model denkleme uygunluk gösterdiği bulunmuştur.

- Deney sonuçlarına göre, adsorpsiyon prosesi için en verimli bağımsız değişkenlerin pH seviyesi ve adsorbanın dozajı olduğu kanısına varılmıştır. Reaktif boyar maddelerin genel olarak pH = 2 için daha etkili olduğu sonucu, yapılan deneysel çalışmada elde edilen optimum değerler için paralellik göstermektedir. Ancak, sıcaklık parametresinin adsorpsiyon işlemi üzerinde diğer değişkenler kadar etkili olmadığı görülmüştür.

- Adsorpsiyon deneyleri sonuçları değerlendirildiğinde, pH'ın artması reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin yüzde giderim değerini azaltırken, adsorban dozajının artması reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin yüzde giderim değerini artırmıştır.

Gerçekleştirilen deneyler için adsorpsiyon izotermleri ve kinetik modellerin değerlerilmesi incelendiğinde;

- Adsorpsiyon mekanizmaları için izoterm modelleri değerlendirildiğinde; incelenen izoterm modelleri arasında en uygun model en yüksek regresyon katsayısı (R^2) ve en düşük standart sapma değeri ile Freundlich İzotermi olmuştur.

- Adsorpsiyon mekanizmaları için kinetik modelleri değerlendirildiğinde; incelenen kinetik modelleri arasında en uygun model en yüksek regrasyon katsayısı (R^2) en düşük standart sapma değeri ile Yalancı 2. Mertebeden Kinetik model olarak bulunmuştur.

Yapılan çalışmada, adsorpsiyon prosesi için çalışılan kapya biber çekirdeğinin tarımsal bir atık olması, doğada kolay bulunabilirliği, adsorban olarak kullanım için herhangi bir kimyasal ön işlem gerektirmemesi, sadece öğütme işleminin yeterli olması, ucuz olması ve tekrar kullanılabilirliği ile reaktif kırmızı 195 boyar maddesinin sulu çözeltilerden gideriminde yüksek performansa sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bu tezden sonra gerçekleştirilebilecek bazı çalışmalar ise;

- Farklı tarımsal atıkların değerlendirilmesi amacıyla atıksulardaki boyar maddeler ve ortamdaki diğer kirleticiler için adsorpsiyon koşullarına uygunluğu incelenebilir.

- Kapya biber çekirdeğinin boya gideriminde adsorban olarak kullanılmasındapartikül boyutunun, karıştırma hızının ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi incelenebilir.

- Yine kapya biber çekirdeği veya farklı tarımsal atık kullanılarak; asit, bazik, direkt, dispers, mordant sülfür ve vat boyar maddelerin atık sulardan giderimi için kıyaslama yapılabilir.

- Adsorpsiyon prosesi için kullanılan parametrelerin farklı pH, sıcaklık ve adsorban miktarlarında çalışılarak farklı bulguların elde edilmesi, deneylerdeki adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve proses boyunca enerji sarfiyatı değerlendirilerek farklı alanlardaki çalışmalar literature kazandırılabilir.

KAYNAKÇA

[1]. S. Vedula, G. D. Yadav, “Wastewater treatment containing methylene blue dye as pollutant using adsorption by chitosan lignin membrane: Development of membrane, characterization and kinetics of adsorption,” Journal of the Indian Chemical Society, p. 100263, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jics.2021.100263.

[2]. A. Ghazali, M. Shirani, A. Semnani, V. Zare-Shahabadi, M. Nekoeinia, “Optimization of crystal violet adsorption onto Date palm leaves as a potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony,” Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 6, no. 4, pp. 3942– 3950, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.05.043.

[3]. Aksu, Z., “Application of Biosorption For the Removal of Organic Pollutants: a Review. (2005). Process Biochemistry“, 40: 997–1026.

[4]. Robinson, T., G. McMullan, R. Marchant ve P. Nigam., “Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative“ (2001). Bioresource Technology 77: 247–255.

