T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REMAZOL ULTRA KIRMIZI RGB BOYASININ SULU ÇÖZELTİLERDEN PALMİYE YAPRAKLARI VE LİFLERİ KULLANILARAK ADSORPSİYONUNUN YANIT YÜZEY METODU İLE OPTİMİZASYONU

Setenay SEVİMLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Şubat, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REMAZOL ULTRA KIRMIZI RGB BOYASININ SULU ÇÖZELTİLERDEN PALMİYE YAPRAKLARI VE LİFLERİ KULLANILARAK ADSORPSİYONUNUN YANIT YÜZEY METODU İLE OPTİMİZASYONU

Setenay SEVİMLİ tarafından hazırlanan tez çalışması 08.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Belma ÖZBEK, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Elçin YILMAZ, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ, Üye

İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa _____

Danışmanım Prof. Dr. Belma ÖZBEK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Remazol Ultra Kırmızı RGB Boyasının Sulu Çözeltilerden Palmiye Yaprakları ve Lifleri Kullanılarak Adsorpsiyonunun 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.

Setenay SEVİMLİ

İmza

Aileme,

TEŞEKKÜR

Tez sürecim boyunca tüm bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana her zaman yol gösteren, desteğini ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Belma ÖZBEK'e en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, desteğini hep hissettiğim Doç. Dr. Elçin YILMAZ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda bana her zaman destek olan, fikirleri ile çalışmalarıma katkıda bulunan, bilgi ve deneyimlerini esirgemeden benimle paylaşan Arş. Gör. Pelin YILMAZ'a teşekkür ederim.

Bu günlere en iyi şekilde gelmemi sağlayan, sevgi ve destekleriyle her zaman yanımda olan annem Sevil SEVİMLİ ve babam Erol SEVİMLİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak, bu zorlu süreçte karşılaştığım olumsuz durumlar karşısında varlıklarıyla bana moral veren ve hep destek olan kuzenlerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Setenay SEVİMLİ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ xii

ŞEKİL LİSTESİ xiii

TABLO LİSTESİ xvi

ÖZET xix

ABSTRACT xxii

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 2

1.3 Hipotez 2

2 PİGMENTLER VE BOYALAR 3

2.1 Pigmentler ve Boyalar 3

2.2 Boyanın Tarihçesi 3

2.3 Boyaların Sınıflandırılması 4

2.3.1 Doğal Boyalar 4

2.3.2 Sentetik Boyalar 5

2.4 Boyaların Çevreye Etkisi 12

3 ATIK SULAR VE ATIK SULARIN ARITILMASI 13

3.1 Atık Suların Arıtılmasının Önemi 13

3.2 Atık Su Arıtma Süreçleri 14

3.2.1 Ön Arıtma 14

3.2.2 Birincil Arıtma 14

3.2.3 İkincil Arıtma 15

3.2.4 Üçüncül Arıtma 15

3.3 Boyar Madde İçeren Atık Suları Arıtma Yöntemleri 16

3.3.1 Biyolojik Arıtma Yöntemi 16

3.3.2 Kimyasal Arıtma Yöntemi 16
3.3.3 Fiziksel Arıtma Yöntemi 17

4 ADSORPSİYON 18

4.1 Adsorpsiyonun Tanımı 18
4.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 19
4.2.1 pH'ın Etkisi 19
4.2.2 Sıcaklığın Etkisi 19
4.2.3 Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonunun Etkisi 19
4.2.4 Adsorban Dozajının Etkisi 20
4.2.5 Temas Süresinin Etkisi 20
4.3 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri 20
4.3.1 Langmuir İzoterm Modeli 21
4.3.2 Freundlich İzoterm Modeli 22
4.3.3 Temkin İzoterm Modeli 23
4.3.4 Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli 24
4.4 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri 25
4.4.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model 26
4.4.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 26
4.4.3 Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model 27
4.4.4 Elovich Kinetik Modeli 27
4.4.5 Boyd Plot Kinetik Modeli 28
4.5 Adsorpsiyon Termodinamiği 29

5 DENEYSEL TASARIM 30

5.1 Yanıt Yüzey Metodolojisi 30
5.2 Box-Behnken Tasarımı 31
5.3 ANOVA Analizi 33

6 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 34

7 MATERYAL VE METOD 41

7.1 Deneylerde Kullanılan Materyaller 41
7.1.1 Remazol Ultra Kırmızı RGB 41

7.1.2 Palmiye Yaprakları ve Lifleri 41
7.1.3 Tampon Çözeltiler 43
7.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar 43
7.2.1 Etüv 43
7.2.2 Hassas Terazi 43
7.2.3 pH Metre 44
7.2.4 Çalkalamalı İnkübatör 45
7.2.5 Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı 45
7.2.6 UV/VIS Spektrofotometre 46
7.2.7 Şırınga Filtre 47
7.3 Adsorpsiyon Deney Metodu 47
7.4 Boyar Madde Giderim Yüzdesi ve Adsorplanan Boyar Madde Miktarının Hesaplanması 48
7.5 Kalibrasyon Eğrisi 49
7.6 Deneysel Tasarım Analizi ve Uygunluk Analizleri 50

8 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 51

8.1 Palmiye Yaprakları ile Yapılan Deneysel Çalışmalar 51
8.1.1 Deneysel Tasarım 51
8.1.2 Modelin Belirlenmesi ve Doğrulanması 61
8.1.3 Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimine Proses Parametrelerinin Etkisi 65
8.1.4 İzoterm Çalışmaları 79
8.1.5 Kinetik Çalışmaları 85
8.1.6 Termodinamik İncelemeler 93
8.1.7 Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları 94
8.2 Palmiye Lifleri ile Yapılan Deneysel Çalışmalar 96

9 SONUÇ VE ÖNERİLER 98

KAYNAKÇA 101

A ZAMANA KARŞILIK ELDE EDİLEN REMAZOL ULTRA KIRMIZI RGB YÜZDE GİDERİM DEĞERLERİ 113

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 122

SİMGE LİSTESİ

K_f	Adsorbanın Adsorpsiyon Kapasitesi Sabiti
C_e	Adsorbat Denge Konsantrasyonu
q_{ad}	Adsorbe Edilen Miktar
q	Adsorplanan Boyar Madde Miktarı
K_D	Adsorpsiyon Denge Sabiti
K_L	Adsorpsiyon Denge Sabiti
E	Adsorpsiyon Enerjisi
β	Adsorpsiyon Enerjisine Bağlı Sabit
B	Adsorpsiyon Isısıyla İlgili Sabit
n	Adsorpsiyon Sabiti
C_a	Adsorpsiyon Sonrası Çözeltide Kalan Boyar Madde Konsantrasyonu
$-NH_2$	Amin
X	Ana Terimleri ve Etkileşim Terimlerini İçeren Hesaplama Matrisi
pH	Asitlik-Bazlık Ölçüsü
R_l	Ayırma Faktörü
x_i	Bağımsız Parametre
α	Başlangıç Adsorpsiyon Hızı
C_i	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu
B_t	Boyd Plot Kinetik Modelindeki F'in Matematiksel Bir Fonksiyonu
rpm	Dakikadaki Devir Hızı
C_{eq}	Denge Anında Çözelti Ortamında Kalan Boyar Madde Konsantrasyonu
q_e	Denge Anındaki Adsorpsiyon Kapasitesi
q_{de}	Desorbe Edilen Miktar
ɵ	Desorpsiyon Sabiti
ΔH°	Entalpi Değişimi
ΔS°	Entropi Değişimi
C	Film Kalınlığı

ΔG°	Gibss Serbest Enerji Değişimi
g	Gram
V	Hacim
HCl	Hidroklorik Asit
R	İdeal Gaz Sabiti
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
m	Kütle
L	Litre
q_m	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
C_0	Merkezi Nokta Sayısı
μm	Mikrometre
mg	Miligram
mL	Mililitre
q_e	Milimetre
ppm	Milyonda Bir
nm	Nanometre
OCh-LM	O-karboksimetilkitosan-N-lauril/γ-Fe_2O_3 Manyetik Nanopartiküller
k	Parametre Sayısı
b	Parametre Tahminlerinin Matrisi
k_{dif}	Partikül İçi Difüzyon Hız Sabiti
ε	Polanyi Potansiyeli
KCl	Potasyum Klorür
b_i, b_{ii}	Regresyon Katsayıları
R^2	Regresyon Katsayısı
°C	Santigrat Derece
T	Sıcaklık
σ	Standart Sapma

$-SO_3Na$	Sülfonat
q_t	t Anındaki Adsorpsiyon Kapasitesi
C_t	t Anındaki Boyar Madde Konsantrasyonu
t	Temas Süresi
b_T	Temkin İzoterm Sabiti
A_T	Temkin İzotermi Denge Bağlanma Sabiti
X^T	X'in Transpozesi
k_1	Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Hız Sabiti
k_2	Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Hız Sabiti
Y	Yanıt Matrisi
φ	Yanıt Yüzey Modelindeki Performans Fonksiyonunu

KISALTMA LİSTESİ

AD	Adsorban Dozajı
ANOVA	Varyans Analizi
APTES	3-Aminopropil Trietoksisilan
ORP	Oksitlendirme-İndirgeme Potansiyeli
PET	Polietilen Tereftalat
RSM	Yanıt Yüzey Metodolojisi
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür Işık

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Reaktif boyaların karakteristik yapıları 12
Şekil 5.1 Merkez noktası ve kenarların orta noktalarından oluşan küp figürü 32
Şekil 5.2 22 faktöriyel tasarım ve bir merkezi noktadan oluşan figür 33
Şekil 7.1 Palmiye yaprağı 42
Şekil 7.2 Palmiye lifleri 42
Şekil 7.3 Memmert marka etüv 43
Şekil 7.4 Scaltec marka hassas terazi 44
Şekil 7.5 Hanna marka pH/ORP ölçer 44
Şekil 7.6 IKA marka çalkalamalı inkübatör 45
Şekil 7.7 IKA marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı 46
Şekil 7.8 Shimadzu marka UV/VIS spektrofotometre 46
Şekil 7.9 ALWSCI marka şırınga filtre 47
Şekil 7.10 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesine ait kalibrasyon eğrisi 50
Şekil 8.1 Deney no 1'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 45 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 53
Şekil 8.2 Deney no 2'ye ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 2, AD = 2.0 g/200 mL) 53
Şekil 8.3 Deney no 3'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 4, AD = 0.5 g/200 mL) 54
Şekil 8.4 Deney no 4'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL) 54
Şekil 8.5 Deney no 5'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL) 55
Şekil 8.6 Deney no 6'ya ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 4, AD = 2.0 g/200 mL) 55
Şekil 8.7 Deney no 7'ye ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL) 56
Şekil 8.8 Deney no 8'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL) 56
Şekil 8.9 Deney no 9'a ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 45 °C, pH = 2, AD = 1.25 g/200 mL) 57

Şekil 8.10 Deney no 10'a ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 45 °C, pH = 4, AD = 1.25 g/200 mL) 57

Şekil 8.11 Deney no 11'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 25 °C, pH = 4, AD = 1.25 g/200 mL) 58

Şekil 8.12 Deney no 12'ye ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 0.5 g/200 mL) 58

Şekil 8.13 Deney no 13'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 45 °C, pH = 3, AD = 0.5 g/200 mL) 59

Şekil 8.14 Deney no 14'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 59

Şekil 8.15 Deney no 15'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 2, AD = 0.5 g/200 mL) 60

Şekil 8.16 Deney no 16'ya ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL) 60

Şekil 8.17 Deney no 17'ye ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 25 °C, pH = 2, AD = 1.25 g/200 mL) 61

Şekil 8.18 Elde edilen ve tahmin edilen remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerlerine ait karşılaştırma grafiği 64

Şekil 8.19 Remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri üzerine proses parametrelerinin etkisini gösteren kübik grafik 65

Şekil 8.20 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t) (pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 66

Şekil 8.21 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 67

Şekil 8.22 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 69

Şekil 8.23 Remazol ultra kırmızı RGB yüzde giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisini gösteren 3D grafiği 69

Şekil 8.24 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t) (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL) 71

Şekil 8.25 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine pH etkisi (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL) 72

Şekil 8.26 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri üzerine pH etkisi (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL) 73

Şekil 8.27 Remazol ultra kırmızı RGB yüzde giderim değerleri üzerine pH'ın etkisini gösteren 3D grafiği 74

Şekil 8.28 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t) (pH = 3, T = 25 °C)75

Şekil 8.29 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine adsorban dozajının etkisi (pH = 3, T = 25 °C) 76

Şekil 8.30 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % Giderim değerleri üzerine adsorban dozajının etkisi (pH = 3, T = 25 °C) 78

Şekil 8.31 Remazol ultra kırmızı RGB yüzde giderim değerleri üzerine adsorban dozajının etkisini gösteren 3D grafiği..... 78

Şekil 8.32 Langmuir izoterm model denklemi grafiği (T = 25 °C, pH = 3) 80

Şekil 8.33 Freundlich izoterm model denklemi grafiği (T = 25 °C, pH = 3)..... 81

Şekil 8.34 Temkin izoterm model denklemi grafiği (T = 25 °C, pH = 3)..... 82

Şekil 8.35 Dubinin-Radushkevich izoterm model denklemi grafiği (T = 25 °C, pH = 3)..... 84

Şekil 8.36 Yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 86

Şekil 8.37 Yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 87

Şekil 8.38 Elovich kinetik model grafiği (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)89

Şekil 8.39 Partikül içi difüzyon kinetik model grafiği (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 90

Şekil 8.40 Boyd plot kinetik model grafiği (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 92

Şekil 8.41 $\ln K_D$ ile 1/T değerleri arasında çizilen grafik..... 94

Şekil 8.42 Palmiye yaprağının tekrar kullanılabilirlik döngüleri 96

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Sentetik boyaların sınıflandırılması ve özellikleri 5

Tablo 6.1 Remazol kırmızı boyar maddesinin giderimi ile ilgili literatürde bulunan adsorpsiyon çalışmaları 38

Tablo 7.1 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesine ait kalibrasyon eğrisi verileri 49

Tablo 8.1 Parametreler ve seviyeler 51

Tablo 8.2 Box-Behnken tasarım koşulları ve boyar madde giderim değerleri 52

Tablo 8.3 Reduced cubic model varyans analizi 62

Tablo 8.4 Karelerin sıralı model toplamı 63

Tablo 8.5 Uyum istatistikleri 63

Tablo 8.6 Yanıt yüzeyinde üçüncü dereceden modeller için varyans analizi 63

Tablo 8.7 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t) (pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 66

Tablo 8.8 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 67

Tablo 8.9 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 68

Tablo 8.10 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t) (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL) 70

Tablo 8.11 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine pH etkisi (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL) 71

Tablo 8.12 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri üzerine pH etkisi (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL) 73

Tablo 8.13 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t) (pH = 3, T = 25 °C) 75

Tablo 8.14 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine adsorban dozajının etkisi (pH = 3, T = 25 °C) 76

Tablo 8.15 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri üzerine adsorban dozajının etkisi (pH = 3, T = 25 °C) 77

Tablo 8.16 Langmuir izoterm model denklemi değerleri (T = 25°C, pH = 3) 79

Tablo 8.17 Langmuir izoterm model denklemine ait sabitler ve katsayılar 80

Tablo 8.18 Freundlich izoterm model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3)..... 81

Tablo 8.19 Freundlich izoterm model denklemine ait sabitler ve katsayılar..... 81

Tablo 8.20 Temkin izoterm model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3)..... 82

Tablo 8.21 Temkin izoterm model denklemine ait sabitler ve katsayılar..... 83

Tablo 8.22 Dubinin-Radushkevich izoterm model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3)..... 83

Tablo 8.23 Dubinin-Radushkevich izoterm model denklemine ait sabitler ve katsayılar..... 84

Tablo 8.24 Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)..... 85

Tablo 8.25 Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemine ait sabitler ve katsayılar..... 86

Tablo 8.26 Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 87

Tablo 8.27 Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemine ait sabitler ve katsayılar..... 88

Tablo 8.28 Elovich kinetik model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 88

Tablo 8.29 Elovich kinetik model denklemine ait sabitler ve katsayılar 89

Tablo 8.30 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 90

Tablo 8.31 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait sabitler ve katsayılar 91

Tablo 8.32 Boyd plot kinetik model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 92

Tablo 8.33 Boyd plot kinetik model denklemine ait değerler..... 93

Tablo 8.34 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesinin palmiye yaprakları üzerine adsorpsiyonun termodinamik parametreleri 94

Tablo 8.35 Palmiye lifleriyle yapılan deneyler ile palmiye yapraklarıyla yapılan deneylerin karşılaştırılması..... 97

Tablo A.1 Deney no 1'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 45 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)..... 113

Tablo A.2 Deney no 2'ye ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)..... 114

Tablo A.3 Deney no 3'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 4, AD = 0.5 g/200 mL)..... 114

Tablo A.4 Deney no 4'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)..... 115

Tablo A.5 Deney no 5'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)..... 115

Tablo A.6 Deney no 6'ya ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 4, AD = 2.0 g/200 mL)..... 116

Tablo A.7 Deney no 7'ye ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)..... 116

Tablo A.8 Deney no 8'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)..... 117

Tablo A.9 Deney no 9'a ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 45 °C, pH = 2, AD = 1.25 g/200 mL)..... 117

Tablo A.10 Deney no 10'a ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 45 °C, pH = 4, AD = 1.25 g/200 mL) 118

Tablo A.11 Deney no 11'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 25 °C, pH = 4, AD = 1.25 g/200 mL) 118

Tablo A.12 Deney no 12'ye ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 0.5 g/200 mL)..... 119

Tablo A.13 Deney no 13'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 45 °C, pH = 3, AD = 0.5 g/200 mL) 119

Tablo A.14 Deney no 14'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) 120

Tablo A.15 Deney no 15'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 2, AD = 0.5 g/200 mL) 120

Tablo A.16 Deney no 16'ya ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)..... 121

Tablo A.17 Deney no 17'ye ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 25 °C, pH = 2, AD = 1.25 g/200 mL)..... 121

ÖZET

Remazol Ultra Kırmızı RGB Boyasının Sulu Çözeltilerden Palmiye Yaprakları ve Lifleri Kullanılarak Adsorpsiyonunun Yanıt Yüzey Metodu ile Optimizasyonu

Setenay SEVİMLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Su kirliliği insan hayatını ve diğer canlıların hayatını önemli ölçüde tehdit eden bir problemdir. Boyalar gıda, kozmetik, tekstil gibi birçok alanda kullanılmaktadır ve su kirliliğine neden olan kirleticilerden biridir. Remazol Ultra Kırmızı RGB boyası, elyaf ile kovalent bağ oluşturmasından dolayı esas olarak selüloz elyaflarını boyamak için tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyalardan biridir. Bu reaktif boyayı sulu çözeltilerden uygun şekilde uzaklaştırmak çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Sulu çözeltilerden boyayı uzaklaştırmak için birçok yöntem kullanılmaktadır ve bu yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Adsorpsiyon birçok avantaja sahip olduğu için en çok tercih edilen yöntemdir. Adsorpsiyonun avantajları arasında basit tasarımı, çevre dostu olması, yüksek verimliliği, düşük maliyeti ve kolay uygulanabilirliği sayılabilir. Adsorpsiyon işlemi için, çevre dostu, verimli, ekonomik ve kolay bulunabilir bir adsorban kullanmak önemlidir.

Bu çalışmada, tarımsal atık olan palmiye yaprakları ve lifleri, Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi

üzerine, sıcaklık, pH ve adsorban dozajı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Design Expert programı ile Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılarak adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler optimize edilmiştir.

Palmiye yaprakları kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri; başlangıç Remazol Ultra Kırmızı RGB boya konsantrasyonu 100 ppm'de sabit tutularak farklı sıcaklık (25 °C, 35 °C ve 45 °C), pH (2, 3 ve 4) ve adsorban dozajı (0.5 g/200 mL, 1.25 g/200 mL ve 2.0 g/200 mL) değerlerinde 60 dakika temas süresinde yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerin Design Expert programına yüklenmesi ile elde edilen sonuçlara göre enerji tasarrufu dikkate alınarak optimum proses parametreleri; sıcaklık 25 °C, pH = 3 ve adsorban dozajı 2.0 g/200 mL olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında elde edilen Remazol Ultra Kırmızı RGB giderimi % 90.77 ve birim başına adsorplanan Remazol Ultra Kırmızı RGB miktarı (q_e) ise 9.08 mg/g olarak bulunmuştur.