[5]. Yamaç, D., Tekstil Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinden Elektrokimyasal Yöntemler İle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir. (2016).

[6]. D. Becker, “Principles of Color Science,” in Color Trends and Selection for Product Design, Elsevier, 2016, pp. 171–177.

[7]. A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M. S. Gürses, “Dyes and Pigments: Their Structure and Properties,” 2016, pp. 13–29.

[8]. Haghıghatnıa,A. Basıc Yellow 28 Tekstil Boyarmaddenin Atık Sulardan Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 483598 (2017).

[9]. Saygı, SKil Katkılı POLI(HIPE) Adsorban Üzerinde Metil Moru Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu, Kinetik, İzoterm ve Termodinamik İncelemeler. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 478594 .(2017).

[10]. Işık, H.AÇeşitli Yöntemlerle Tarımsal Atıklardan Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Kesikli Sistemde Boyar Madde Giderimine Uygulanması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ. ., (2012).

[11]. P. R. Richards, “Dye types and application methods,” Woodhead Publishing Limited, 2012.

[12]. A. Abel, “The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performancepigments,”http://www.culture.gouv.fr/culture/arcnat/chauvet/en/index.html

[13]. K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Volume V, 1971

[14]. Agarwal K., Removal of Dyes Using Conventional and Advanced Adsorbents, National Institue of Technology Rourkela, 109CH0431, 4-8, 2013.

[15]. D. P. Chattopadhyay, “Chemistry of dyeing,” Woodhead Publishing Limited,2011.

[16]. World Health Organization International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 99, 2010.

[17]. J. Richard Aspland, “Chapter 11 Colorants: Dyes,” in Azimuth, vol. 1, no. C,Elsevier, 1998, pp. 313–344. doi: 10.1016/S1387-6783(98)80014-7.

[18]. Y. Dai et al., “Real-time monitoring of multicomponent reactive dye adsorption on cotton fabrics by Raman spectroscopy,” Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 230, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.saa.2020.118051

[19]. M. Iqbal, Textile dyes, Rehbar Publishers Karachi, 2008.

[20]. Uzun I. “Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan”. Dyes and Pigments; 76-83, (2005).

[21]. Eren Z,, İleri Oksidasyon Prosesleri İle Tekstil Boyar Maddelerinin ve Tekstil Atıksularının Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, (2009) Erzurum 177023 s. 10-11

[22]. F. Chen, J. Zhu, Y. Yang, L. Wang, “Assessing environmental impact of textile production with water alkalization footprint,” Science of the Total Environment, vol. 719, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137522.

[23]. Von Sperling, M., Wastewater characteristics, treatment and disposal, Intl Water Assn. (2007).

[24]. Amuda, O.S., Giwa, A.A. and Bello, I.A. Removal of Heavy Metal from Industrial Wastewater Using Modified Activated Coconut Shell Carbon. BiochemicalEngineering Journal, (2007). 36, 174-181.

[25]. Dikinya, O.; Areola, O., Comparative analysis of heavy metal concentrationin secondary treated wastewater irrigated soils cultivated by differentcrops. Int. J. Environ. (2010).Sci. Tech., 7 (2), 337-346.

[26]. V. K. Gupta, I. Ali, "Wastewater Treatment by Biological Methods," Environmental Water, Elsevier, 2013, pp. 179–204. doi: 10.1016/b978-0-444-59399-3.00007-6.

[27]. F. R. Spellman, Handbook of water and wastewater treatment plant operations, CRC Press/Taylor & Francis, 2009.

[28]. McCarthy, J. J. and Smith, C.H. The use of ozone in advanced wastewater treatment, (1974). Journal of AWWA 66(12), 718.

[29]. Correia, V.M., Stephonson, T. and Judd, S.J., "Characterisation of Textile Wastewaters-A Rewiev", Environmental Technology, (1994).15, 917-929,

[30]. V. Katheresan, J. Kansedo, S. Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 6, no. 4. Elsevier Ltd, pp. 4676–4697,

[31]. Arash J., Wastewater Treatment Process, Bachelor's Thesis, Hamk Häme University of Applied Sciences, Visamäki Campus Construction Engineering, Finland,2016.

[32]. Dabrowski, A., Adsorption, from theory to practice. Adv. Colloid Int. Sci. (2001). 93, 135–224.

[33]. Özkırım, İ., Doğal Zeolitlerde Azot Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans TeziAnadolu Üniv., (2002), Fen Bilimleri Enstitüsü, 72, Eskişehir.

[34]. Bradu, C., Frunza, L., Mihalche, N., Avramescu, S.M., Neata, M., Udrea, I., Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/Al2O3 and NiO/Al2O3, (2010). 96(3-4), 548–556.

[35]. Wu, F., Tseng, R., Juang, R., "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan", Water Research, (2001). 35, 613-618,

[36]. S. Kavitha, C. Jayashree, S. A. Kumar, I. T. Yeom, and J. R. Banu "The enhancement of anaerobic biodegradability of waste activated sludge by surfactant mediated biological pretreatment," Bioresource technology,168, 159-166. (2014).

[37]. Öztürk, İ., Koyuncu, İ., Gömeç, Ç., Karpuzcu, M.E., Erşahin, M.E., Timur, H.,Özgün, H., Dereli, R.K., Koşkan, U., Gülhan, H., Fakıoğlu, M., Öztürk, M. Atıksu Mühendisliği, İSKİ, Stilnet Basım Hiz. İstanbul. (2017).

[38]. Ugwu, E.I., Tursunov, O., Kodirov, D., Shaker, L.M., Al-Amiery, A.A., Yangibaeva, I., Shavkarov, I. Adsorption mechanisms for heavy metal removal using low cost adsorbents: A review, The Electrochemical Society, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, (2020). 614, 012166.

[39]. Kumar, K. V., Subanandam, K., Ramamurthi, V., and Sivanesan, S. "Solid-liquid adsorption for wastewater treatment: principle design and operation," Anna Univ. Coll. Technol.Chennai, India. (2004).

[40]. Dabrowski, A. Adsorption—from theory to practice, Adv. Colloid Interface Sci., (2001).vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224.

[41]. Khan, N. A., Hasan, Z., and Jhung, S. H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review, J. Hazard. Mater., (2013). vol. 244–245, pp. 444–456.

[42].Seader, D., and Henley, E. J. SEPARATION PROCESS RINCIPLES. Wiley, New York, USA, (1998.).

[43]. Afroze, S., Sen, T.K. A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents, Water Air Soil Pollut, (2018). 229, 225.

[44].Osman M. A., and Faust, S. D. Adsorption Processes for Water Treatment. Butterworth Publisher, Boston, MA, USA. (1987).

[45]. Dotto, G. L., Costa, J. A. V., & Pinto, L. A. D. A. Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from Spirulina sp. LEB 18. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2013). *1*(4), 1137-1143.

[46]. Sülkü, A.S., Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. (2012).

[47]. Berkem, A. R., Baykut, S. and Berkem, M. L., Fizikokimya, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul. 1994.

[48].Soydan, B.A., Aroğuz, A.Z., Saraç, S.A., Yıldırım, H., Kilislioğlu, A., Bereket, G., Fizikokimya Çözümlü ve Yanıtlı Problemleri, Der Yayınları, İstanbul. (2013).

[49].Elmas, A., Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiye Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. (2014).

[50]. Paçaci, T. *Aktive edilmiş doğal adsorbanlar ile sulu çözeltilerden boyar maddelerin giderilmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü). (2017).

[51]. Yuan, H. P., Zhang, J. H., Lu, Z. M., Min, H., & Wu, C. Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd2+ by Streptomyces sp. K33 and HL-12. *Journal of Hazardous Materials,* (2009). *164*(2-3), 423-431.