Optimum proses şartlarında; palmiye yaprakları kullanılarak yapılan deneyler ile en uyumlu izoterm model ve en uyumlu kinetik model belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm modeli için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri incelenmiş olup en uyumlu izoterm modelin Freundlich İzoterm Modeli olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon kinetik modeli için ise Yalancı Birinci Dereceden, Yalancı İkinci Dereceden, Elovich, Partikül İçi Difüzyon ve Boyd Plot kinetik modelleri incelenmiş olup en uyumlu kinetik modelin Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli olduğu sonucuna varılmıştır.

Palmiye liflerinin Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının sulu çözeltilerden giderimi üzerine etkisini incelemek için palmiye yaprakları ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen en yüksek giderimin elde edildiği koşullarda (T = 35 °C, pH = 2, AD = 2.0 g/200 mL) deney yapılmıştır. Ancak bu deney sonucunda yeteri kadar iyi giderim gözlenmediği için sıcaklık sabit tutularak (35 °C), farklı pH (1 ve 2) ve adsorban dozajı (2.0 g/200 mL ve 4.0 g/200 mL) değerlerinde 2 adet daha deney yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda; T = 35 °C, pH = 2, AD = 4.0 g/200 mL koşullarında en yüksek giderim % 62.18 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak; elde edilen veriler sulu çözeltilerden Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının gideriminde palmiye yapraklarının herhangi bir ön işlem gerektirmeden kullanılarak oldukça yüksek giderim sağladığı ve adsorpsiyon işlemlerinde tekrar kullanılabilirlik özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Palmiye yaprakları ile kıyaslandığında, palmiye liflerinin yeteri kadar iyi bir adsorban olmadığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Remazol Ultra Kırmızı RGB boyası, palmiye yaprakları, palmiye lifleri, adsorpsiyon, yanıt yüzey metodu.

ABSTRACT

Optimization of Remazol Ultra Red RGB Dye Adsorption from Aqueous Solutions onto Palm Leaves and Fibers by using Response Surface Method

Setenay SEVIMLI

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Belma OZBEK

Water pollution is a problem that threatening human life and the life of other living things. Dyes are one of the pollutants that cause water pollution in many industries such as; food, cosmetics, textiles, etc. Remazol Ultra Red RGB dye is one of the reactive dyes used in the textile industry mainly used to dye cellulose fibers due to their capability making covalent bonds with fiber. Removing this reactive dye from aqueous solutions is important for the environment and human health. Many methods are used to remove dye from aqueous solutions and one of them is adsorption. Adsorption is the most commonly used method because it has many advantages. The advantages of adsorption include its simple design, eco-friendly, high efficiency, low price and easy applicability. Using an eco-friendly, economical and easy to find adsorbent is important for the adsorption process.

In this study, palm leaves and fibers which they are agricultural waste were used to remove Remazol Ultra Red RGB dye from aqueous solutions. The effects of temperature, pH and adsorbent dosage parameters on the adsorption process were

investigated. The data obtained from the adsorption experiments were optimized using the Response Surface Methodology with the Design Expert program.

Adsorption experiments were carried out using palm leaves; the initial Remazol Ultra Red RGB dye concentration was kept constant at 100 ppm, at different temperatures (25 °C, 35 °C and 45 °C), pH (2, 3 and 4) and adsorbent dosage (0.5 g/200 mL, 1.25 g/200 mL and 2.0 g/200 mL). These experiments were carried out at a contact time of 60 minutes. According to the results obtained by uploading the data obtained from the adsorption experiments to the Design Expert program with considering energy saving, the optimum process parameters; temperature was determined as 25 °C, pH = 3 and adsorbent dosage was determined as 2.0 g/200 mL. Under these conditions, the Remazol Ultra Red RGB removal rate was found as 90.77 % and the amount of Remazol Ultra Red RGB adsorbed in g adsorbent (q_e) was found as 9.08 mg/g.

The most suitable isotherm model and the most suitable kinetic model were determined by experiments using palm leaves carried out under optimum process conditions. For the adsorption isotherm studies, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models were investigated and the most suitable isotherm model was found as the Freundlich Isotherm Model. For the adsorption kinetic studies Pseudo First-Order, Pseudo Second-Order, Elovich, Intra-particle Diffusion and Boyd Plot kinetic models were models were investigated and the most suitable kinetic model was found as the Pseudo Second-Order Kinetic Model.

To examine the effect of palm fibers on the removal of Remazol Ultra Red RGB dye from aqueous solutions; the experiment was carried out under the experimental condition of which the highest removal obtained for palm leaves (T = 35 °C, pH = 2, AD = 2.0 g/200 mL). However, the result obtained from this experiment have shown that the efficient removal was not observed. Therefore, two more experiments were carried out at different pH (1 and 2) and adsorbent dosage (2.0 g/200 mL and 4.0 g/200 mL) values at the constant temperature (35 °C). The highest removal was obtained as 62.18 % at T = 35 °C, pH = 2 and 4.0 g/200 mL of adsorbent dosage.

As a result; it has been determined that palm leaves which are agricultural waste were used as an efficient, high performance and reusable adsorbent to remove the Remazol Ultra Red RGB dye without any pre-treatment. In addition to that, it was concluded that palm fibers are not good enough as an adsorbent when compared to palm leaves.

Keywords: Remazol Ultra Red RGB dye, palm leaves, palm fibers, adsorption, response surface methodology.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Su kirliliği, günümüzün sanayileşmiş dünyasında oldukça yaygın olan bir problemdir ve çevre için büyük bir tehlike arz etmektedir. Bu kirlilik, kentsel, endüstriyel ve tarımsal kaynaklı büyük miktarlarda kirleticilerin kullanımından kaynaklanmaktadır [1-2].

Tekstil endüstrisi, çevreye büyük miktarda atık su bırakan, ciddi sucul yaşam ve insan sorunlarına neden olan başlıca sektörlerden biridir. Bir ton tekstil ürünü için yaklaşık 350-380 m^3 su kullanılmaktadır ve endüstriyel kirliliğin %15-20'sini oluşturmaktadır. Tekstil endüstrilerinden gelen arıtılmamış atık sular genellikle renklidir ve asitler, bazlar, tuzlar, yüzey aktif maddeler, oksitleyici maddeler, indirgeyici maddeler, askıda ve sabitlenmemiş katılar içerir [3-4].

Boyalar tekstil atık sularının en önemli bileşenlerinden biridir [5]. Boyalı atık suları gidermek için farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler arasında pıhtılaşma, aerobik veya anaerobik filtrasyon, elektrokimyasal filtrasyon, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon yöntemleri yer almaktadır. Bu boya giderme yöntemleri arasında adsorpsiyon, düşük maliyeti, basit tasarımı, geniş uygulama aralığı ve yüksek verimliliği nedeniyle en iyi boya giderme yöntemlerinden biri olarak kullanılmaktadır [6-7].

Boyaların atık sudan adsorpsiyon işlemini gerçekleştirmek için birçok adsorban kullanılabilir. İdeal adsorban malzemeler ekonomik fizibilite, kolay erişilebilirlik, doğal köken ve mevcut modifikasyon ile öne çıkarılmalıdır [8].

Ticari olarak temin edilebilen adsorbanlardan bazıları aktif karbon, uçucu kül, alümina, zeolitler, silika jel vb.'dir. Ancak bu adsorbanlar pahalıdır ve güvenli bir

şekilde bertaraf edilemezler. Bu nedenle, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip düşük maliyetli bir adsorban malzeme kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır [9]. Yeşil ve çevre dostu bir seçim olarak biyosorbentler, sulu çözeltilerden toksik boyaların ekonomik ve verimli adsorpsiyonu için kullanılmaktadır [10].

Bu çalışmada, adsorban olarak palmiye yaprakları ve lifleri kullanılarak sulu çözeltilerden Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının giderimi üzerine sıcaklık, pH ve adsorban dozajının etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile en uygun adsorpsiyon izoterm modeli ve en uygun adsorpsiyon kinetik modeli tespit edilmiştir. Ayrıca, palmiye yapraklarının tekrar kullanılabilirliği de incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının palmiye yaprakları ve lifleri ile sulu çözeltilerden giderilmesi üzerine sıcaklık, pH ve adsorban dozajının etkisi incelenerek en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin, en uygun adsorpsiyon kinetik modelinin ve adsorbanın tekrar kullanılabilirlik durumunun belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının palmiye yaprakları ve lifleri kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklık (25 °C, 35 °C ve 45 °C), pH (2, 3 ve 4) ve adsorban dozajı (0.5 g/200 mL, 1.25 g/200 mL ve 2.0 g/200 mL) etkilerini incelemek için 17 adet deney yapılmıştır. Deneylerden elde edilen verilere göre, adsorpsiyon işlemi üzerine en etkili olan parametrelerin pH ve adsorban dozajı olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, palmiye yapraklarının Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının giderilmesinde etkili bir adsorban olduğu ancak palmiye liflerinin etkili bir adsorban olmadığı sonucuna varılmıştır.

2
PİGMENTLER VE BOYALAR

2.1 Pigmentler ve Boyalar

Renklendiriciler başka bir malzemeye renk katan bileşenler olarak tanımlanır. Genellikle renklendiriciler pigmentler ve boyalar olarak ikiye ayrılabilir. Pigmentler ve boyalar arasındaki en önemli fark, substrat içinde çözünebilme kabiliyetleridir. Boyalar substratta çözünür ve böylece moleküler düzeyde dağılır, pigmentler ise çözünmez ve parçacıklar halinde dağılır. Boyalar pigmentlerden daha parlak renk sağlar, ama daha az kalıcıdırlar [11-12]. Boyalar tekstil, kağıt, deri, gıda, polimer ve kozmetiklerin renklendirilmesinin yanı sıra baskı ve boya üretimi için kullanılırlar [13]. Pigmentler, renkli, renksiz veya floresan partiküllü organik veya inorganik ince bölünmüş katılardır. Görünüşleri seçici absorpsiyon ve/veya ışığın saçılması ile değişir. Organik ve inorganik pigment tozlar, boya veya mürekkep gibi uygulama ortamlarında esasen çözünmeyen ince bölünmüş kristal katılardır [14].

2.2 Boyanın Tarihçesi

Mekanımızı ve kıyafetlerimizi kişiselleştirme ihtiyacımız binlerce yıl öncesine dayanıyor. Renk bu ihtiyaçta çok önemli bir rol oynamaktadır. İnsan, yeryüzündeki minerallerden ya da çevresini çevreleyen bitki ve hayvanlardan doğanın renklerini kullanmıştır [15].

1856'da William Henry Perkin adlı bir İngiliz Kimyager, ilk sentetik boya maddesi olan parlak leylak renkli Mauvenie'yi (anilin morunu) üretti. Bu, boyaların kimyasının anlaşılmasına yol açtı ve 19. yüzyılın sonunda, doğal boyaların neredeyse tamamen sentetik boyalarla değiştirilmesiyle sonuçlanan bir dizi sentetik boya geliştirildi. Bir veya iki önemli istisna dışında, günümüzde kullanılan tüm boya türleri 19. yüzyılda keşfedilmiştir [16-17]. Boyalardaki büyük değişiklik ise bu olayın ardından sıtmayı iyileştirmek için kullanılan bir ilaç olan Kinin'i (Quinine'ni) sentezlemenin yolunu bulmaya çalışırken gerçekleşti. Leylak rengi sadece birkaç yıl boyunca ticari bir ürün

olarak kalmasına rağmen, özellikle Avrupa'da, 20. yüzyılın neredeyse sonuna kadar hüküm sürdü ve yeni bir sanayinin gelişmesine yol açtı [15-18].

2.3 Boyaların Sınıflandırılması

2.3.1 Doğal Boyalar

İlkel insanlar yemek için meyve, ezilmiş çiçek, kök, kabuk, yaprak gibi maddeler toplardı. Bu maddeleri toplarken sularının ellerinde lekeler bıraktığını farketmişler ve bu maddelerin renk veren özelliklerini ortaya çıkarmışlardır. Hindistan, Çin, Mezopotamya, Mısır, Yunanistan, Aztek ve diğer eski uygarlıkların çoğunda doğal boyalar kullanılmıştır [19].

Doğal boyalar; bitkiler, hayvanlar ve mineraller gibi doğal kaynaklardan elde edilen tüm boyaları kapsar. Doğal boyalar genellikle sabit değildir ve mordanlar (renk sabitleştiriciler) yardımıyla tekstile uygulanmalıdır. Kullanılan mordanlardan biri genellikle hem renklendirici madde hem de elyaf için bir afiniteye sahip olan metalik tuzdur. Bu metalik mordanlar elyaf içindeki boya ile birleştikten sonra çözünmez bir çökelti veya lake (kırmızı boyar madde) oluşturur ve böylece hem boya hem de mordan makul bir seviyeye kadar sabitlenir [20].

Doğal boyalar antik çağlardan 19. Yüzyıla kadar sadece tekstillerin renklendirilmesi için kullanılmıştır. Dünyanın farklı bölgeleri, o bölgede bulunan doğal kaynakları kullanan kendi doğal boyama geleneklerine sahipti. Doğal boyalar, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir oldukları için çevre dostu olarak kabul edilir. Bununla birlikte, hem cilt dostudurlar ve kullanan kişiye sağlık açısından yarar sağlayabilirler. Doğal boyalar neredeyse her tür doğal elyafın boyanmasında kullanılabilir. Yapılan araştırmalar, bazı sentetik elyafları boyamak için de kullanılabileceğini gösteriyor. Doğal boyalar tekstildeki uygulamalarının yanı sıra; gıda, ilaç, el yapımı objeler ve oyuncakların renklendirilmesinde ve deri işlemede de kullanılmaktadır. Ayrıca boya veren bitkilerin çoğu çeşitli geleneksel tıbbi sistemlerde ilaç olarak kullanılmaktadır [21].

2.3.2 Sentetik Boyalar

Sentetik boyalar 1800'lerin sonlarında geliştirildi. Sentetik boyaların çoğu aromatik organik bileşiklerdir. Genel olarak boyanın uygulandığı malzeme olan substrat, tekstil elyafları, polimerler, gıda maddeleri, yağlar, deri ve diğer çoğu benzer maddeyi içerir [22]. Sentetik boyalar; direkt kullanılan boyalar, asidik boyalar, vat boyalar, azoik boyalar, bazik boyalar, reaktif boyalar, dispers boyalar ve sülfür boyaları olarak sınıflandırılmaktadır. Sentetik boyaların özellikleri ve kullanım alanları Tablo 2.1'de verilmiştir [16].

Tablo 2.1 Sentetik boyaların sınıflandırılması ve özellikleri [16]

Sentetik Boyalar	Özellikleri
Direkt Kullanılan Boyalar	• Ucuzdur ve kolay uygulanabilir. • Kalıcılık özelliği düşüktür. • Suda kolay çözünürler.
Asidik Boyalar	• Ucuzdur. • Suda çözünür ve asidik koşullar altında uygulanır. • Çoğunlukla yün ve ipek için, daha az oranda da naylon ve orlon için kullanılır.
Vat Boyalar	• Pahalıdır. • Suda çözünmez ama güçlü bir indirgeyici ajan ile çözünür hale getirilebilir. • Pamuk, keten, viskon, yün, naylon ve polyester için kullanılır.
Azoik Boyalar	• Yaygın boya sınıflarından daha parlak ve yüksek yoğunlukta renkler verir. • Çoğunlukla pamukta kullanılır.
Bazik Boyalar	• Yün, ipek, pamuk, akrilik ve modakrilik için kullanılır.
Reaktif Boyalar	• Çoğu reaktif boya ile yüksek sıcaklıklarda ama bazıları ile oda sıcaklığında boyama yapılabilir. • Elyaflar için kullanılır.
Dispers Boyalar	• Elyaflar için kullanılır.
Sülfür Boyaları	• İndirgenerek boyanın suda çözünebilir hali üretilir. • Selülozik elyaflar için kullanılır.

2.3.2.1 Direkt Kullanılan Boyalar

Direkt kullanılan boyalar, pamuk liflerine sulu çözeltide doğrudan uygulanabilen boyalardır. Bu boyalar genellikle sülfonik asit grupları içerir ve bu sebeple suda çözünürler. Boyama işlemi, tuzların varlığında gerçekleştirilir ve bu nedenle bunlara tuz boyaları veya sabit boyalar denir. Direkt kullanılan boyalar, düşük maliyetleri ve boyama işleminin basitliği sebebiyle yaygın olarak kullanılırlar [23]. Bu boyalar yüksek kalıcılığa sahiptir ve sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu vb. gibi çeşitli boyama parametrelerinden etkilenir. Çok çeşitli tonlarda bulunurlar ancak genellikle parlaklıktan yoksundurlar [24-25].

Direkt kullanılan boyalar, asidik veya bazik gruplar içerir ve lifteki polar gruplarla birleşir. Bu boyalar, lif boyanın sıcak sulu çözeltisine daldırıldığında doğrudan bir kumaşı renklendirir. Direkt kullanılan boyalar yün ve ipek boyamak için kullanılır.
Direkt kullanılan boyalar üç şekilde sınıflandırılır [26]:

1. A sınıfı : Kendiliğinden yayılan boyalar.
2. B sınıfı : Kendiliğinden yayılmayan ancak kontrol edilebilen boyalar.
3. C sınıfı : Kendiliğinden yayılmayan ve yüksek hassasiyete sahip boyalar.

2.3.2.2 Asidik Boyalar

Asidik boyalar, doğal proteini (yün ve ipek), sentetik poliamidi (naylon) ve az miktarda akriliklerle liflerin karışımlarını boyamak için kullanılır. Bu boyaların molekül ağırlıkları 200 ile 900 arasındadır. Çoğunda suda çözünür ve katyonik bölgelere sahip liflerle bağlanabilen bir veya iki $–SO_3Na$ grubu bulunur [24].

Asidik boyalar, asidik koşullar altında uygulandıkları için uygulanmaları oldukça kolaydır, geniş bir renk yelpazesine sahiptir ve boya seçimine bağlı olarak iyi renk kalıcılığına sahip olabilir [25].

Asidik boyalar birden farklı şekilde sınıflandırılırlar. Bunlar, afiniteye bağlı sınıflandırma, boyama özelliklerine göre sınıflandırma ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırma olarak üçe ayrılmaktadır.

Afiniteye bağlı olarak üç sınıflandırma yapılmaktadır [27]:

1. Düzgün boyayan boyalar
2. Lif ile tuz oluşumunun ve boya moleküllerinin hidrofobik bölgeleri ile protein lifinin hidrofobik bölgeleri arasındaki adsorpsiyon kuvvetlerinin baskın olduğu boyalar
3. Yün lifi ile sadece tuz benzeri bir bağ oluşturmakla kalmayıp aynı zamanda liflere moleküller arası kuvvetlerle bağlanan boyalar

Boyama özelliklerine göre dört şekilde sınıflandırılmaktadır [27]:

1. Düzgün boyayan boyalar ve eşitleyici boyalar
2. Aside dayanıklı boyalar
3. Milling asit boyalar
4. Super-Milling asit boyalar

Kimyasal yapılarına göre dört şekilde sınıflandırılmaktadır [27]:

1. Sülfonatlı azo boyalar
2. Antrakinon boyalar
3. Nitrodifenilamin boyalar
4. Trifenilmetan ve ksanten boyalar

2.3.2.3 Vat Boyalar

Vat boyaları terimi, vat işlemiyle uygulanan herhangi bir kimyasal sınıftaki boyalarla ilgilidir. Bu boyaların kullanımı eski zamanlara kadar uzanmaktadır. İndigo olarak bilinen mavi renklendirici madde, en eski vat boyalarından biridir. Vat boyaları suda çözünmezler ama sodyum hidrosülfit ile redüktin üzerinde renksiz olabilen alkali çözünür formlar verir. Bu form ile kumaşa tanıtılırlar.

İndirgenmiş boya lif içine emildikten sonra orijinal çözünmeyen renkli boya, hava ve kimyasallarla oksidasyon yoluyla yeniden oluşturulur. Vat boyalar suda çözünmedikleri için çok hızlıdır. Toz, sıvı ve macun formlarında bulunurlar [24-26].

Vat boyaları selüloz üzerinde son derece iyi haslık özelliklerine sahiptir ve tente, döşeme, havlu ve gömleklik gibi yerlerde kullanılır. Ancak, yüksek maliyetleri ve uygulama zorluğu nedeniyle kullanımları sınırlıdır [25].

2.3.2.4 Azoik Boyalar

Naftol boyar maddeler lif üzerinde oluşan azoik boyalardır. Naftoller suda çözünmezler. Bunlar fenollerdir, alkali çözeltide çözünürler. Güçlü bir alkali varlığında karşılık gelen naftolat iyonlarına dönüştürülürler ve suda çözünürler [24-28].