[52]. Demirbaş, E., Kobya, M, Şentürk, E. and Özkan, T., Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, 2004. *Water SA,* 30, 4, 533-540.

[53] Rao, M., Parwate, A. V. and Bhole, A. G.,. Removal of Cr6+ and Ni2+ from aqueous solution using bagasse and fly ash, *Waste Management,* 22, 821. 2002

[54]. Karadag, DModeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: *The application of nonlinear regression analysis. Dyes and Pigments,* . (2007). *74*(3), 659-6

[55]. Weber, W.J., Adsorption, in Physicochemical Processes for Water Quality Control (eds: Weber, W.J.), *Wiley, New York, 199*-259, 1972.

[56]. Kroschwitz, J.I., *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, John Wiley&Sons, Fourth Edition, 1992. 4, 1015-1035.

[57]. Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., & Guo, S. Tütün, atık sudan Pb (II)'nin uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorbandır: Denge ve kinetik çalışmalar. *Sanayi bitkileri ve ürünleri* , (2008). *28* (3), 294-302.

[58]. Dursun, ÖReaktif Blue 3R ve Reaktif Red P4BN Tekstil Boyar Maddelerinin Sulu Çözeltilerden Gideriminde Balkabağı Atıklarının Adsorban Olarak Kullanabilirliğinin İncelenmesi. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik: Yüksek Lisans Tezi. ., (2022).

[59]. Erdem, E., Karapınar, N., & Donat, R. Doğal zeolitler tarafından ağır metal katyonlarının uzaklaştırılması. *Kolloid ve arayüz bilimi dergisi ,* (2004). *280* (2), 309- 314.

[60]. Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, “Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review,” Environmental Pollution, vol. 252. Elsevier Ltd, pp. 352–365, Sep. 01, 2019. doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.

[61]. S. Iftekhar, D. L. Ramasamy, V. Srivastava, M. B. Asif, M. Sillanpää, "Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review," Chemosphere, vol. 204. Elsevier Ltd, pp. 413–430, Aug. 01, 2018. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.053.

[62]. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, SS, & Dorris, KL Ağır metalin sulu çözeltilerden talaş adsorpsiyonu ile uzaklaştırılması—bakırın uzaklaştırılması. *Tehlikeli Maddeler Dergisi ,* (2000). *80* (1-3), 33-42

[63]. Paul, J., C., H., *Technische Universiteit Eindhoven*, Proefschrift. (1999). - ISBN 90- 386-0970-1. Cools – Eindhoven s.813

[64]. Yılmaz, N., Doğal Kil Minareli Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas. (2007).

[65]. Gazigil, L., Düşük Maliyetli Sanayi Atıklarından Ayçekirdeği Kabuğu ile Boyar Madde Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum. (2014).

[66]. Dalkıran, V., Kazein Yüzeyine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir. (2011).

[67]. Tchobanoglous D. H. S. G., and F. L. B. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4th Edition. McGraw- Hill professional. (2002).

[68]. Yu, Z., Qi, T., Qu, J., Wang, L.,and Chu, J. Removal of Ca (II) and Mg (II) from potassium chromate solution on Amberlite IRC 748 synthetic resin by ion exchange, *Journal of Hazardous Materials*, (2009). Vol. *167*, no.(1–3), pp. 406-412.

[69]. Langmuir, I.. Katıların ve sıvıların yapısı ve temel özellikleri. Bölüm I. Katılar. *Amerikan kimya derneği dergisi ,* (1916). *38* (11), 2221-2295.

[70]. ELAIWI, F.A., Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions From Aqeous Solution Using Metal Organic Framework Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2021).

[71]. Ho, Y. S. Removal of Copper Ions from Aqueous Solution by Tree Fern, *Wat. Res.*, (2003). vol. *37*, pp. 2323–2330.

[72]. Foo, K.Y. ve Hameed, B.H., "Insights into The Modeling of Adsorption Isotherm Systems", Chemical Engineering Journal, (2010). 156: 2-10.

[73]. Kumar, V.K. ve Porkodi, K., "Batch Adsorber Design for Different Solution Volume/Adsorbent Mass Ratios Using the Experimental Equilibrium Data with Fixed Solution Volume/Adsorbent Mass Ratio of Malachite Green onto Orange Peel", Dyes and Pigments, (2007). 74: 590-594.

[74]. Karaboyacı, M. Modifiye edilmiş lignoselülozikler ile ağır metal adsorpsiyonu Doktora Tezi , SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, (2010).

[75]. Muhammad, N., and J. Parr, Adsorption of Heavy Metals in Slow Sand Filters, , Islamabad, Pakistan, *Proc. 24th WEDC Int. Conf. Water Treat.*, (1998). pp. 346–349.

[76]. Puranik, K. P. P., and Modak, J. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass, *Hydrometallurgy*, (2005) vol. *52*, pp. 189–197.

[77]. Gündoğdu, A. *Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Karadeniz Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü). (2010).

[78]. Edebali, S. ve Pehlivan, E., "Evaluation of Cr(III) by Ion-Exchange Resins from Aqueous Solution: Equilibrium, Thermodynamics and Kinetics", Desalination and Water Treatment, (2014). 52: 7143-7153

[79]. Özcan, A. S. Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun (II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* (2010). *1*2(2), 85-97.

[80]. TANG, M. ve Hubicki Z., "Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies of Reactive Black 5 Removal by Acid Acrylic Resins", Chemical Engineering Journal, (2010). 162: 919-926.

[81]. Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., Zhang, J., "Adsorption of p- Nitrophenol from Aqueous Solutions onto Activated Carbon Fiber", Journal of Hazardous Materials, (2007). 143: 49-56.

[82]. Yaneva, Z.L. ve Georgieva, N.V., "Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials-Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies: A Review", International Review of Chemical Engineering, (2012). 4(2): 127-146.

[83]. Ö. Demir, B. Aksu ve Y. Özsoy, "İlaç Formülasyonu Geliştirilmesinde Deney Tasarımı (DoE) Seçimi ve Kullanımı", Marmara Pharmaceutical Journal, 2017.vol. 21, no. 2, pp.216-227,

[84]. Montgomary, D.C., , *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley and Sons, New York, 2006

[85].Ö. Güngör, "Zeytinyağının Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Mikroenkapsülasyonunun D-Optimal Dizayn ile Optimizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2013.

[86]. F. Cadena, L. Irusta and M. J. Fernandez-Berridi, "Performance Evaluation of Alkyd Coatings for Corrosion Protection in Urban and Industrial Environments", 2013. Progress in Organic Coatings, vol. 76, no. 9, pp.1273-1278,

[87]. Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K., Podstawczyk, D., Dawiec, A.and Pokomeda, K.. Application of Response Surface Methodology and Artificial Neural Network Methods in Modelling and Optimization of Biosorption Process. Bioresource technology, (2014),160, 150-160.

[88]. İlbay, Z., Şahin, S., Kırbaşlar, Ş.İ., 'Optimization of ultrasound-assisted extraction of rosehip (Rosa canina L.) with response surface methodology, *Journal of the science of food and agriculture*, 2013, 2804-2809.

[89]. İlbay, Z., " Turunçgil Meyve Yapraklarının Farklı Ekstraksiyon Yöntemleriyle Ekstraksiyonu ve Matematik Modellenmesi'Doktora Tezi , İstanbul Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul , 2016

[90]. Draper N.R. and John J.A., Response-surface designs for quantitative and qualitative variables. 1998, *Technometrics,* 30, 423–428.

[91]. Gökçe, B. ve Taşgetiren, S., "Kalite İçin Deneysel Tasarım", Electronic Journal of Machine Technologies, (2009). 6(1):71-83.