1880'de Huddersfield'dan Thomas ve Holliday, kumaşı naftol ile işlemden geçirdikten sonra onu diazotize bir amine daldırarak Vacanceine kırmızısını sentezledi ve ardından kumaşta etkin bir şekilde çözünmeyen bir azo bileşiği oluşturarak yıkamayı çok hızlı hale getirdi. Reaksiyon sadece düşük sıcaklıkta çalıştı ve bu nedenle 'buz renkleri' olarak bilinir hale geldi [18].

Azoik boyalar, ayrı ayrı uygulanan diazonyum tuzları ve azoik bağlama bileşenlerinin reaksiyonu ile substrat içinde veya üzerinde oluşan çözünmeyen renkli bileşiklerdir. Yerlerini büyük ölçüde reaktif boyalar almış olsa da, azoik boyalar son derece ıslak ve ışık solmazlığına sahiptir ve koyu kırmızı gölge alanında hala güçlü bir etkiye sahiptir [25-29].

Azoik boyalar selüloz veya pamuk lifleri üzerinde iki bölgesel aşamada hazırlanır [23]:

- Lif, bir bağlama bileşeninin alkali çözeltisi ile işlenir.
- Bu daha sonra bir diazonyum tuzu ile geliştirilir.

2.3.2.5 Bazik Boyalar

İlk bazik boya olan leylak rengi, 1856'da Perkins tarafından sentezlendi. Kısa bir süre sonra fuksin, metil mor, anilin mavisi ve diğer klasik bazik boyalar geliştirildi. Yıllar boyunca bu boyar maddeler esas olarak bir mordanla işlem görmüş ipek ve selülozik lifler üzerinde parlak tonları boyamak için kullanıldı ve bununla birlikte, bu lifler için katyonik boyaların kullanımı, çok zayıf yıkama dayanıklığı ve ışık dayanıklığı nedeniyle sınırlıydı. Bu boyalar başlangıçta esas olarak ipek için kullanılıyordu, ancak günümüzde iyi dayanıklılık gösterebildikleri akrilik lifler için kullanılıyorlar. Kağıt için de kullanılırlar [18-26].

Bazik boyalar, $-NH_2$ ve $–NR_2$ gruplarını içerirler ve bu boyalar suda kolayca çözünmezler. Bazik bir boyayı çözmenin en iyi yöntemi, onu yaklaşık olarak kendi ağırlığına sahip etanol veya seyreltik asetik asit (%30) ile bir macun haline getirmektir. Uygun çalkalama ile yeterli sıcak suyun eklenmesi berrak bir çözelti verir [23-28].

Aynı zamanda bu boyalar, kapsamlı bir renk aralığına sahiptir ve akrilik lifler üzerinde mükemmel ıslak sabitlik sağlar. Kısa bir sıcaklık aralığında özellikle hızlı bir darbe oranına sahiptir. Akrilik lifler, 80-90 °C'lik bir cam geçiş sıcaklığına sahiptir, bunun altında boyama hızı çok yavaş ve üzerinde ise hızlıdır [25].

2.3.2.6 Dispers Boyalar

1920'lerin başında selüloz asetat için dispers boyalar geliştirildi, ama şuan bu boyaların ana uygulamaları polyester içindir. Bu durumda, renklendirme mekanizması, katı-katı bir çözelti oluşturmak için boyanın polimer matrisinde çözünmesini içerir. "Benzer benzeri çözer" ilkesinden yararlanılarak, doğada hidrofobik olan dispers boyalar tasarlanır. Bu tür renklendiriciler suda çok az çözünürler ve isimlerini boyama işlemini gerçekleştirmek için suda tamamen çözülmelerinden ziyade dağılmış olmalarından alırlar [30].

Dispers boya, nispeten düşük moleküler kütleye, düşük çözünürlüğe ve güçlü çözündürücü gruplara sahiptir. Bu boyalar, hidrofobik sentetik elyaf üzerine nötrden hafif asidik pH'a kadar uygulanabilir. [20]

Dispers boyalar neredeyse çözünmezler, ancak biraz çözünürlüğe sahip olmaları gerekir. Çözünmeyen dispers boyalar, bir dispersiyondan life uygulanır. Regülasyon özellikleri mükemmeldir ancak solmazlık özellikleri zayıftır.

Dispers boyalar, moleküler boyutları ve tükenme oranları bakımından büyük farklılıklar gösterir. Bu boyalar, PET boyamak için tercih edilen bir seçenektir ve iyi bir renk aralığına sahiptirler. Genellikle yüksek sıcaklıklarda basınç altında uygulanırlar. Reaktif boyalarla birlikte günümüzde kullanılan en önemli boyalardır

[18-25]. Monoazo ise dispers boyaların en büyük sınıfıdır. Sarı, turuncu, kırmızı, kahverengi ve siyah boyaların çoğu bu gruba aittir [24].

Dispers boyalar genellikle fenol, kresol veya benzoik asit gibi bir çözücü ajanın varlığında bir sabun çözeltisi içinde ince bölünmüş boyanın bir dispersiyonu şeklinde uygulanır ve asetat suni ipek, dakron, naylon ve diğer sentetik elyafları boyamak için kullanılır [26].

2.3.2.7 Sülfür Boyaları

İlk ticari sülfür boyası Fransa'da 1873'te Croissant ve Bretonniere tarafından yapıldı. Bu işçiler, hayvansal veya bitkisel kaynaklı çeşitli organik malzemeleri sulu sodyum sülfür veya polisülfit ile ısıtarak pamuk için kahverengi boyalar hazırladılar. İncelenen birçok boyadan sadece talaşın sodyum sülfür ile ısıtılmasıyla elde edilen Cachou de Laval önem kazanmıştır [26].

Sülfür boyaları, moleküllerinde sülfür atomları içerdikleri için bu isimle anılırlar. Sülfür boyalarla en kolay renklendirilen lifler, doğal ve suni selülozik liflerdir. Bu boyalar hacim olarak pamuk için üretilen en yaygın boyalardır. Ucuzdurlar ve uygulanmaları kolaydır. Işığa ve yıkamaya karşı sabitlikleri çok iyidir ancak dezavantajları klordan etkilenmeleridir. Siyahlar, kahveler ve lacivertler gibi koyu renkler, kükürt boyaları ile ekonomik olarak üretilir. Denim kotların indigo mavileri, sülfür boyalarının bir ürünüdür.

Vat boyalarına benzer çözünmeyen boyalardır. Alkali ortamda sıcak sodyum sülfür ile indirgenir ve çözünür hale getirilirler. Alkali ve sodyum sülfürden zarar gördükleri için yün ve ipeğe uygulanamazlar. Kükürt boyaları, tozlar, önceden indirgenmiş tozlar, taneler, dağılmış tozlar, macunlar, sıvılar gibi farklı ticari formlarda ve ayrıca suda çözünür formlarda mevcut olarak bulunurlar [23-24].

Sülfür boyaları, iyi sabitlik gerektiren kanvasta, fitilli kadifelerde, üniformalarda vb. koyu, mat tonların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [25].

2.3.2.8 Reaktif Boyalar

Rys ve Zollinger tarafından yapılan tanıma göre bir reaktif boya, substratın sırasıyla bir hidroksinin bir karbon atomu, bir amino veya merkapto grubu arasında kovalent bağ oluşturmasını sağlayan uygun bir gruba sahip renkli bileşiktir [26].

Reaktif boyalar 4 kısımdan oluşur [24]:

1. Boyanın rengine katkıda bulunan kromojen veya kromoforik kısım
2. Boyanın substrat ile reaksiyona girmesini sağlayan reaktif sistem
3. Reaktif sistemi kromoforik kısıma bağlayan köprüleme ünitesi
4. Kromoforik gruplamaya bağlı çözündürücü gruplar (Boyaya suda çözünürlük verir.)

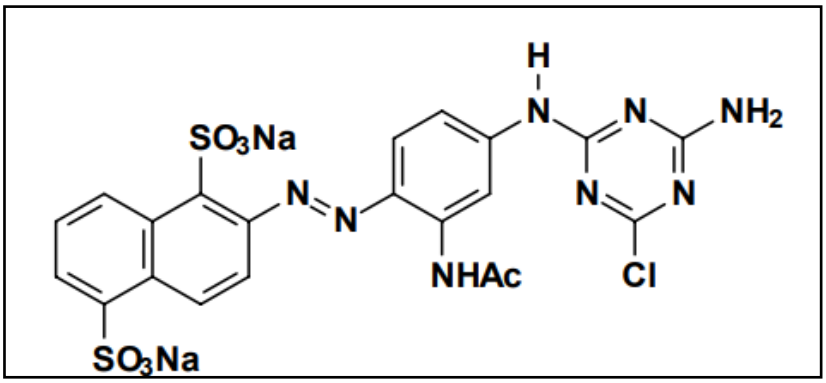
Reaktif boyalar, uzun yıllar boyunca selülozik liflerin boyanması için çok popüler olmuştur. Bu boyalar ilk kez 1956 yılında ICI'ın Procion boyaları olarak selülozik malzemeler üzerinde sürekli boyama metotlarıyla solmaz parlak renklerin üretilmesi için tanıtıldı. Reaktif boyalar, parlak renkleri ve solmazlık özellikleri sebebiyle ilgi uyandırdılar. Bu ilgi, bu boyalar için kesikli boyama metotları geliştirildiğinde daha fazla arttı. Bu boyalar, sülfonik asit grupları varlığından dolayı suda çözünür anyonik boyalardır ve çeşitli fiziksel formları bulunmaktadır [24-23].

Reaktif boyaların boyama işlemi üç aşamadan oluşur [31]:

1. Adsorpsiyon ve difüzyon
2. Sabitleme
3. Yıkama

Reaktif boyamalar pahalıdırlar, uygulamaları kolay değildir, çok miktarda tuz gerektirirler ve aşırı miktarda renkli atık üretebilirler [32]. Bu boyalar, solmazlık özellikleri ve parlak renkli olmaları nedeniyle pamuk, yün, ipek ve naylon kumaşların boyanmasında en yaygın olarak kullanılanlardır [33].

Reaktif boyaların karakteristik yapıları Şekil 2.1'de gösterilmektedir [30].



Şekil 2.1 Reaktif boyaların karakteristik yapıları [30]

2.4 Boyaların Çevreye Etkisi

Günümüzde çevreye zarar veren kirleticilerden biri boyadır. Boyalar tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi, boyamanın çeşitli aşamaları sırasında oluşan kirletici atık sular nedeniyle çeşitli çevresel sorunlara katkıda bulunma potansiyeline sahiptir. Renkli tekstil atıklarının tatlı su kütlelerine doğrudan deşarjı, estetik yönü, su şeffaflığını ve çözünmüş oksijen içeriğini olumsuz etkiler. Bu tür deşarjların nihai sonuçları, sucul ortama verilen zararlardır. Tarihsel olarak, tekstil endüstrisindeki çevresel girişimler, salınan atık suyun çevresel etkisini azaltmayı amaçlayan düzenleyici baskılara yanıt olarak kirliliğin önlenmesine odaklanmıştır [34-35].

Arıtma olmadan, bu oluşan atık su nehirlere veya göllere akarak suyun bozulmasına ve yerel ekosistemlere ile insan popülasyonlarına zarar verir. Markalardan ve tüketicilerden çevre dostu tekstile yönelik talep ve atık suların deşarjını kısıtlayan politikaların uygulanması, tekstil üretiminde su kaynakları yönetiminin iyileştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur [36].

3
ATIK SULAR VE ATIK SULARIN ARITILMASI

3.1 Atık Suların Arıtılmasının Önemi

Çevrenin kalitesi, önümüzdeki yıllarda ulaşılması gereken önde gelen sürdürülebilir kalkınma hedeflerinden biri haline geldi. Bununla birlikte, ekonomik büyümedeki ve kentleşmedeki patlama, çevrenin sürekli bozulmasının arkasındaki nedenlerden bazılarıdır. Su ise bu durumdan en çok etkilenen çevresel faktörlerden biridir ve canlı türlerinin varlıklarını sürdürebilmeleri için en değerli doğal kaynaktır.

Temiz ve kirleticilerden arındırılmış su, rahat bir yaşam için gerekliliğimizdir. Endüstriyel gelişimimiz, büyük miktarda kirlenmiş suya neden olur ve suya yüksek miktarda kirletici salarak su kütlelerini ciddi şekilde etkiler. Bu da besin zincirindeki kirleticilere girerek canlıların yaşamlarını etkileyebilir ve ekosisteme olumsuz olarak zarar verebilir.

Su, insanların gerçekleştirdiği hem evsel hem de ekonomik faaliyetlerin çoğu için kullanıldığından dolayı kullanıldıktan sonra insan tüketimine uygun olmayan, çevreye geri gönderilmeden önce verimli bir şekilde arıtılması gereken atık su ile kirlenir. Genel olarak, kirli atık su göllere, nehirlere veya okyanuslara boşaltılır ve bu da onu insan tüketimine uygun hale getirmez.

Birleşmiş Milletler tarafından sağlanan verilere göre, atık su kirliliği gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde meydana gelen bir sorundur, yılda yaklaşık 297 bin çocuk su kalitesinin düşük olmasından kaynaklanan hastalıklar nedeniyle ölmektedir ve atık suyun yaklaşık %80'i herhangi bir işleme tabi tutulmadan veya yeniden kullanılmadan çevreye geri döner.

Suyun çevresel bozulmasını önlemek için ve arıtılmamış atık su, su kirliliğinin birincil tetikleyicilerinden biri olduğu için, atık suların işlenmesi ve arıtılması, sürdürülebilir bir çevre için büyük önem taşımaktadır [37-38].

3.2 Atık Su Arıtma Süreçleri

Atık su arıtımı, ön arıtma, birincil arıtma, ikincil arıtma ve üçüncül arıtma yoluyla sağlanır. Tüm bu süreçler fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçleri içerir ve ayrıca bu süreçlerin hepsinde biyolojik ajanların aktif katılımı da sağlanır [39-40].

3.2.1 Ön Arıtma

Atık su arıtma prosesindeki ilk aşama ön arıtmadır. Arıtma tesisine giren ham giriş suyu birçok çeşitli malzeme içerebilir. Bu işlem, pompaları, kumları ve küçük boruları tıkayabilecek bu malzemeleri basitçe yok eder. Yani ön arıtmanın amacı, tesis makinelerinde tıkanmaya, sıkışmaya veya aşırı aşınmaya neden olabilecek bu malzemeleri çıkararak tesis ekipmanını korumaktır. Ek olarak, çeşitli malzemelerin arıtma sürecinin başında çıkarılması, arıtma tesisi içinde değerli alan tasarrufu sağlar ve sonraki arıtma ünitelerinin bakımını ve çalışmasını geliştirir.

Ön arıtma birçok farklı süreci içerebilir; her biri, işleme süreci için potansiyel bir sorun oluşturan belirli bir malzeme türünü çıkarmak için tasarlanmıştır. Bu süreçler, atık su toplama, etkin pompalama, eleme, parçalama, kum giderme, akış ölçümü, ön havalandırma, kimyasal ekleme ve akış dengelemeyi içerir [40-41].

3.2.2 Birincil Arıtma

Atık su arıtma prosesindeki ikinci aşama birincil arıtmadır. Bu aşama, askıda katı maddeleri atık sudan ayırır. Ön arıtma ve birincil arıtma, belirli arıtma tesislerinde tek bir temel işlemde birleştirilebilir. Atık su, kum kaldırıldıktan sonra da askıda katı maddeler ile birlikte hala bazı çözünmüş organik ve inorganik bileşenler içerir. Atık su bir çökeltme tankına girdikten sonra yavaşlar. Yavaşlayan atık sudaki askıda katı maddeler, daha sonra çeşitli yöntemlerle tanktan çıkarılabilen birincil çamur olarak kademeli olarak dibe çöker. Birincil arıtma, bazı organik fosfor, organik azot ve bazı ağır metalleri uzaklaştırır, ancak bu işlem kolloidal ve çözünmüş bileşenleri etkilemez [40].

Birincil arıtmaya dahil edilen teknikler, atık sudaki askıda ve yüzen katıları mekanik cihazlar veya yerçekimi hareketi ile azaltmak için tasarlanmıştır. Filtreler ile statik ve

hareketli elekler, atık su arıtma prosesindeki diğer boruları veya pompaları tıkayabilecek yüzen hacimli döküntüleri engeller. Kum odaları akışı yavaşlatarak kum ve benzeri ince katıların çökmesini sağlar. Ek olarak, askıda katı maddelerin doğal çökelmesi, pıhtılaşma ve flokülasyon tanklarına kimyasalların eklenmesiyle arttırılabilir [39].

3.2.3 İkincil Arıtma

İkincil arıtma, çöken atık suyun özel olarak tasarlanmış bir reaktöre girdiği biyolojik bir işlemdir. Bu reaktör, mikrobiyal popülasyonun gelişmesi için uygun bir ortam sağlar ve oksijen ve gıda sağlandığı sürece, biyolojik oksidasyon süreci devam eder. İkincil arıtma, reaktör besin zincirindeki temel beslenme basamağını oluşturan bakterilerden oluşmaktadır. Ön ve birincil arıtmadan sonra, atık su, bir su yoluna deşarj edilmeden önce çıkarılması gereken önemli miktarlarda kolloidal ve çözünmüş materyal içerecektir.

Atık suyun biyolojik arıtımının bu aşamasında, çözünmüş organik madde uzaklaştırılır ve bu işlem atık sudaki organik maddenin yaklaşık %90'ının uzaklaştırılmasını sağlar. Burada kanalizasyon mikroorganizmaları yetiştirilir ve atık suya eklenir. Kanalizasyondaki organik madde bu mikroorganizmalar tarafından gıda olarak emilir ve bu nedenle bu organik maddeler sirkülasyon yoluyla uzaklaştırılır. İkincil arıtma, biyolojik hücrelerden oluşması dışında, esasen birincil arıtma ile aynıdır [40-42].

İkincil arıtma, aerobik (aktif çamur, membran biyoreaktör ve sıralı kesikli reaktör) ve anaerobik (anaerobik filtre, yukarı akışlı anaerobik çamur battaniyesi) proseslerine ayrılabilir [43].

3.2.4 Üçüncül Arıtma

Üçüncül arıtma, ikincil arıtmadan sonra kalan askıda katı madde konsantrasyonunu azaltmak, bakteri veya patojenleri ortadan kaldırmak, azot ve fosfor besinlerini uzaklaştırmak ve yalnızca biyolojik arıtma kullanılarak elde edilemeyen daha katı koşulları karşılamak için gereken ilave arıtmadır. Bu, çeşitli fiziksel, kimyasal veya

biyolojik arıtma işlemleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Ancak ağırlıklı olarak fizikseldir ve büyük ölçüde flokülasyon, çökeltme ve filtrasyona dayanır [40-42].

3.3 Boyar Madde İçeren Atık Suları Arıtma Yöntemleri

İdeal bir boyar madde giderme yöntemi, ikincil kirlilik oluşturmadan kısa sürede atık sudan büyük miktarlarda boyar maddeyi verimli bir şekilde uzaklaştırabilmelidir. Boyar madde giderme yöntemleri; biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır [44].

3.3.1 Biyolojik Arıtma Yöntemi

Biyolojik arıtma yöntemi, organik bir molekül ile bir mikroorganizma arasındaki reaksiyondur ve çoğu ülkede, boya atık sularını arıtmak için yaygın olarak kullanılır. Biyolojik arıtma çoğu durumda tercih edilir, çünkü alternatiflerine göre çok ucuzdur ve kolayca uygulanabilir. Ancak, bu arıtma tek başına tekstil boyası atık sularından tehlikeli partikülleri tamamen uzaklaştırmak için yetersizdir ve bu sebeple çevrede renkli sular hala görülmektedir.

Boyayı arıtmak için enzim kullanımı oldukça yaygındır. Biyolojik arıtma yönteminde canlılar kullanıldığı için bu yöntemin en büyük dezavantajı büyüme hızıdır. Büyüme hızını ve reaksiyonlarını tahmin etmek zaman zaman yanıltıcı olabileceğinden dolayı biyolojik boya arıtma işlemlerinde sistem kararsızlığı yaygındır [44-45].

Arıtma sürecinden sorumlu olan mikroorganizmayı arıtma sürecinde kullanmanın iki yolu vardır. İlk yöntem, kirleticileri ayrıştırmak için mikroorganizmanın sıvı süspansiyonda uygun karıştırma yöntemleri ile muhafaza edilmesidir. İkinci yöntem, mikroorganizmanın çakıl, kaya ve diğer sentetik malzemeler gibi belirli katı maddelere yapıştırılmasıdır. Bunun yanı sıra her iki yöntem de aynı arıtma prosedüründe birleştirilebilir [46].

3.3.2 Kimyasal Arıtma Yöntemi

Kimyasal arıtma yöntemi, kirleticilerin daha güvenli kimyasallara hidrolize edilmesine yardımcı olan çeşitli kimyasal reaksiyonlardan oluşur. Kimyasal işlemler genellikle fotokataliz ve/veya membran teknikleri ile birlikte kullanılır. Ana kimyasal

arıtma yöntemleri, ozonlama ve fenton reaksiyonu dahil olmak üzere pıhtılaşma ve ileri oksidasyon işlemidir. Diğer kimyasal boya giderme yöntemleri ise fotokimyasal ve ultraviyole ışınlama, elektrokimyasal bozunma ve oksidasyondur. Kimyasal boya arıtma yöntemlerinin çoğu biyolojik ve fiziksel boya arıtma yöntemlerine kıyasla maliyetlidir.

Kimyasal boya arıtma yöntemleri ticari olarak çekici değildir, özel ekipman gerektirir ve bu ekipmanlar için yüksek elektrik enerjisi gerektirir. Bunun yanı sıra, büyük ölçekte kimyasal ve reaktif tüketimi, kimyasal boya arıtma yöntemleri kullanıcıları tarafından yaygın olarak belirtilen bir sorundur. Bu yöntemin bir başka istenmeyen özelliği ise kimyasal boya arıtma işlemlerinin sonunda ortaya çıkan ve ek bir arıtma sorunu yaratan toksik ikincil kirlilik oluşmasıdır [44-47].

3.3.3 Fiziksel Arıtma Yöntemi

Fiziksel arıtma yöntemleri, genellikle kütle transfer mekanizması tarafından gerçekleştirilen basit yöntemlerdir. Biyolojik, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemleri arasında, fiziksel arıtma en sık kullanılan yöntemlerdir ve genellikle basitliği ve verimliliği nedeniyle seçilir. Bu yöntem biyolojik ve kimyasal boya arıtma yöntemlerine kıyasla en az miktarda kimyasal gerektirir. Ayrıca, bu yöntem canlı organizmalarla ilgilenmediğinden dolayı, diğer iki boya çıkarma yönteminden daha öngörülebilirdir.

Fiziksel boya arıtma yöntemleri, adsorpsiyon, pıhtılaşma veya flokülasyon, iyon değişimi, ışınlama, membran filtrasyonu, nano filtrasyon veya ultra filtrasyon ve ters ozmozdur [44-46].

4
ADSORPSİYON

4.1 Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon, yüzeyde veya iki faz arasındaki arayüzde belirli bir bileşenin konsantrasyonundaki artış olarak tanımlanır. Herhangi bir katı veya sıvıda, yüzeydeki atomlar, yüzey düzlemine normal olan dengesiz çekim kuvvetlerine tabidir. Adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye ise adsorban denir.

Adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşime bağlı olarak, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki çeşit adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatların zayıf Van der Waals kuvveti ile adsorban yüzeylerine adsorbe edildiği bir adsorpsiyon işlemidir. Kimyasal adsorpsiyon ise, adsorban yüzeylerinde fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle kirleticilerin adsorban yüzeylerinde adsorbe edilmesidir. Bu fonksiyonel gruplar, kirleticilerle elektrostatik etkileşim veya kimyasal bağ yaparak kirleticileri adsorbe edebilir [48-49].

Adsorpsiyon işlemi, organik ve inorganik kirleticileri çevreden uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Hedef kirleticilerin özelliklerine dayanarak, çeşitli adsorbanlar tasarlanmış ve üretilmiştir. Adsorpsiyon işlemi en iyi şekilde gözenekli malzemelerle gerçekleştirilir [49-50].

Çeşitli giderim yöntemleri arasında adsorpsiyon, maliyeti ve basit çalışabilirliği nedeniyle en yaygın olarak kullanılan yöntem olarak kabul edilir. Ayrıca adsorpsiyonun başlaması için herhangi bir ön işleme gerek yoktur. Bu yöntemin sahip olduğu tek dezavantaj, yüksek adsorban maliyetiyken ucuz ama eşit derecede verimli adsorbanların keşfiyle, bu yöntem dünya çapında ekonomik bir yöntem haline gelmiştir [50-51].

4.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonun performansı, çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç adsorbat konsantrasyonu, adsorban dozajı, adsorbat ile adsorban arasındaki temas süresi gibi birçok faktöre bağlıdır [44-52].

4.2.1 pH'ın Etkisi

Çözelti pH'ı, adsorpsiyon performansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bir çözeltinin asitlik veya alkalilik ölçüsü pH değeri ile ölçülür. pH'daki değişiklik, yüzey yükünü ve adsorbanların iyonizasyon derecesini etkileyebilir. pH değiştiğinde değişen adsorpsiyon oranları ile iyonize boya molekkülleri tarafından iletilen elektrostatik yüklerin derecesi kontrol edilir. Genel olarak , düşük pH'da katyonik boya için uzaklaştırma verimi düşerken, anyonik boyalar için uzaklaştırma yüzdesi artacaktır. Buna karşılık, yüksek pH'da, anyonik boyalar için uzaklaştırma yüzdesi azalacak, katyonik boyalar için ise artacaktır [44-52].

4.2.2 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyonun ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunu belirlememizi sağlayan önemli bir faktördür. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık arttıkça artarsa, adsorpsiyon endotermiktir. Bunun sebebi boya moleküllerinin hareketliliğinin artması ve adsorbanların aktif bölgelerinin sayısı olabilir. Buna karşılık, adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir. Yani, ısı üreten bir işlemdir [52-53].

4.2.3 Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç adsorbat konsantrasyonunun etkisi, adsorbat konsantrasyonu ile adsorban yüzeyindeki mevcut bağlanma bölgeleri arasındaki doğrudan ilişkiye bağlıdır. Giderim verimliliği ise genellikle başlangıç adsorbat konsantrasyonu ile adsorban yüzey alanı ile arasındaki ilişkiye bağlıdır. Genel olarak, adsorbanın yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri doygun ise, başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile birlikte giderim yüzdesi azalır; adsorbanın yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri doymamış ise, yüksek başlangıç boya konsantrasyonu adsorpsiyon için yüksek kütle

transferi itici gücü sağladığından, başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla giderim yüzdesi artar [52-54].

4.2.4 Adsorban Dozajının Etkisi

Genel olarak, adsorban miktarı artınca giderim verimliliği artar. Adsorban konsantrasyonundaki artış, artan aktif değiştirilebilir adsorpsiyon bölgelerine dönüşür. Bu nedenle, bir çözünen maddenin adsorpsiyon derecesi, adsorban konsantrasyonundaki artışla artar. Bununla birlikte, bir adsorbanın birim ağırlığı başına toplam çözünen adsorpsiyon, bir adsorbanın aktif bölgelerinin etkileşiminin neden olduğu girişim nedeniyle adsorban konsantrasyonundaki artışın ardından düşebilir. Adsorpsiyon kapasitesi ve adsorban dozajı arasındaki ilişki, bir adsorbanın uygulanmasını ekonomik açıdan değerlendiren, en az miktarda adsorban ile belirli miktarda boyanın giderilmesi için bilgi verir [52-55].

4.2.5 Temas Süresinin Etkisi

Temas süresi, adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Temas süresi ne kadar uzun olursa, adsorpsiyon performansı o kadar iyi etkilenir. Ancak bunun yanı sıra, uzun süreli temas, boyaya bağlanan aktif bölgenin artık bağlanamayacak şekilde doymuş olması nedeniyle adsorpsiyonun azalmasına neden olabilir Ayrıca temas süresi, adsorpsiyon kinetiğinin yanı sıra sürecin ekonomik verimliliğini de etkileyebilir [55-56].

4.3 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorbanın birim ağırlığı tarafından adsorbe edilen miktar ile denge koşulu altında sabit bir sıcaklıkta ortamda kalan adsorbat miktarı arasındaki ilişkisini gösterir. Adsorpsiyon işlemi bir denge durumuna ulaştığında adsorpsiyon moleküllerinin sıvı faz ile katı faz arasında nasıl dağıldığını gösterir [57-58]. En yaygın kullanılan izoterm modelleri, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modelleridir [59].

4.3.1 Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeli, adsorbanın dış yüzeyinde tek tabakalı bir adsorbat oluşumunu nicel olarak tanımlar. Diğer bir deyişle, bu model tek tabakalı adsorpsiyon işlemleri için kullanılmaktadır ve bundan sonra başka bir adsorpsiyon gerçekleşmez. Katı ve sıvı fazlar arasındaki adsorbat denge dağılımını temsil eder. Bu model, adsorbat ve adsorbanı ideal şekilde varsayar. Adsorpsiyon enerjisi sabittir. Tüm bölgeler aynıdır ve enerji olarak eşdeğerdir. Adsorban ise, kirletici için sınırlı bir kapasiteye sahiptir ve yapısal olarak homojendir. Bir diğer varsayım ise adsorpsiyon-desorpsiyon işleminin tersinirliğidir [58-60].

Langmuir izoterm model denklemi, Denklem 4.1'de gösterilmiştir [52].

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1+K_L C_e} \tag{4.1}$$

Bu denklemde;

q_e: denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

q_m: maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

C_e: adsorbat denge konsantrasyonunu (mg/L)

K_L: adsorpsiyon denge sabitini (L/mg) ifade etmektedir.

Langmuir izoterm model denklemi, en az dört farklı şekilde doğrusal hale getirilebilir [61].

Bunlar;

Langmuir-1:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \tag{4.2}$$

Langmuir-2:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \tag{4.3}$$

Langmuir-3:

$$q_e = q_m - \left(\frac{1}{K_L}\right)\frac{q_e}{C_e} \quad (4.4)$$

Langmuir-4:

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e \quad (4.5)$$

$1/q_m$ ile $1/K_L q_m$ değerleri; C_e/q_e ile C_e değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından hesaplanmaktadır [62].

Langmuir izoterminin temel özellikleri, ayırma faktörü olarak adlandırılan R_L değeri ile ifade edilebilir. R_L değeri, Denklem 4.6 ile hesaplanabilir [58].

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_i} \quad (4.6)$$

Bu denklemde, C_i adsorbat başlangıç konsantrasyonunu (mg/L), K_L ise adsorpsiyon denge sabitini ifade etmektedir. R_L değeri için, $R_L > 1$ ise modelin olumsuz olduğu, $R_L = 1$ ise modelin doğrusal olduğu, $0 < R_L < 1$ ise modelin olumlu olduğu ve $R_L = 0$ ise adsorpsiyonun tersinmez olduğu sonucuna varılmaktadır [58].

4.3.2 Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izoterm modeli, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon sürecini tanımlar. Langmuir izoterm modelinden farklı olarak, çok tabakalı adsorpsiyon işlemleri için de uygulanmaktadır. Yani, tek tabaka oluşumu ile sınırlı değildir. Freundlich izoterm modeli, yüzeyin heterojenliğini ve ve aktif bölgelerin enerjilerinin üstel dağılımını tanımlar [59].

Freundlich izoterm model denklemi, Denklem 4.7'de gösterilmiştir [46].

$$q_e = K_f {C_e}^{1/n} \quad (4.7)$$

Bu denklemde;

q_e: denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

C_e: adsorbat denge konsantrasyonunu (mg/L)

n: adsorpsiyon sabitini

K_f: adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi sabitini (mmol/g) ifade etmektedir.

Freundlich izoterm model denklemi, doğrusal bir hale getirilerek; Denklem 4.8 elde edilmektedir [55].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.8)$$

$\ln K_f$ ile 1/n değerleri; $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından hesaplanmaktadır [62].

n değeri, heterojenlik faktörü olarak bilinmektedir. n = 1 ise doğrusal adsorpsiyon, n < 1 ise kimyasal adsorpsiyon ve n > 1 ise fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmaktadır [63].

4.3.3 Temkin İzoterm Modeli

Temkin izoterm modeli, asidik bir çözelti içinde bulunan platin elektrotlar üzerinde hidrojenin adsorpsiyonunu göstermek için kullanılmıştır. Bu izoterm modeli, çok yüksek ve düşük konsantrasyon miktarını göz ardı eder. Yalnızca bir ara konsantrasyon aralığı için geçerlidir. Ayrıca bu model, sıvı faz adsorpsiyonunu tahmin etmek için uygun olmasa da, gaz fazı adsorpsiyonunu tahmin etmek için uygundur [59-60].

Temkin izoterm model denklemi, Denklem 4.9'da gösterilmiştir [55].

$$q_e = B(\ln A_T) C_e \quad (4.9)$$

Bu denklemde;

q_e: denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

B: adsorpsiyon ısısıyla ilgili sabiti (J/mol)

A_T: Temkin izotermi denge bağlanma sabitini (L/mg)

C_e: adsorbat denge konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Temkin izoterm model denklemi, doğrusal bir hale getirilerek; Denklem 4.10 elde edilmektedir [55].

$$q_e = B\ln(A_T) + B\ln(C_e) \quad (4.10)$$

Buradaki B değeri, aşağıda verilen Denklem 4.11 ile hesaplanmaktadır [58].

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (4.11)$$

Bu denklemde;

R: ideal gaz sabitini (8.314 J/mol K)

T: sıcaklığı (K)

b_T: Temkin izoterm sabitini ifade etmektedir.

B ile $B\ln A_T$ değerleri; q_e ile $\ln C_e$ değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından hesaplanmaktadır [62].

4.3.4 Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, adsorpsiyon mekanizmasını heterojen bir yüzeye Gauss enerjisinin dağılımı ile ifade etmek için kullanılır. Bu modelin varsayımı, Van der Waals kuvvetlerini içeren çok katmanlı bir karakterin fiziksel adsorpsiyon süreçlerine uygulanabileceğidir. Bu model genellikle gözenekli adsorbanlar üzerinde buhar ve gaz adsorpsiyonunun tanımlanması için kullanılır. Bu izoterm modeli sıcaklığa bağlıdır ve genellikle yüksek çözünen aktivitelere ve orta konsantrasyon verileri aralığına başarılı bir şekilde uymaktadır [59-64].

Dubinin-Radushkevich izoterm model denklemi, Denklem 4.12'de gösterilmiştir [55].

$$q_e = (q_m)\exp(-\beta\varepsilon^2) \quad (4.12)$$

Bu denklemde;

q_e: denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

q_m: maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

β: adsorpsiyon enerjisine bağlı sabiti (mol^2 /kJ^2)

ε: Polanyi potansiyelini ifade etmektedir.

Dubinin-Radushkevich izoterm model denklemi, doğrusal bir hale getirilerek; Denklem 4.13 elde edilmektedir [55].

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta\varepsilon^2 \quad (4.13)$$

Buradaki ε değeri, aşağıda verilen Denklem 4.14 ile hesaplanmaktadır [58].

$$\varepsilon = RT\ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (4.14)$$

Bu denklemde;

R: ideal gaz sabitini (8.314 J/mol K)

T: sıcaklığı (K)

C_e: adsorbat denge konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

-β ile $\ln q_m$ değerleri; $\ln q_e$ ile ε^2 değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından hesaplanmaktadır [62].

Adsorpsiyon enerjisinin eşitliği ise Denklem 4.15'te gösterilmiştir [62].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (4.15)$$

E değeri 8 kJ/mol'den düşük olduğunda, adsorpsiyon işlemi fiziksel adsorpsiyon olarak kabul edilmektedir. Buna karşılık, E değeri 8-16 kJ/mol aralığındaysa, kimyasal adsorpsiyon olarak kabul edilmektedir [65].

4.4 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde önemli parametreler sağlar. Ayrıca, atık su uygulamalarında bir adsorbanın kirleticileri uzaklaştırma etkinliğinin araştırılması için önemlidir [66-67].

En yaygın olarak kullanılan kinetik modeller, Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model ve Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli'dir. Bu üç modelin yanı sıra, Elovich Kinetik Modeli ve Boyd Plot Kinetik Modeli de kullanılmaktadır [55].

4.4.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi, Denklem 4.16'da gösterilmiştir [68].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{4.16}$$

Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi, doğrusal bir hale getirilerek; Denklem 4.17 elde edilmektedir [68].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4.17}$$

Bu denklemde;

q_t: t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

q_e: denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

k_1: yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini (dak^{-1})

t: temas süresini (dak) ifade etmektedir.

$-k_1$ ile $\ln q_e$ değerleri; $\ln(q_e-q_t)$ ile t değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından hesaplanmaktadır [68].

4.4.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi, Denklem 4.18'de gösterilmiştir [69].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{4.18}$$

Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi, doğrusal bir hale getirilerek; Denklem 4.19 elde edilmektedir [69].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e{}^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.19)$$

Bu denklemde;

q_t: t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

q_e: denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

k_2: yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini (dak^{-1})

t: temas süresini (dak) ifade etmektedir.

$1/q_e$ ile $1/q_e{}^2k_2$ değerleri; t/q_t ile t değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından hesaplanmaktadır [67].

4.4.3 Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model

Partikül içi difüzyon kinetik model denklemi, Denklem 4.20'de gösterilmiştir [57].

$$q_t = k_{dif} t^{0.5} + C \quad (4.20)$$

Bu denklemde;

q_t: t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

k_{dif}: partikül içi difüzyon hız sabitini ($mg/g\ dak^{1/2}$)

t: süreyi (dak)

C: film kalınlığını ifade etmektedir.

k_{dif} ile C değerleri; q_t ile $t^{0.5}$ değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından hesaplanmaktadır [57].

4.4.4 Elovich Kinetik Modeli

Elovich kinetik model denklemi, Denklem 4.21'de gösterilmiştir [68].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\theta q_t} \quad (4.21)$$

Bu denklemde;

q_t: t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

α: başlangıç adsorpsiyon hızını (mg/g dak)

ɵ: desorpsiyon sabitini

t: süreyi (dak) ifade etmektedir.

Elovich kinetik model denklemi, doğrusal bir hale getirilerek; Denklem 4.22 elde edilmektedir [68].

$$q_t = \frac{1}{\theta} \ln t + \frac{1}{\theta} \ln \alpha\theta \tag{4.22}$$

α ile ɵ değerleri; q_t ile lnt değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından hesaplanmaktadır [69].

4.4.5 Boyd Plot Kinetik Modeli

Boyd Plot kinetik model denklemleri, Denklem 4.23 ve Denklem 4.24'te gösterilmiştir [70].

F(t)>0.85 için;

$$B_t = -\ln \frac{\pi^2}{6} - \ln(1 - F(t)) \tag{4.23}$$

F(t)≤0.85 için;

$$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F(t)}{3}} \right)^2 \tag{4.24}$$

F(t) değeri, aşağıda verilen Denklem 4.25 ile hesaplanmaktadır [70].

$$F(t) = \frac{q_t}{q_e} \tag{4.25}$$

Bu denklemde;

q_t: t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

q_e: denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade etmektedir.

Bu modele göre, eğer partikül içi difüzyon adsorpsiyon hızını kontrol eden adım ise, o zaman B_t'nin t'ye karşı grafiği, orijinden geçen düz bir çizgi halinde olur [70].

4.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik özellikler, bir adsorpsiyon sürecinde sürecin kendiliğindenliğini belirlemek için çok önemli bir rol oynamaktadır. Gibss serbest enerji değişiminin (ΔG°) belirlenmesi için hem entropi değişimi (ΔS˚) hem de entalpi değişimi (ΔH˚) dikkate alınmalıdır [59].

Gibss serbest enerji değişimi (ΔG°), entropi değişimi (ΔS˚) ve entalpi değişimi (ΔH˚) parametrelerine ait eşitlikler Denklem 4.26, Denklem 4.27, Denklem 4.28 ve Denklem 4.29'da gösterilmektedir [71-72].

$$\Delta G° = -RT\ln K_D \tag{4.26}$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \tag{4.27}$$

$$K_D = \frac{C_e}{C_{eq}} \tag{4.28}$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \tag{4.29}$$

T'nin mutlak sıcaklık (K) olduğu yerde, R ideal gaz sabitidir (8.314 J/mol K). K_D ifadesi adsorpsiyon denge sabitini, C_e ifadesi denge anında adsorplanan boyar madde konsantrasyonunu (mg/L), C_{eq} ifadesi ise denge anında çözelti ortamında kalan boyar madde konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir. ΔH˚ ve ΔS˚ değerleri; $\ln K_D$ ile 1/T değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından bulunmaktadır [71-72].