[92]. M. Manohar, J. Joseph, T. Selvaraj and D. Sivakumar, "Application of Box Behnken Design to Optimize the Parameters for Turning Inconel 718 Using Coated Carbide Tools", International Journal of Scientific & Engineering Research, 2013. vol. 4, no.4, pp. 620-644,

[93]. O. Demiryürek, "Polyester/Viskon Karışımlı Open-End Rotor İplik Özelliklerinin Yapay Sinir Ağları ve İstatistiksel Modeller Kurularak Tahmin Edilmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2009.

[94]. P. Qiu et al., "Application of Box-Behnken design with response surface methodology for modeling and optimizing ultrasonic oxidation of arsenite with H 2O2," Central European Journal of Chemistry, Feb. 2014vol. 12, no. 2, pp. 164–172, ,

[95]. Molugaram, G. S. Rao, “ANOVA (Analysis of Variance),” in Statistical Techniques for Transportation Engineering, Elsevier, 2017, pp. 451–462.

[96]. V. N. Gaitonde, Karnik S.R., Davim J.P., “Minimising burr size in drilling: integrating response surface methodology with particle swarm optimisation,” pp. 259–292.

[97]. Holbrook, R. D., Galyean, A. A., Gorham, J. M., Herzing, A., & Pettibone, J. Overview of Nanomaterial Characterization and Metrology. In Frontiers of Nanoscience (2015). (Vol. 8, pp. 47–87).

[98]. Büyüksırıt, T. ve Kuleasan, H. Fourıer Dönüsümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı. (2014). *GIDA*, *39*(4), 235-241.

[99]. Nanoteknoloji, ∼.. Nanoteknoloji 2: karakterizasyon ve uygulamalar. Pamukkale Üniversitesi Yayınları. http://acikerisim.pau.edu.tr: (2018)8080/xmlui/ handle/11499/3118

[100].Üçpınar, B. Karbon Elyaf Kaplama Türlerinin Ve UyumlaştırıcılarınKarbon Elyaf Takviyeli Poli(Fenilen Sülfid) Kompozitlerinin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, (2018). 494772.

[101]. http://bilsenbesergil.blogspot.com

[102]. Sadik, O. A., Du, N., Kariuki, V., Okello, V., & Bushlyar, V. Current and emerging technologies for the characterization of nanomaterials. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, (2014). 2(7), 1707–1716.

[103]. Raval, N., Maheshwari, R., Kalyane, D., Youngren-Ortiz, S. R., Chougule, M. B., & Tekade, R. K. Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development. Basic Fundamentals of DrugDelivery, (2018). 369–400.

[104]. Ebnesajjad, S. Surface and Material Characterization Techniques. InSurface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (2014). (pp. 39–75).

[105]. Dudkiewicz, A., Tiede, K., Loeschner, K., Jensen, L. H. S., Jensen, E., Wierzbicki, R., Boxall, A. B. A., & Molhave, K. Characterization of nanomaterials in food by electron microscopy. In TrAC - Trends in Analytical Chemistry (2011). (Vol. 30, Issue 1, pp. 28–43).

[106]. V. Subbaiah . Jet-Chau W. Kun Y. Andrew L. C. Min Shu G. Mallikarjuna R. Grigory V.Zyryanov J.Horng W. Z. Tian " 'Removal of sulfonated azo Reactive Red 195 textile dye from liquid phase using surface-modified lychee (*Litchi chinensis*) peels with quaternary ammonium groups: Adsorption performance, regeneration, and mechanism' Journal of Molecular Liquids Volume 368, Part A, 15 December 2022, 120657 https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120657

[107]. Engin Gürtekin ,' Removal Of Reactive Red 195 From Aqueous Solution Using Chitin' Environmental Engineering and Management Journal January 2022, Vol. 21, No. 1, 75-82 http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/; http://www.eemj.eu