ΔH˚'ın negatif değer olması, adsorpsiyon işleminin ekzotermik yapıda olduğunu göstermektedir. ΔS˚'in negatif değer olması, serbestlik derecesindeki bir azalmayı göstermektedir. ΔG°'nin negatif değer olması ise, adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermektedir [57].

5
DENEYSEL TASARIM

5.1 Yanıt Yüzey Metodolojisi

Yanıt yüzey metodolojisi (RSM), temel olarak deneyleri tasarlamak için kullanılır. Parametrelerin etkileşimlerini dikkate alarak modeller geliştirerek süreç optimizasyonu için yararlı olan matematiksel ve istatistiksel yöntemleri belirlemektedir. RSM, matematiksel modellerin tasarlanan deney setinden deneysel sonuçlara uydurulmasına ve istatistiksel tekniklerle elde edilen modelin doğrulanmasına dayanmaktadır. RSM'nin temel amacı, sistem için optimum çalışma koşullarını elde etmek veya çalışma özelliklerini karşılayan bir bölge elde etmektir. RSM kullanılarak fizikokimyasal süreçlerin simülasyonu ve optimizasyonu birbirini takip eden altı adımdan oluşur [73]:

1. Bağımsız faktörlerin taranması ve istenen yanıtların seçilmesi
2. Deneysel tasarım için stratejinin seçilmesi
3. Deneylerin yürütülmesi ve sonuçların elde edilmesi
4. Elde edilen matematiksel modelin deneysel verilere uydurulması
5. Modelin grafikler ve varyans analizi kullanılarak doğrulanması
6. Optimal koşulların belirlenmesi.

Yanıt yüzey modeli, Denklem 5.1'de gösterilmektedir [74].

$$Y = \varphi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_k) \tag{5.1}$$

Buradaki;

φ: performans fonksiyonunu

x_i: bağımsız parametreyi

k: parametre sayısını ifade etmektedir.

RSM, matematiksel modelleri çoklu regresyon denklemleri şeklinde geliştirmek için uygulanmaktadır. Herhangi bir sürecin çeşitli kalite özellikleri ile ilgili regresyon denklemlerinin geliştirilmesi için ikinci dereceden yanıt yüzeyi Denklem 5.2'deki şekilde kabul edilmektedir [75].

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i X_i + \sum_{i=1}^{k} b_{ii} X_i^{\,2} + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} X_i X_j \qquad (5.2)$$

Bu denklem, X_i değişkenlerinin doğrusal, kare ve çapraz çarpım terimlerini içerir. b_i ve b_{ii} terimleri, Denklem 5.3 tarafından belirlenen regresyon katsayılarıdır [75].

$$b = (X^T X)^{-1} X^T Y \qquad (5.3)$$

Burada;

b: parametre tahminlerinin matrisini

X: ana terimleri ve etkileşim terimlerini içeren hesaplama matrisini

X^T: X'in transpozesini

Y: yanıt matrisini ifade etmektedir.

5.2 Box-Behnken Tasarımı

Box-Behnken tasarımı, 1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilen deneysel bir tasarım ve doğrusal olmayan bir yanıt yüzey metodolojisi modelidir ve yanıt yüzey metodolojisinin uygulanmasında en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu tasarım aracı, süreç parametreleri koşullarının kombinasyonu için gerekli deneysel bir matris oluşturur ve popüler, kolay ve verimlidir. Bunun nedeni, optimizasyon sürecini yürütmek için diğer yöntemlere kıyasla sadece kısa bir süreye ihtiyaç duyması ve çeşitli avantajlara sahip olmasıdır. Sonuç olarak bu tasarım, birden fazla faktörün etkileşim derecesini ve bir sistemdeki etkilerini belirleyen gerekli deneysel testlerin sayısı azaltılabilir. Sürece yalnızca birkaç deneysel parametre dahil olduğunda uygulanır ve 3 faktör ile 3 seviyeden oluşan matematiksel bir modeldir [76-77].

Box-Behnken tasarımı için deney sayısı Denklem 5.4 ile hesaplanmaktadır [78].

$$N = 2^k + 2k + C_0 \quad (5.4)$$

Burada;

k: parametre sayısını

C_0: merkezi nokta sayısını ifade etmektedir.

Genel olarak, Box-Behnken tasarımının yanıt yüzey metodolojisi ile uygulanması dört ana adımı içerir [79]:

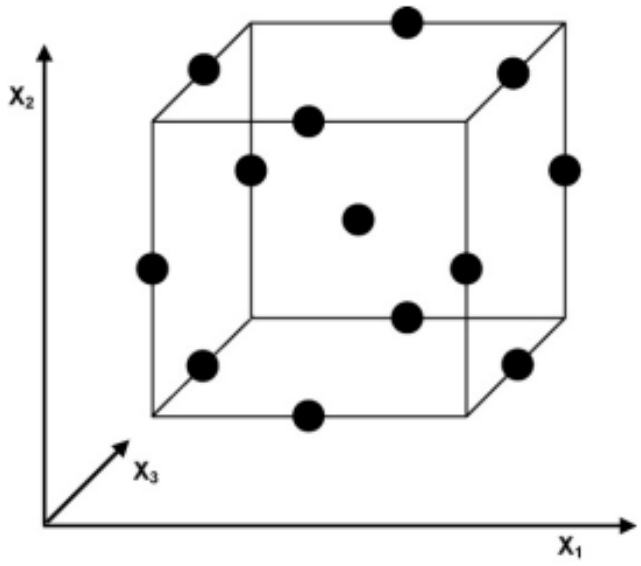
1. Seçilen koşullara dayalı olarak bir deney planı sağlanır.

2. İstatistiksel olarak tasarlanmış deneyler yapılır.

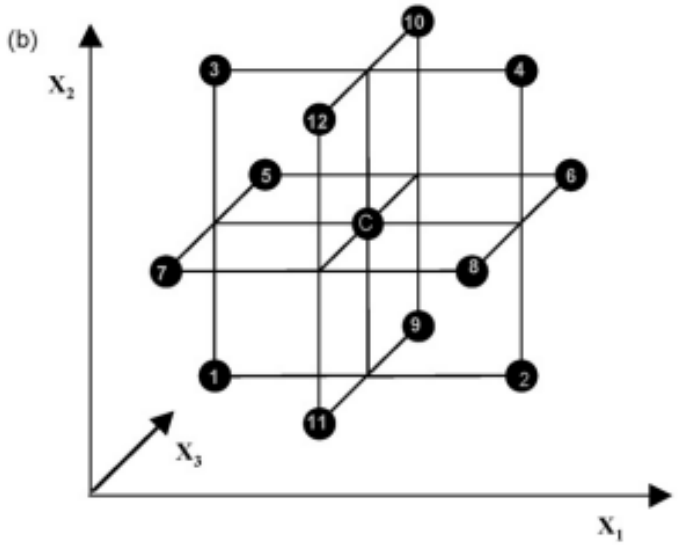
3. Matematiksel modeldeki katsayılar tahmin edilir ve modelin doğruluğu kontrol edilir.

4. Optimal koşulları tahmin etmek için tepki analizi yapılır ve bu tahminler deneysel olarak doğrulanır.

Üç faktör için grafik gösterimi iki şekildedir [78]:



Şekil 5.1 Merkez noktası ve kenarların orta noktalarından oluşan küp figürü [78]



Şekil 5.2 22 faktöriyel tasarım ve bir merkezi noktadan oluşan figür [78]

5.3 ANOVA Analizi

ANOVA (varyans analizi), F testi ve t testi kullanarak modelin ve parametrelerinin önemini belirlemek için kullanılan analitik bir tekniktir ve ikiden fazla popülasyon ortalamasının eşit olup olmadığını görmek için kullanılır. Bununla birlikte, F testinin işlevini ve varyansın örnek içi tahmini ile varyansın örnek tahmini arasındaki farkı ve nasıl hesaplanacağını bilmek için kullanılır [79-80]. ANOVA tablosu kareler toplamından, serbestlik derecelerinden ve ortalama kareden oluşur [75].

6
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Remazol kırmızı boyar maddesinin giderimi ile ilgili literatürde bulunan adsorpsiyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir. Ayrıca, Tablo 6.1'de literatürden yer alan bu çalışmalar detaylı bir şekilde sunulmuştur.

De Araujo Padilha vd. 2020 [81] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden remazol kırmızı boyar maddesinin giderimi için adsorban olarak lignin/Fe_3O_4 nanopartiküllerini kullanmışlardır. Çalışmalar, 30 °C sıcaklıkta, 4 pH'ta, 240 dakika temas süresinde, 0.004-0.02 g/100 mL adsorban konsantrasyonunda ve 10 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, en uygun izoterm modelin Langmuir izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir.

Costa vd. 2019 [82] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden remazol kırmızı boyar maddesinin giderimi için adsorban olarak pirinç kabuğu külü kullanmışlardır. Çalışmalar, 25 °C sıcaklıkta, 2-12 pH'ta, 0-300 dakika temas süresinde, 0.1-1.0 g/100 mL adsorban konsantrasyonunda ve 10-150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, en uygun izoterm modelin Freundlich izoterm modeli ve en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu tespit edilmiştir. En yüksek boya giderimi ise; 25 °C sıcaklıkta, pH = 2'de ve 30 dakika temas süresinde %86.40 olarak bulunmuştur.

Demarchi vd. 2019 [83] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden remazol kırmızı 198 boyar maddesinin giderimi için adsorban olarak OCh-LM kullanmışlardır. Çalışmalar, 25 °C sıcaklıkta, pH = 2'de, 60 dakika temas süresinde, 0.1 g/100 mL adsorban konsantrasyonunda ve 50-250 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Boyanın desorpsiyonu ve adsorbanın yeniden kullanımı dört döngüde gerçekleştirilmiş ve her döngüde adsorbe edilen boyar madde

miktarında azalma gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, en uygun izoterm modellerin Langmuir izoterm modeli ve Freundlich izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir. En uygun kinetik modelin ise yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu tespit edilmiştir.

Monteiro vd. 2017 [84] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden remazol kırmızı boyar maddesinin giderimi için adsorban olarak talaş ve hindistan cevizi orta kabuğu kullanmışlardır. Çalışmalar, 25 °C sıcaklıkta, pH = 2'de, 5-1440 dakika temas süresinde, 2.0 g/100 mL talaş ve 1.0 g/100 mL hindistan cevizi orta kabuğu adsorban konsantrasyonunda ve 20-200 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Boyar maddenin adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğu ve asidik ortamda tercih edildiği görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda, en uygun izoterm modelin Freundlich izoterm modeli ve en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu tespit edilmiştir.

Ara vd. 2013 [85] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden remazol kırmızı boyar maddesinin giderimi için adsorban olarak işlenmiş talaş kullanmışlardır. Çalışmalar, 25 °C sıcaklıkta, 2-10 pH'ta, 720 dakika temas süresinde, 1.0-6.0 g/100 mL adsorban konsantrasyonunda ve 50-200 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, en uygun izoterm modelin Langmuir izoterm modeli ve en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu tespit edilmiştir.

Nopkhuntod vd. 2011 [86] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden remazol koyu kırmızı RGB boyar maddesinin giderimi için adsorban olarak killi yapraktaşı kullanmışlardır. Çalışmalar, 30-45 °C sıcaklıkta, 2-12 pH aralığında, 360-7200 dakika temas süresinde, 0.5-4.0 g/100 mL adsorban konsantrasyonunda ve 100-700 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, en uygun izoterm modelin Langmuir izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir. En yüksek boya giderimi ise; 45 °C sıcaklıkta, pH = 2'de ve 4320 dakika temas süresinde %90.00 olarak bulunmuştur.

Elkady vd. 2011 [87] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden remazol reaktif kırmızı 198 boyar maddesinin giderimi için adsorban olarak yumurta kabuğu biyokompoziti kullanmışlardır. Çalışmalar, 22-50 °C sıcaklıkta, 1-10 pH'ta, 0-480 dakika temas süresinde, 0.5-2.0 g/100 mL adsorban konsantrasyonunda ve 10-150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, en uygun izoterm modellerin Langmuir izoterm modeli ve Temkin izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir. En uygun kinetik modelin ise yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu tespit edilmiştir.

Asouhidou vd. 2009 [88] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden remazol kırmızı 3BS boyar maddesinin giderimi için adsorban olarak APTES ve siklodekstrin ile modifiye edilmiş HMS tipi mezogözenekli silikalar kullanmışlardır. Çalışmalar, 25 °C sıcaklıkta, 2-10 pH aralığında, 1440 dakika temas süresinde, 0.1 g/100 mL adsorban konsantrasyonunda ve 19.75-543.21 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, en uygun izoterm modelin Langmuir izoterm modeli ve en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu tespit edilmiştir.

Dizge vd. 2008 [89] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden remazol kırmızı 133 boyar maddesinin giderimi için adsorban olarak uçucu kül kullanmışlardır. Çalışmalar, 20-50 °C sıcaklıkta, 2-8 pH aralığında, 1440 dakika temas süresinde, 0.6 g/100 mL adsorban konsantrasyonunda ve 100-500 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, en uygun izoterm modellerin Langmuir izoterm modeli ve Freundlich izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir.

Senthilkumaar vd. 2006 [90] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden reaktif kırmızı boyar maddesinin giderimi için adsorban olarak tarımsal atıklardan oluşan aktif karbon kullanmışlardır. Çalışmalar, 28 °C sıcaklıkta, pH = 6'da, 180 dakika temas süresinde, 0.02-1.0 g/100 mL adsorban konsantrasyonunda ve 10-40 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, en

uygun izoterm modelin Langmuir izoterm modeli ve en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.1 Remazol kırmızı boyar maddesinin giderimi ile ilgili literatürde bulunan adsorpsiyon çalışmaları

Kaynak	Parametreler										
	Adsorban Kons. Aralığı	Adsorban Kons. En İyi Değer	Remazol Kırmızı Kons. Aralığı	Remazol Kırmızı Kons. En İyi Değer	Sıc. (°C)	pH	Süre (dak)	Karıştırıcı Hızı (rpm)	Adsorp. Kapasitesi (mg/g)	Adsorp. İzoterm Modeli	Adsorp. Kinetik Modeli
De Araujo Padilha vd. 2020 [81]	0.004-0.02 g/100 mL Lignin/ Fe_3O_4 nanoparti-külleri	0.01 g/100 mL Lignin/ Fe_3O_4 nanoparti-külleri	10 mg/L Remazol Kırmızı	10 mg/L Remazol Kırmızı	30	4	240	150	96.46	Langmuir	-
Costa vd. 2019 [82]	0.1-1.0 g/100 mL Pirinç kabuğu külü	1.0 g/100 mL Pirinç kabuğu külü	10-150 mg/L Remazol Kırmızı	10 mg/L Remazol Kırmızı	25	2-12	0-300	400	11.83	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden
Demarchi vd. 2019 [83]	0.1 g/100 mL OCh-LM	0.1 g/100 mL OCh-LM	50-250 mg/L Remazol Kırmızı 198	250 mg/L Remazol Kırmızı 198	25	2	60	-	216.00	Langmuir ve Freundlich	Yalancı ikinci dereceden
Monteiro vd. 2017 [84]	2.0 g/100 mL Talaş-1.0 g/100 mL Hindistan cevizi orta kabuğu	2.0 g/100 mL Talaş-1.0 g/100 mL Hindistan cevizi orta kabuğu	20-200 mg/L Remazol Kırmızı	64 mg/L Remazol Kırmızı	25	2	1440	-	3.97	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden

Tablo 6.2 Remazol kırmızı boyar maddesinin giderimi ile ilgili literatürde bulunan adsorpsiyon çalışmaları (devamı)

Kaynak	Parametreler										
	Adsorban Kons. Aralığı	**Adsorban Kons. En İyi Değer**	**Remazol Kırmızı Kons. Aralığı**	**Remazol Kırmızı Kons. En İyi Değer**	**Sıc. (°C)**	**pH**	**Süre (dak)**	**Karıştırıcı Hızı (rpm)**	**Adsorp. Kapasitesi (mg/g)**	**Adsorp. İzoterm Modeli**	**Adsorp. Kinetik Modeli**
Ara vd. 2013 [85]	1.0-6.0 g/100 mL İşlenmiş talaş	2.0 g/100 mL İşlenmiş talaş	50-200 mg/L Remazol Kırmızı	50 mg/L Remazol Kırmızı	25	2-10	720	120	8.00	Langmuir	Yalancı ikinci derece den
Nopkhunt od vd. 2011 [86]	0.5-4.0 g/100 mL Killi yaprakta şı	0.5 g/100 mL Killi yapraktaşı	100-700 mg/L Remazol Koyu Kırmızı RGB	700 mg/L Remazol Koyu Kırmızı RGB	30-45	2-12	360-7200	150	0.01-0.03	Langmuir	-
Elkady vd. 2011 [87]	0.5-2.0 g/100 mL Yumurta kabuğu biyokom poziti	1.0 g/100 mL Yumurta kabuğu biyokomp oziti	10-150 mg/L Remazol Reaktif Kırmızı 198	50 mg/L Remazol Reaktif Kırmızı 198	22-50	1-10	0-480	100-1500	46.90	Langmuir ve Temkin	Yalancı ikinci derece den

Tablo 6.3 Remazol kırmızı boyar maddesinin giderimi ile ilgili literatürde bulunan adsorpsiyon çalışmaları (devamı)

Kaynak	Parametreler										
	Adsorban Kons. Aralığı	Adsorban Kons. En İyi Değer	Remazol Kırmızı Kons. Aralığı	Remazol Kırmızı Kons. En İyi Değer	Sıc. (°C)	pH	Süre (dak)	Karıştırıcı Hızı (rpm)	Adsorp. Kapasitesi (mg/g)	Adsorp. İzoterm Modeli	Adsorp. Kinetik Modeli
Asouhidou vd. 2009 [88]	0.1 g/100 mL APTES ve siklodekstrin ile modifiye edilmiş silikalar	0.1 g/100 mL APTES ve siklodekstrin ile modifiye edilmiş silikalar	19.75-543.21 mg/L Remazol Kırmızı 3BS	-	25	2-10	1440	-	276.54 HMS-CD - 138.27 HMS-NH_2	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden
Dizge vd. 2008 [89]	0.6 g/100 mL Uçucu kül	0.6 g/100 mL Uçucu kül	100-500 mg/L Remazol Kırmızı 133	100 mg/L Remazol Kırmızı 133	20-50	2-8	1440	250	47.00-86.00 Langmuir - 1.90-3.70 Freundlich	Langmuir ve Freundlich	-
Senthilkumaar vd. 2006 [90]	0.02-1.0 g/100 mL Tarımsal atıklardan oluşan aktif karbon	0.2 g/100 mL Tarımsal atıklardan oluşan aktif karbon	10-40 mg/L Reaktif Kırmızı	-	28	6	180	120	181.90 – 200.00	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden

7
MATERYAL VE METOD

7.1 Deneylerde Kullanılan Materyaller

Bu çalışmada, adsorpsiyon prosesi ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi çalışılmıştır. Boyar madde olarak Remazol Ultra Kırmızı RGB, adsorban olarak ise palmiye yaprakları ve lifleri seçilmiştir.

7.1.1 Remazol Ultra Kırmızı RGB

Bu çalışmada, boyar madde olarak Remazol Ultra Kırmızı RGB kullanılmış olup DyStar Kimya San. Ve Tic. Ltd. Şti.'den (Tekirdağ, Türkiye) tedarik edilmiştir. Remazol Ultra Kırmızı RGB, reaktif boyar maddedir ve tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır.

7.1.2 Palmiye Yaprakları ve Lifleri

Bu çalışmada, adsorban olarak palmiye yaprakları ve lifleri kullanılmıştır (İstanbul, Türkiye). Palmiye yaprakları ağaçtan toplandıktan sonra makasla kesilerek küçük parçalar haline getirilmiştir. Daha sonra 3 kez musluk suyunda yıkanıp ardından 24 saat saf suda bekletilmiştir. Saf sudan çıkarılan palmiye yaprakları, 24 saat boyunca 70 °C etüvde kurutulmuştur. Kurutulan palmiye yaprakları ortalama 100 mesh partikül boyutuna öğütülüp ardından da elekten geçirilmiştir (Şekil 7.1).



Şekil 7.1 Palmiye yaprağı

Palmiye lifleri, ağaçtan toplandıktan sonra 7 kere musluk suyunda yıkanıp ardından 24 saat saf suda bekletilmiştir. Saf sudan çıkarılan palmiye lifleri, 24 saat boyunca güneşte kurutulmuştur. Kurutulan palmiye lifleri makasla kesilerek küçük parçalar haline getirilmiştir (Şekil 7.2).



Şekil 7.2 Palmiye lifleri

7.1.3 Tampon Çözeltiler

Deneylerde; sulu çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması ve sabit değerde tutulması için tampon çözeltiler kullanılmıştır. pH = 2 için HCl-KCl tampon çözeltisi, pH = 3 için sitrat tampon çözeltisi (sodyum sitrat dihidrat ve sitrik asit) ve pH = 4 için ise asetat tampon çözeltisi (sodyum asetat ve asetik asit) hazırlanmıştır.

7.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

7.2.1 Etüv

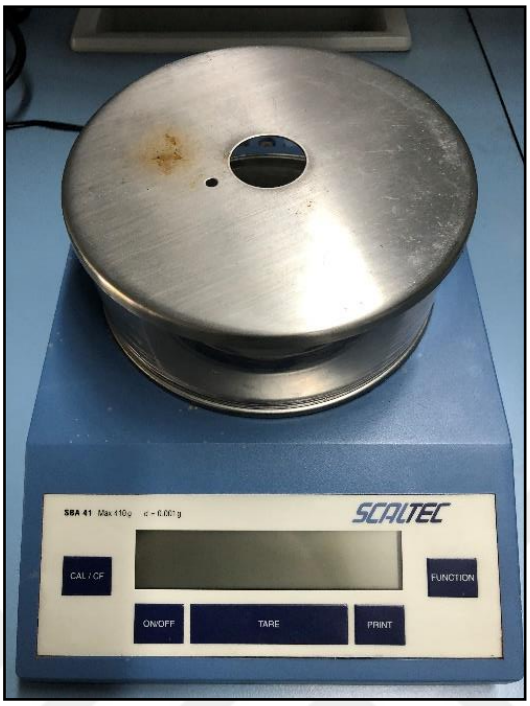
Kurutma işlemleri için Memmert marka etüv (53 L) kullanılmıştır. Bu cihaz, maksimum 300 °C'ye kadar ayarlanabilmektedir (Şekil 7.3).



Şekil 7.3 Memmert marka etüv

7.2.2 Hassas Terazi

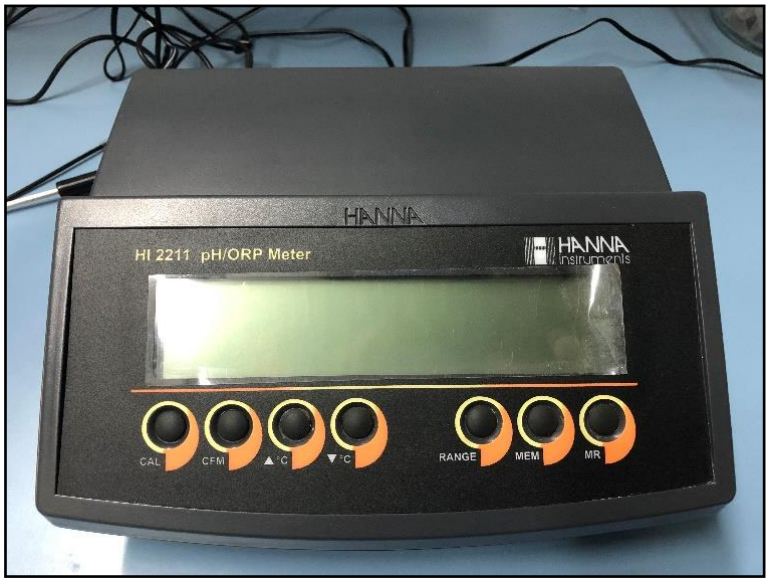
Tartım işlemleri için Scaltec marka SBA 41 model hassas terazi kullanılmış olup maksimum 410 gram ağırlığında tartım yapabilmektedir ve 0.001 gram hassasiyete sahiptir (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 Scaltec marka hassas terazi

7.2.3 pH Metre

pH ölçüm işlemleri için Hanna marka, HI 2211 model pH/ORP ölçer kullanılmıştır. Cihazın pH hassasiyeti ±0.01 olarak ayarlanmıştır (Şekil 7.5).



Şekil 7.5 Hanna marka pH/ORP ölçer

7.2.4 Çalkalamalı İnkübatör

Çözeltilerin karıştırılması için IKA marka, KS 4000 ic model orbital çalkalayıcı kullanılmıştır. Bu cihazın hızı 10-500 rpm aralığında, sıcaklığı ise 5 °C-80 °C aralığında ayarlanabilmektedir. Ayrıca, maksimum çalkalama ağırlığı da 20 kg'dır (Şekil 7.6)



Şekil 7.6 IKA marka çalkalamalı inkübatör

7.2.5 Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

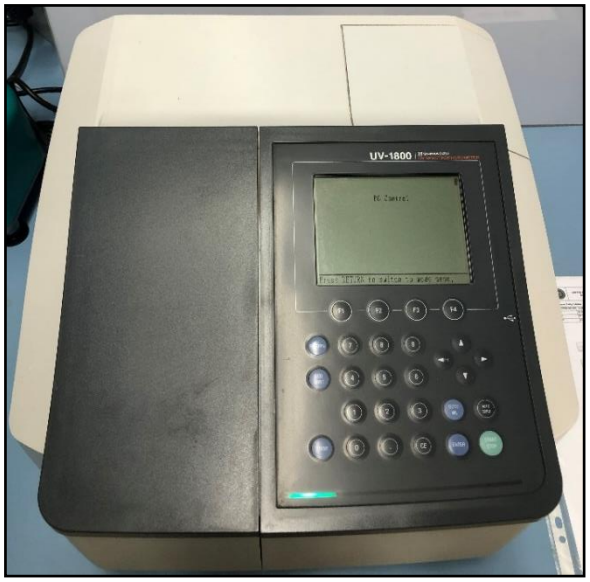
Çözeltiler hazırlanırken karıştırma işlemleri için IKA marka, RCT basic model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Bu cihazın, sıcaklık ayarı 0-310 °C aralığında, devir sayısı ise 0-1500 rpm aralığında ayarlanabilmektedir (Şekil 7.7).



Şekil 7.7 IKA marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı

7.2.6 UV/VIS Spektrofotometre

Absorbans değerlerini ölçmek için Shimadzu marka, UV-1800 model spektrofotometre kullanılmıştır. Bu cihaz, 190-1100 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapabilmektedir (Şekil 7.8).



Şekil 7.8 Shimadzu marka UV/VIS spektrofotometre

7.2.7 Şırınga Filtre

Çözeltilerin filtrasyon işlemleri için ALWSCI marka şırınga filtresi kullanılmıştır. Filtrenin çapı 25 mm, gözenek boyutu ise 0.45 μm'dir (Şekil 7.9).



Şekil 7.9 ALWSCI marka şırınga filtre

7.3 Adsorpsiyon Deney Metodu

Bu çalışmada, Remazol Ultra Kırmızı RGB boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi için adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. Adsorban olarak ise, palmiye yaprakları ve lifleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine sıcaklık, pH ve adsorban dozajı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Sıcaklık değerleri için, 25 °C, 35 °C ve 45 °C, pH değerleri için, 2, 3 ve 4, adsorban dozajları için ise 0.5 g/200 mL, 1.25 g/200 mL ve 2.0 g/200 mL seçilmiştir. Deneylerde kullanılan çözeltilerin boya konsantrasyonu ise sabittir ve 100 ppm'dir.

Her bir pH değeri için ayrı ayrı üç adet Remazol Ultra Kırmızı RGB stok çözeltisi ve üç adet tampon çözelti hazırlanmıştır. Remazol Ultra Kırmızı RGB stok çözeltileri 1000 ppm (mg/L) olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan 100 ppm boyalı çözeltilerin hazırlanması için, stok çözeltiden 20 mL alınarak tampon çözelti ile 200 mL'ye tamamlanmıştır. pH ve sıcaklık değerleri ayarlanmış olan bu çözeltiyi içeren erlenmayer, orbital çalkalayıcının içine koyulmuştur ve belirlenen miktarda adsorban eklenerek 60 dakika boyunca adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Çalkalayıcının hızı ise 200 rpm olarak ayarlanmıştır. Mikropipet ile zamana karşı numuneler alınarak ardından şırıngalı filtre ile filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Filtreden geçirildikten sonra elde edilen numunelerin absorbans değerleri UV spektrofotometre ile 510 nm dalga boyunda okunmuştur. Bu absorbans değerleri ile boya giderim yüzdeleri hesaplanmıştır.

7.4 Boyar Madde Giderim Yüzdesi ve Adsorplanan Boyar Madde Miktarının Hesaplanması

Sulu çözeltilerden boyar madde gideriminin yüzdesi hesaplanırken Denklem 7.1 kullanılmıştır [91].

$$\text{Boyar madde giderim yüzdesi, \%} = \frac{(C_i - C_a)}{C_i} \times 100 \qquad (7.1)$$

Buradaki;

C_i: başlangıç boyar madde konsantrasyonunu (mg/L)

C_a: adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Adsorplanan boyar madde miktarı ise Denklem 7.2 ile hesaplanmıştır [91].

$$q = \frac{(C_i - C_a)V}{m} \qquad (7.2)$$

Bu denklemdeki;

q: adsorplanan boyar madde miktarını (mg/g)

V: çözeltinin hacmini (L)

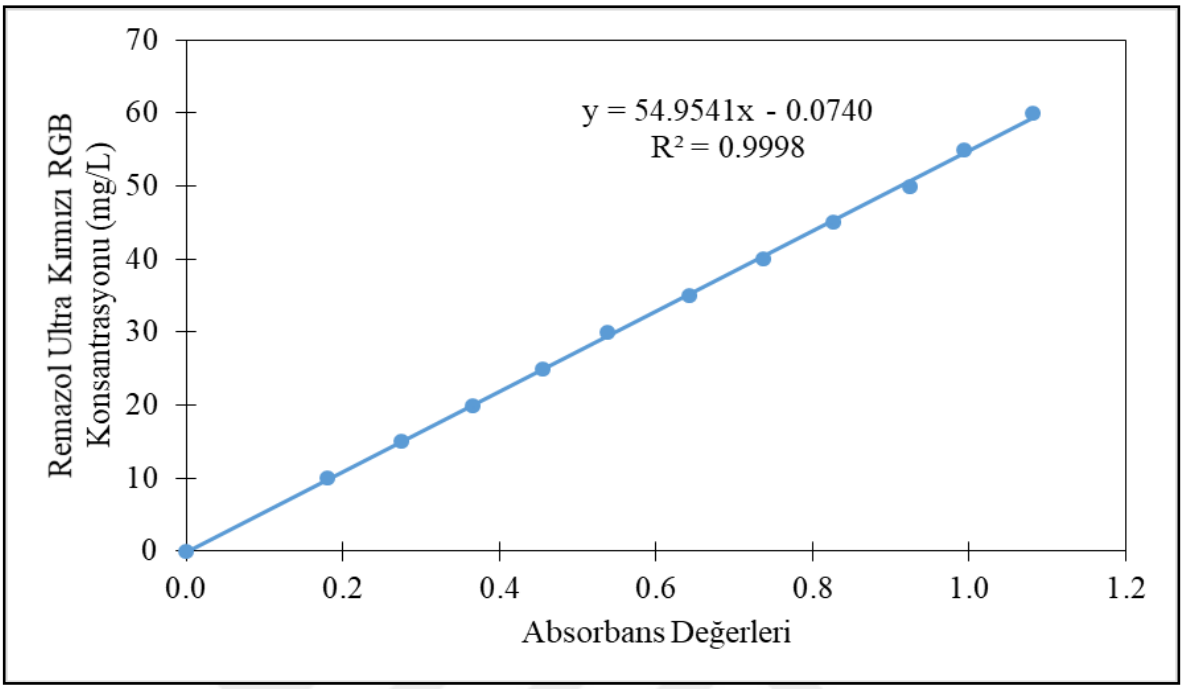
m: kullanılan adsorban kütlesini (g) ifade etmektedir.

7.5 Kalibrasyon Eğrisi

Remazol Ultra Kırmızı RGB çözeltisinden belirli miktarlarda numuneler alınarak tampon çözelti ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin absorbans değerleri UV spektrofotometre ile 510 nm dalga boyunda okunmuştur. Çözeltilerin konsantrasyon değerleri ve ortalama absorbans değerleri Tablo 7.1'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiği ise Şekil 7.10'da gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre, regresyon katsayısı (R^2) = 0.9998 ve standart sapma değeri (σ) = 0.4038 olarak bulunmuştur.

Tablo 7.1 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesine ait kalibrasyon eğrisi verileri

Remazol Ultra Kırmızı RGB Konsantrasyon Değerleri (mg/L)	Absorbans Değerleri (Ortalama)
0.0	0.000
10.0	0.181
15.0	0.275
20.0	0.366
25.0	0.456
30.0	0.539
35.0	0.642
40.0	0.737
45.0	0.826
50.0	0.924
55.0	0.994
60.0	1.082



Şekil 7.10 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesine ait kalibrasyon eğrisi

7.6 Deneysel Tasarım Analizi ve Uygunluk Analizleri

Bu çalışmada, adsorpsiyon parametrelerinin etkisini incelemek amacıyla Design Expert 11 programında yanıt yüzey metodlarından biri olan üç faktörlü Box-Behnken tasarım metodu kullanılmıştır. Üç bağımsız parametrenin Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesini gidermesi üzerindeki etkilerini değerlendirmek ve optimize etmek amacıyla, 17 deney yapılmıştır. Deneysel parametreler; sıcaklık (A: 25 °C, 35 °C ve 45 °C), pH (B: 2, 3 ve 4) ve adsorban dozajı (C: 0.5 g/200 mL, 1.25 g/200 mL ve 2.0 g/200 mL) olarak seçilmiştir. Deneylere kullanılan çözeltilerin başlangıç boyar madde konsantrasyonu ise sabittir ve 100 mg/L'dir.

Box-Behnken tasarım metoduyla 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 testi değerleri hesaplanmıştır.

8
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1 Palmiye Yaprakları ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

8.1.1 Deneysel Tasarım

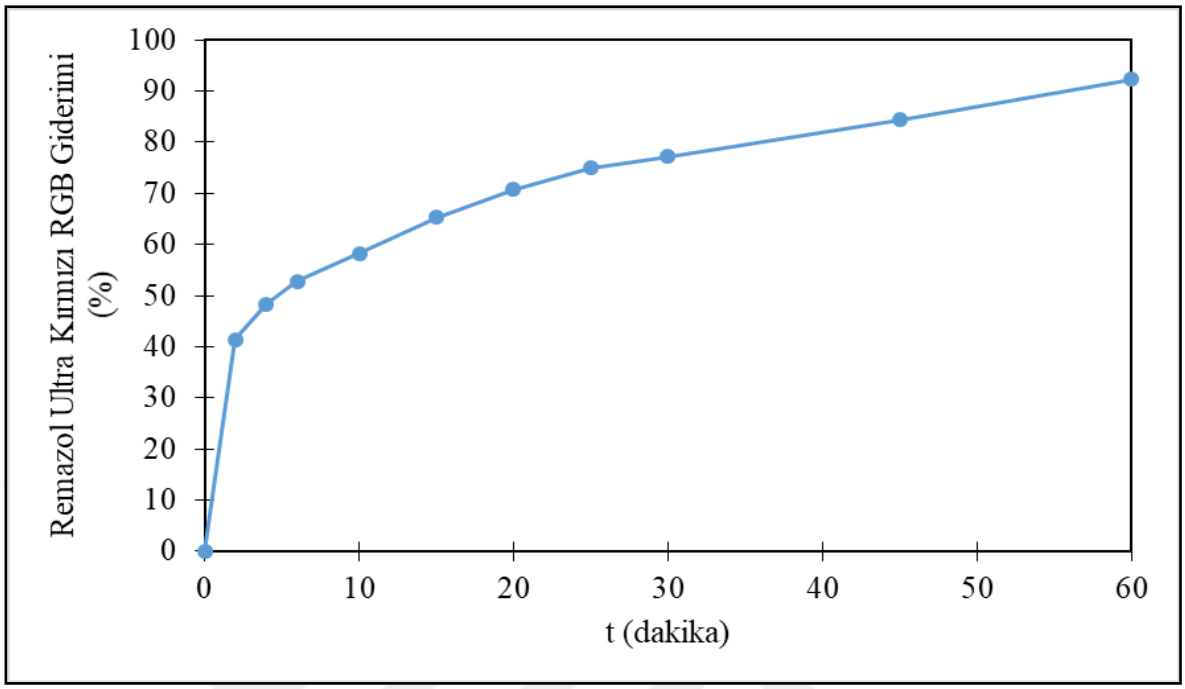
Box-Behnken tasarım metodunda seçilen parametreler ve seviyeler Tablo 8.1'de gösterilmektedir. Seçilen parametrelerin farklı kombinasyonları ile yapılan 17 deneyin koşulları ve elde edilen Remazol Ultra Kırmızı RGB giderim değerleri ise Tablo 8.2'de verilmiştir. Yapılan 17 deneye ait zamana karşı elde edilen Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesi yüzde giderim değerleri Şekil 8.1-8.17'de grafiksel olarak gösterilmiş ve bu grafiklere ait veriler, A bölümünde Tablo A.1-A.17'de verilmiştir.

Tablo 8.1 Parametreler ve seviyeler

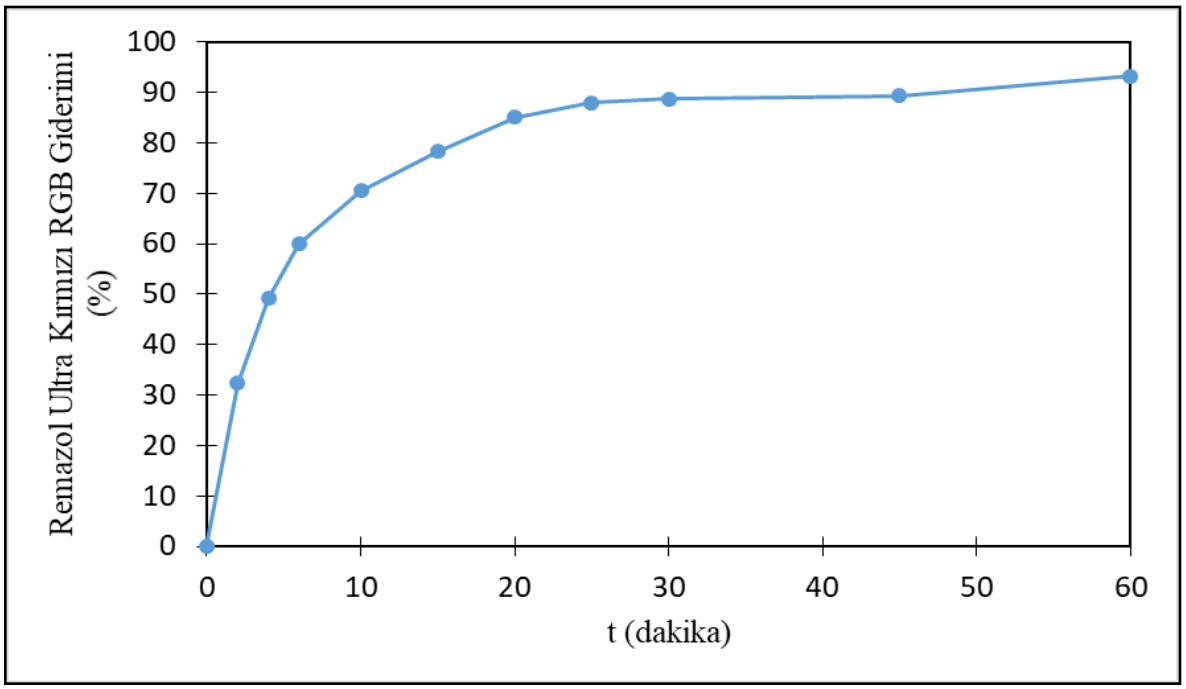
Parametre	Birim	Düşük (-1)	Orta (0)	Yüksek (+1)
Sıcaklık, T (A)	°C	25	35	45
pH (B)	-	2	3	4
Adsorban Dozajı, AD (C)	g/200 mL	0.5	1.25	2.0