[108]. P.Ashokan M.Asaithambi V.Sivakumar P.Sivakumar ' Batch And Column Mode Adsorption Studies Of Reactive Red 195 Dye Using Adenanthera Paronina L Seed Activated Carbon' Groundwater for Sustainable Development Volume 15, November 2021, 10067 https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100671

[109]. Amit KumarDey , AbhijitDey ' Selection Of Optimal Processing Condition During Removal Of Reactive Red 195 By NaOH Treated Jute Fibre Using Adsorption' Groundwater for Sustainable Development Volume 12, February 2021, 100522. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020. 100522.

[110]. Hani Mahanna, 'Adsorption Of Reactive Red 195 Dye From Industrial Wastewater By Dried Soybean Leaves Modified With Acetic Acid' Desalination and Water Treatment ·March 2020, https://www.researchgate.net/publication/339784255, doi: 10.5004/dwt.2020.24960

[111]. JohnPerez Calderon M. VictoriaSantos Noemi Zaritzky, 'Synthesis, Characterization and Application Of Cross-Linked Chitosan/Oxalic Acid Hydrogels To Improve Azo Dye (Reactive Red 195) Adsorption Reactive and Functional Polymers Volume 155, October 2020,104699, https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.10469

[112]. Ayşe DİNÇER*, Mervecan SEVİLDİK, Tülin AYDEMİR, Optimization, Isotherm And Kinetics Studies Of The Adsorption Of Azo Dyes On Eggshell Membrane, *Int. J. Chem. Technol.* 2019, 3 (1), 52-60 doi: http://dx.doi.org/10.32571/ijct.538736

[113]. Gökçe Didar Değermenci Nejdet Değermenci Vefa Ayvaoğlu Ekrem Durmaz Doğan Çakır Emre Akan, 'Adsorption Of Reactive Dyes On Lignocellulosic Waste; Characterization, Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies' Journal of Cleaner Production Volume 225, 10 July 2019, Pages 1220-1229, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.260.

[114]. Mohammad Kamranifar ,MaryamKhodadadi , Vida Samiei , Bahare Dehdashti ,Mohammad Noori Sepehr , Lida Rafati , Negin Nasse, 'Comparison The Removal Of Reactive Red 195 Dye Using Powder And Ash Of Barberry Stem As A Low Cost Adsorbent From Aqueous Solutions: Isotherm And Kinetic Study, Journal of Molecular Liquids, 2018 (255) 572–577.

[115]. Ali Osman Erdoğdular, ' Atık Sulardan Kefir Biyokütlesi İle Reaktif Boyar Madde Giderimi' Yüksek Lisans Tezi , Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2018.

[116]. Eylem PEHLİVAN , 'Meyve Suyu Endüstrisi Katı Atığından Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Kırmızı (Procion Red MX 5B) Adsorpsiyonu İçin Kullanımı,Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 23(7), 912-918, 2017 , doi: 10.5505/pajes.2017.33497

[117]. Tzikalos, N., Belessi, V. ve Lambropoulou, D., Photocatalytic degradation of Reactive Red 195 using anatase/brookite TiO 2 mesoporous nanoparticles: optimization using response surface methodology (RSM) and kinetics studies, *J Environmental Science Pollution Research*, 20 (4), 2305-2320. 2013,

[118].A.Y. Dursun ve Tepe, O.,.Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. Journal of Hazardous Materials, 2011 ,194, 303-311.

[119]. S., Bayram "Reaktif Azo Boyarmaddelerin TiO2 Yüzeyinde Adsorpsiyon ve Deklorizasyon Reaksiyonlarının Kinetik incelemesi." Yüksek Lisans Tezi Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ,İstanbul, 2014.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Altınbağ E., Yılmaz E. "Investigation of the removal of Reactive Red 195 dye from aqueous solutions by using capia pepper seeds", 5th, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences Ankara, Turkey, pp.1682, November 23 25 , 2022.