Tablo 8.2 Box-Behnken tasarım koşulları ve boyar madde giderim değerleri

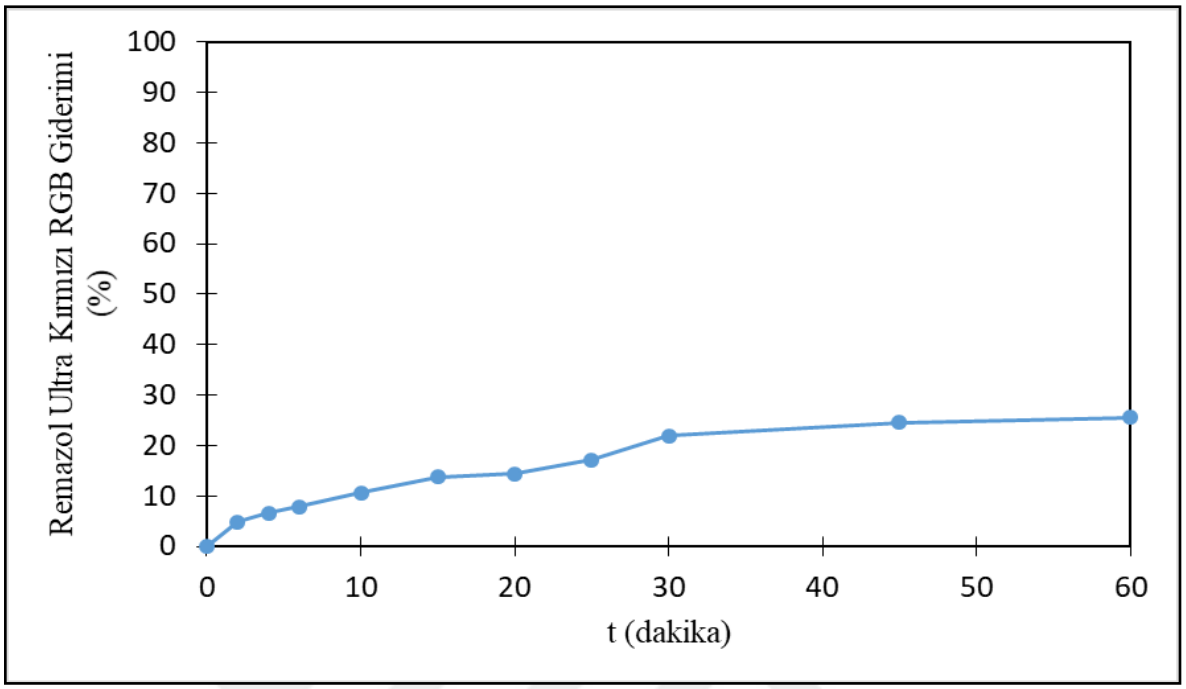
Deney No	T (°C) A	pH B	AD (g/200 mL) C	% Giderim
1	45	3	2.0	92.29
2	35	2	2.0	93.22
3	35	4	0.5	25.61
4	35	3	1.25	81.80
5	35	3	1.25	79.25
6	35	4	2.0	68.48
7	35	3	1.25	81.41
8	35	3	1.25	81.30
9	45	2	1.25	88.57
10	45	4	1.25	56.05
11	25	4	1.25	48.94
12	25	3	0.5	44.36
13	45	3	0.5	53.08
14	25	3	2.0	90.77
15	35	2	0.5	53.09
16	35	3	1.25	82.01
17	25	2	1.25	86.12



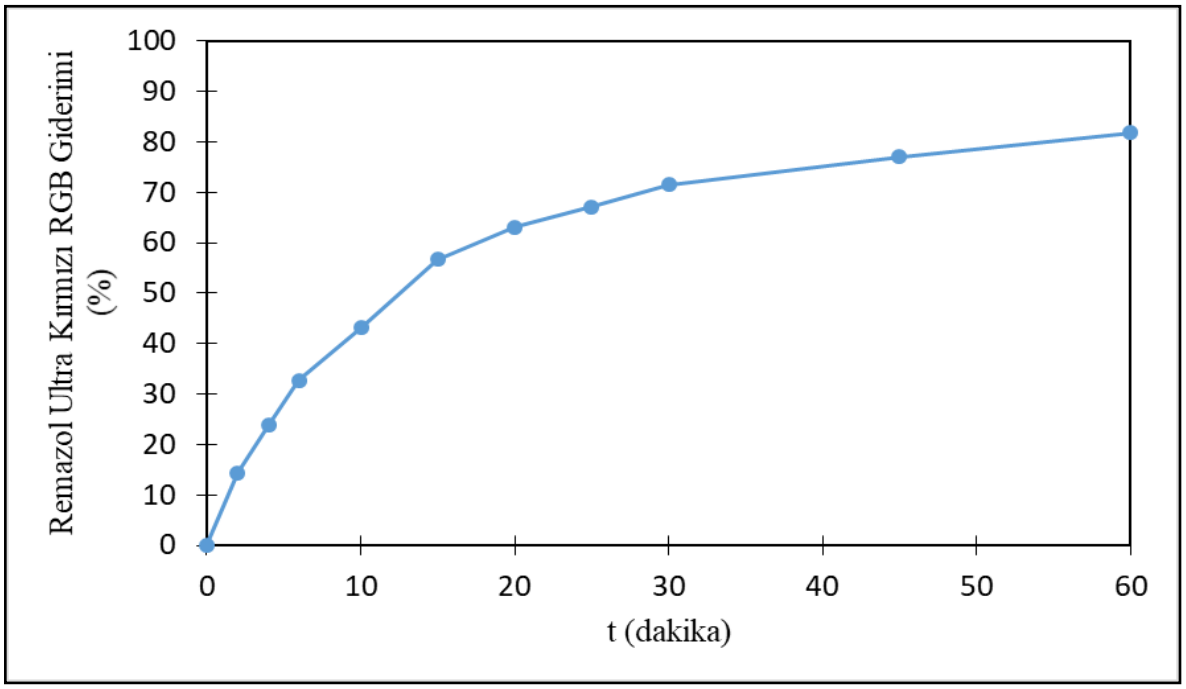
Şekil 8.1 Deney no 1'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 45 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)



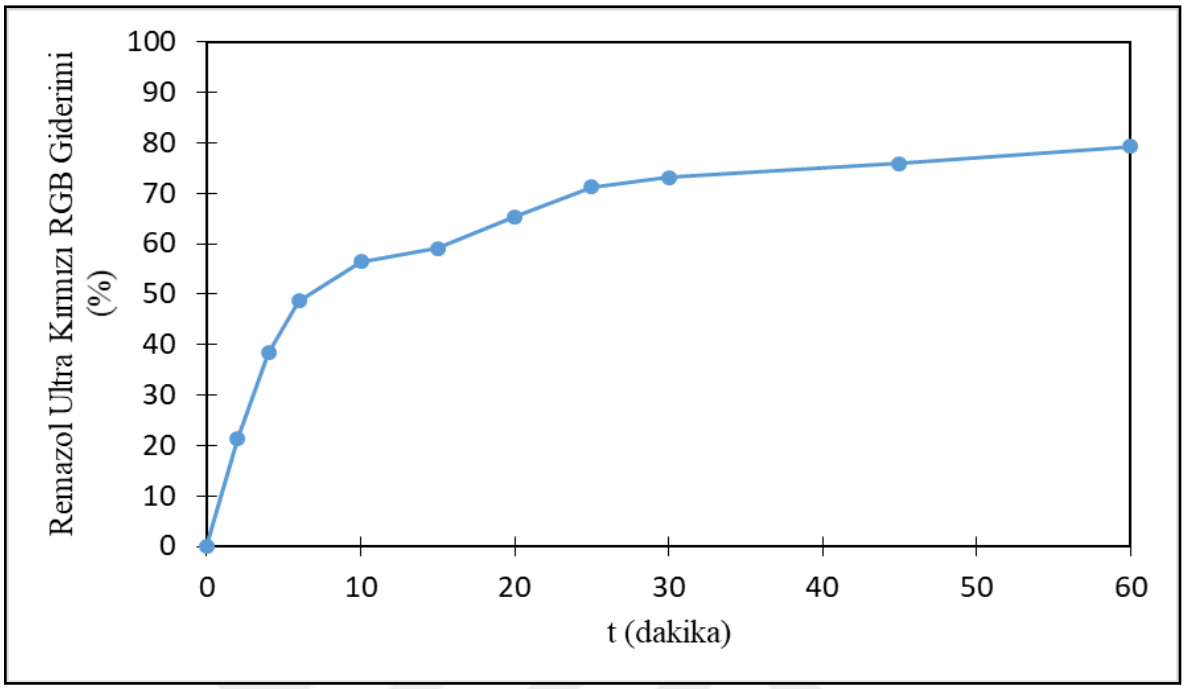
Şekil 8.2 Deney no 2'ye ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 2, AD = 2.0 g/200 mL)



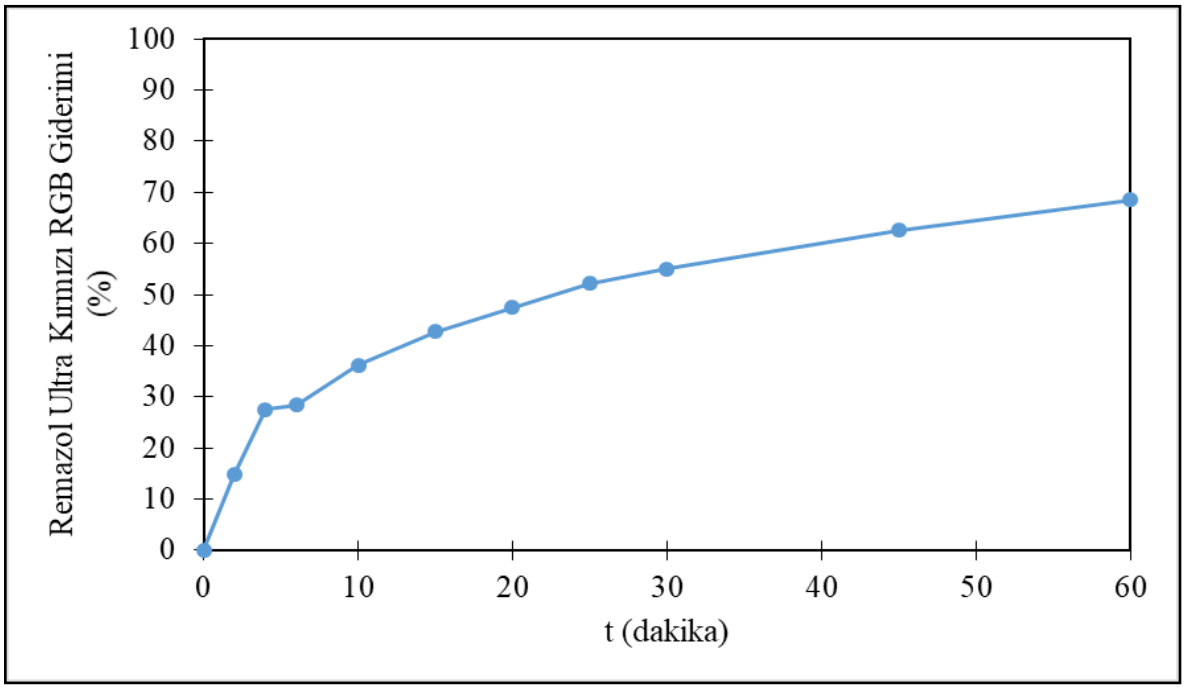
Şekil 8.3 Deney no 3'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 4, AD = 0.5 g/200 mL)



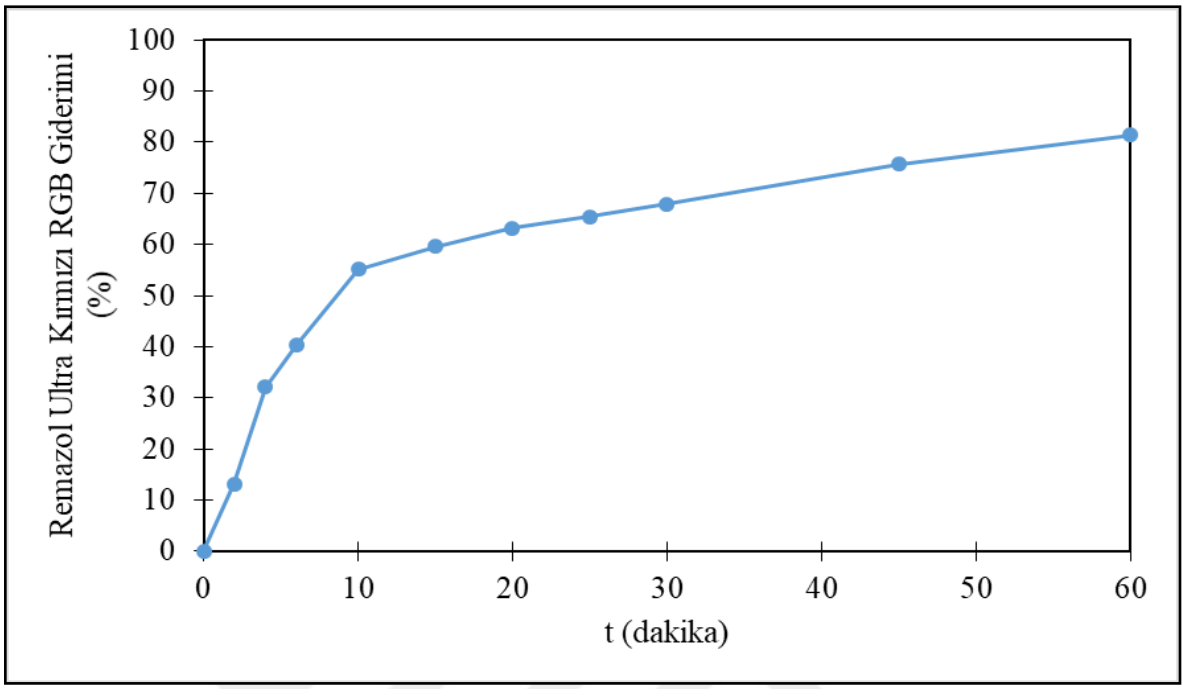
Şekil 8.4 Deney no 4'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)



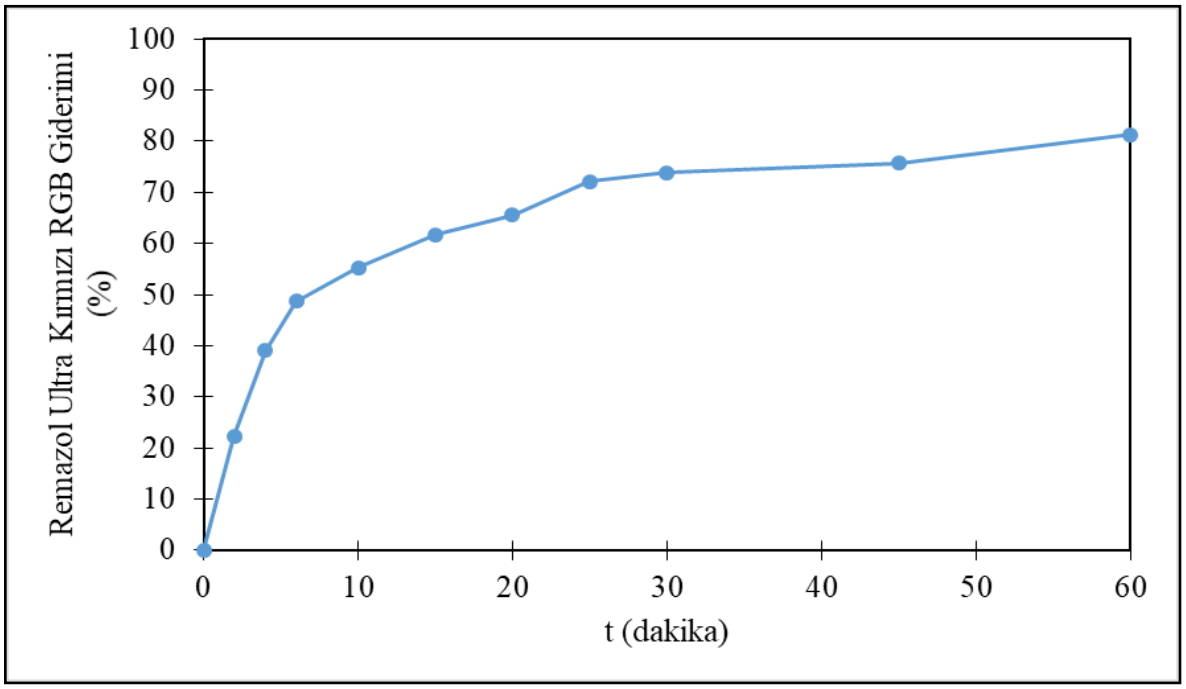
Şekil 8.5 Deney no 5'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)



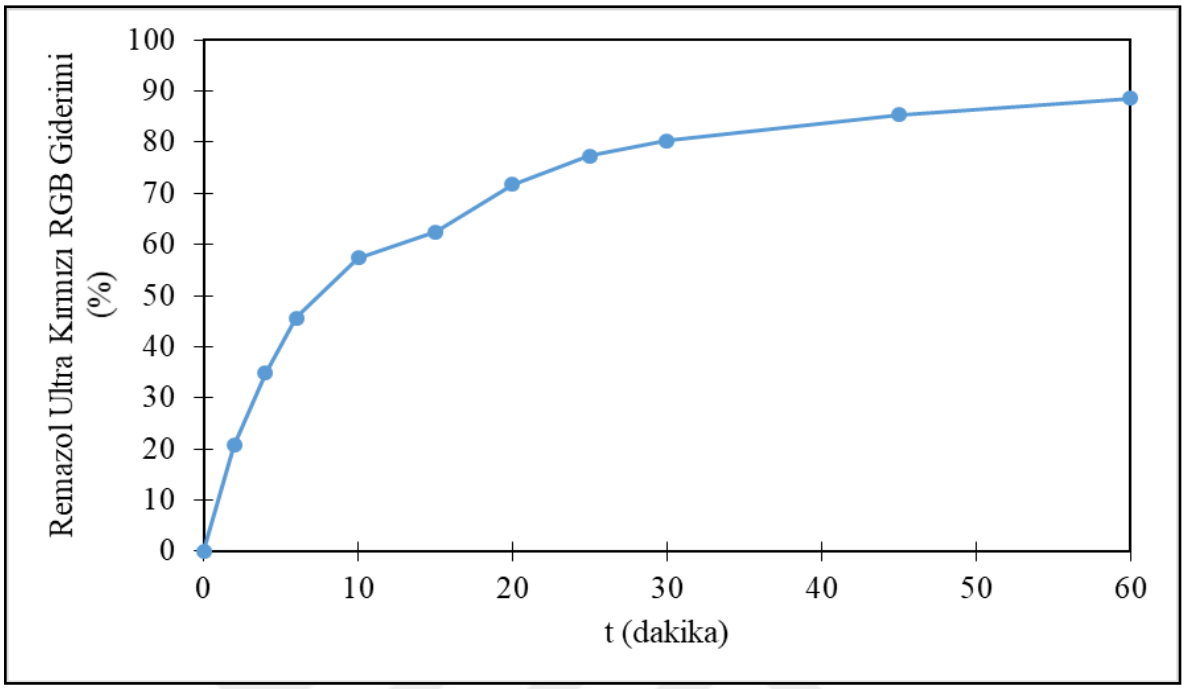
Şekil 8.6 Deney no 6'ya ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 4, AD = 2.0 g/200 mL)



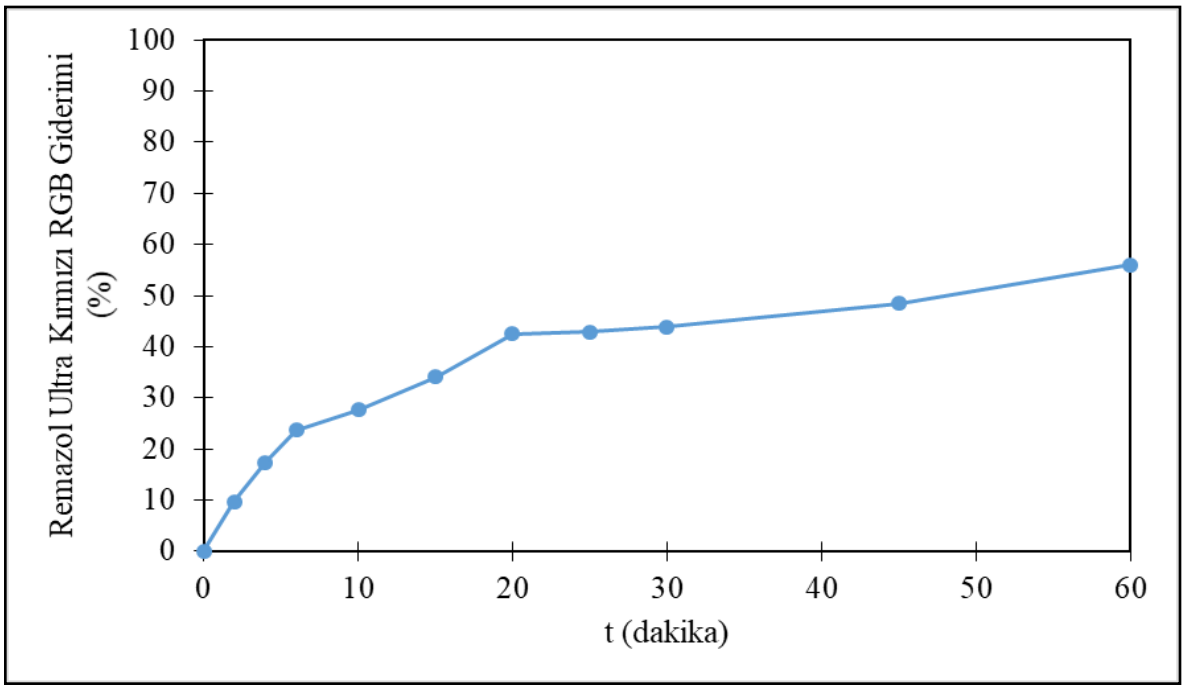
Şekil 8.7 Deney no 7'ye ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)



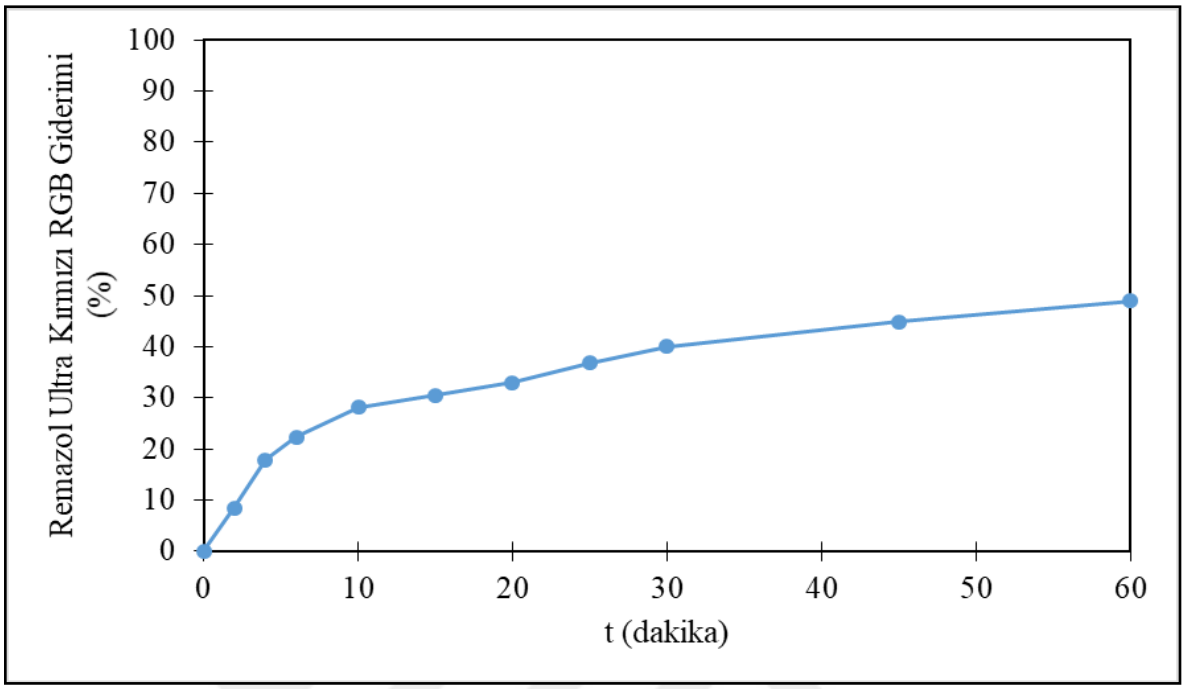
Şekil 8.8 Deney no 8'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)



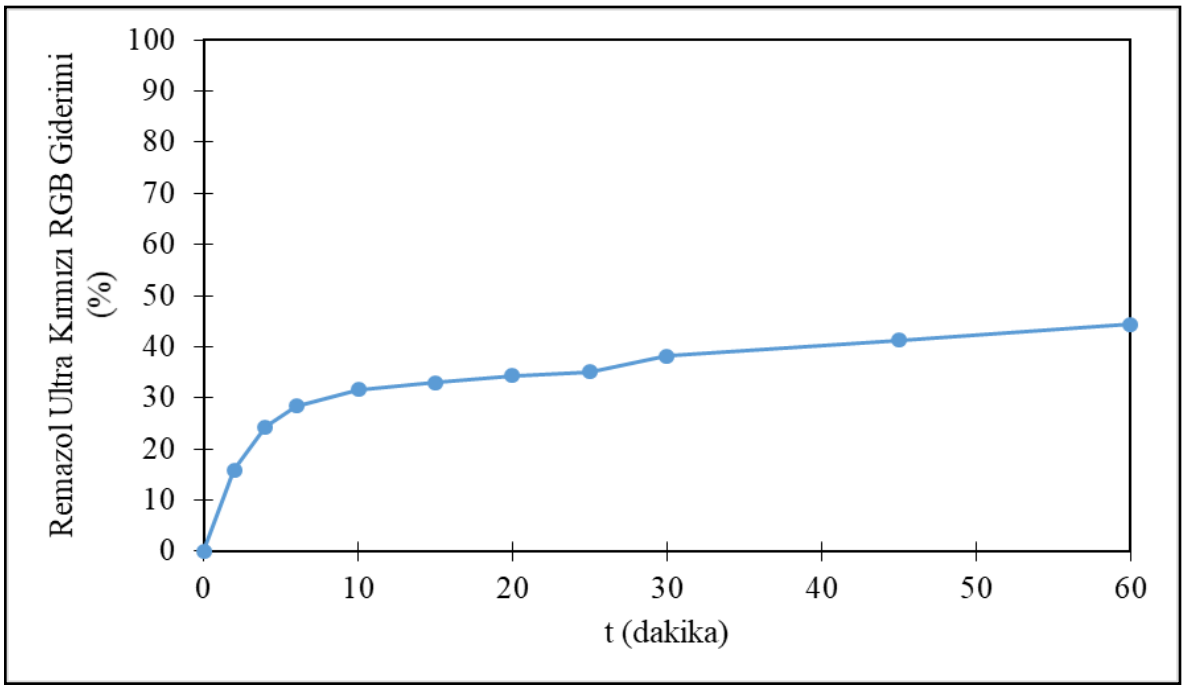
Şekil 8.9 Deney no 9'a ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 45 °C, pH = 2, AD = 1.25 g/200 mL)



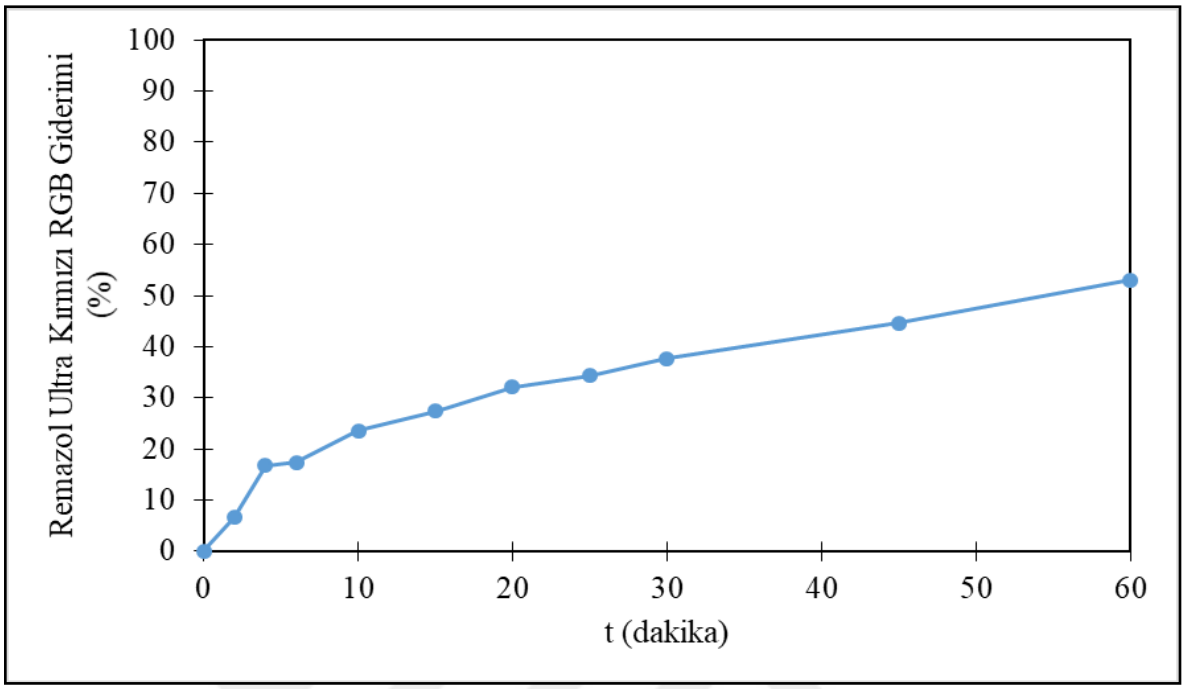
Şekil 8.10 Deney no 10'a ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 45 °C, pH = 4, AD = 1.25 g/200 mL)



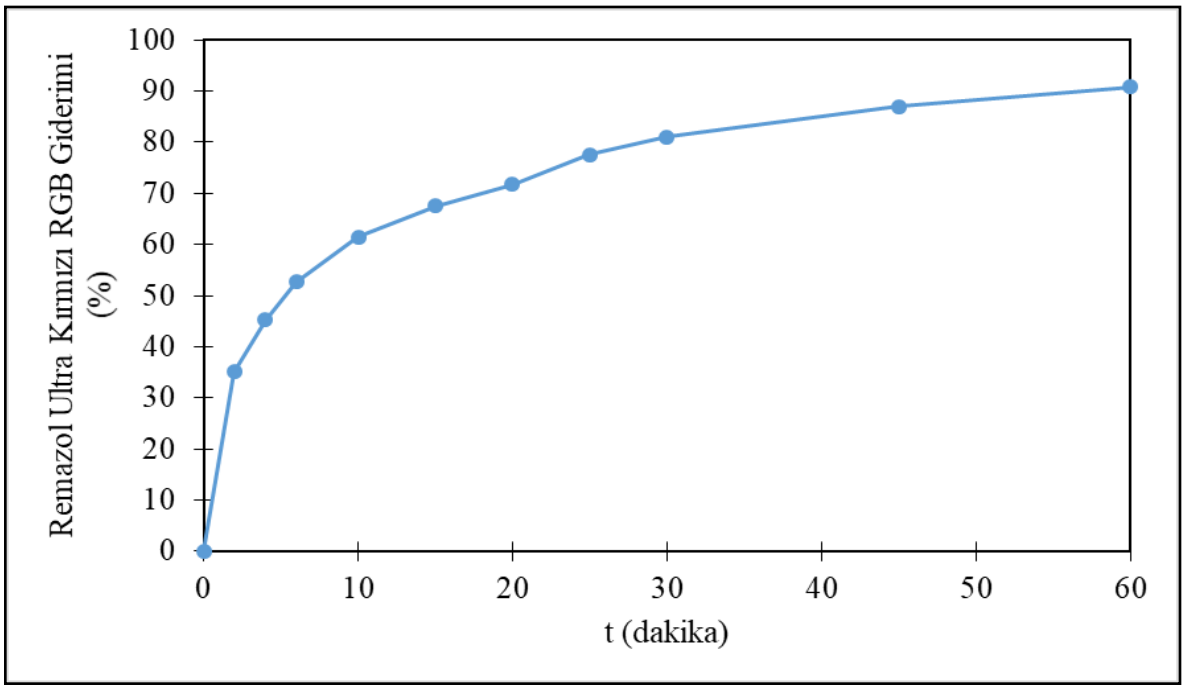
Şekil 8.11 Deney no 11'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 25 °C, pH = 4, AD = 1.25 g/200 mL)



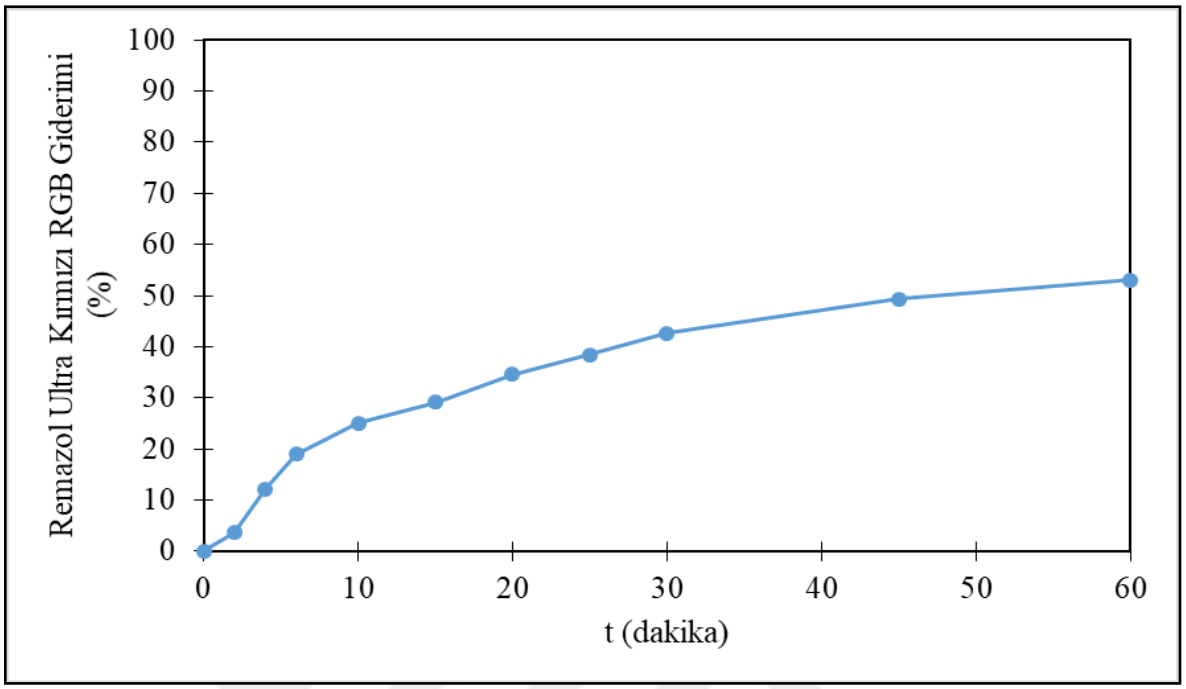
Şekil 8.12 Deney no 12'ye ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 0.5 g/200 mL)



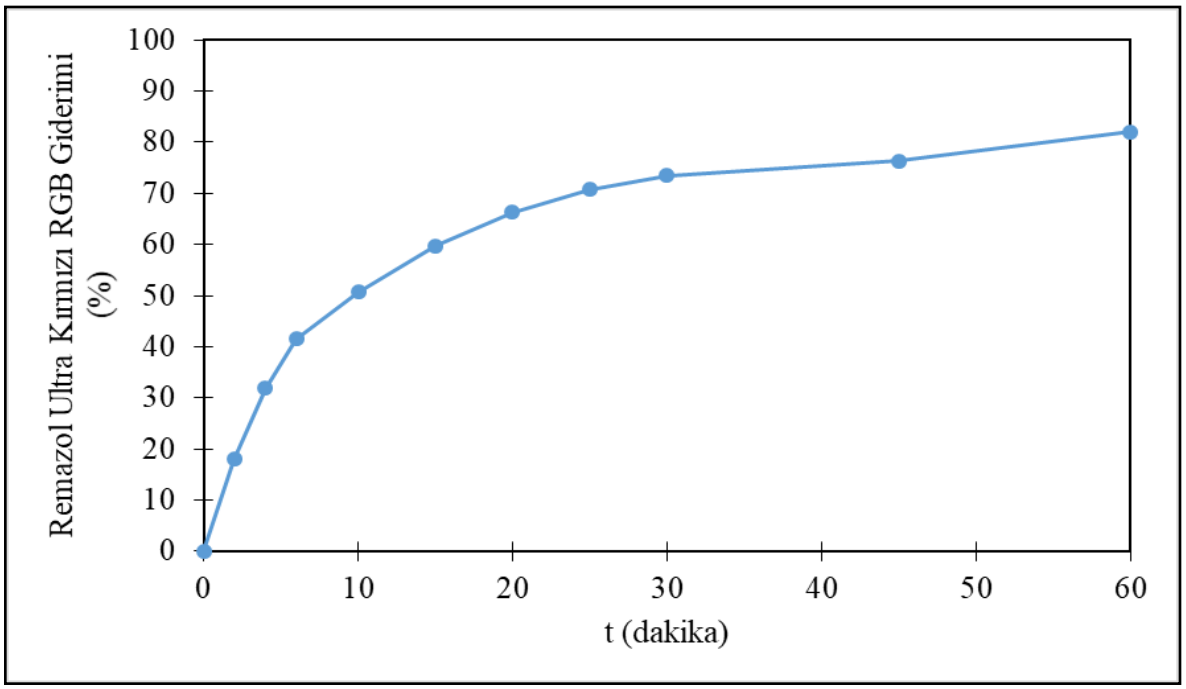
Şekil 8.13 Deney no 13'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 45 °C, pH = 3, AD = 0.5 g/200 mL)



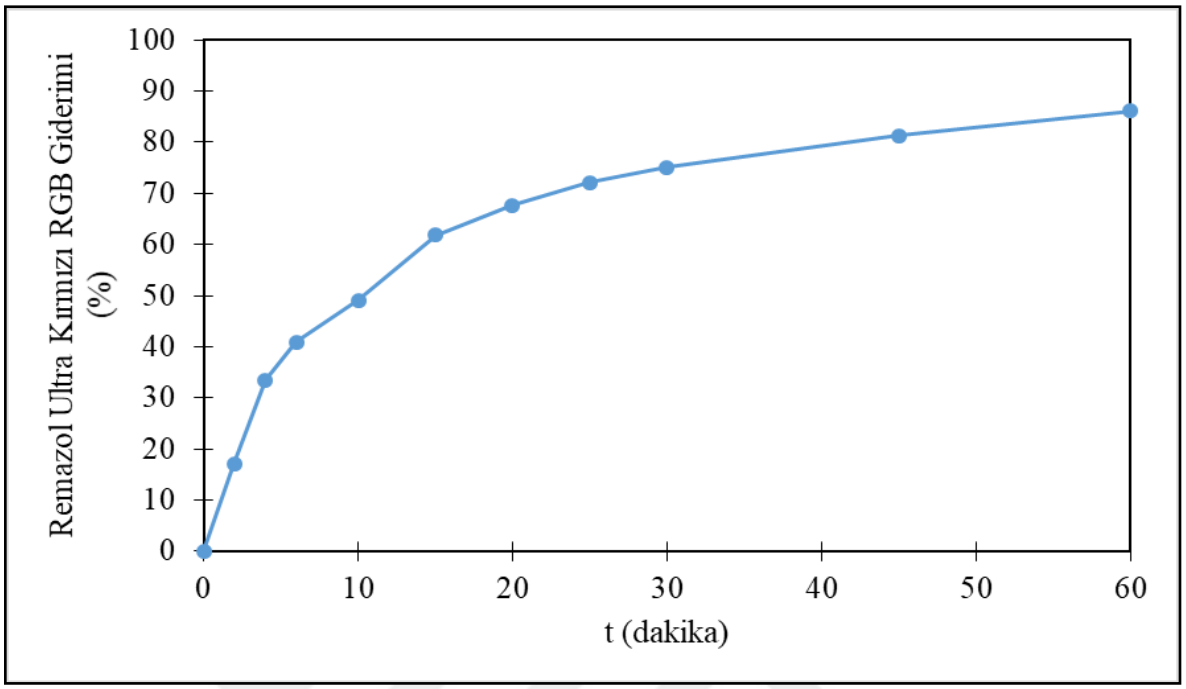
Şekil 8.14 Deney no 14'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)



Şekil 8.15 Deney no 15'e ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 2, AD = 0.5 g/200 mL)



Şekil 8.16 Deney no 16'ya ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)



Şekil 8.17 Deney no 17'ye ait remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri (T = 25 °C, pH = 2, AD = 1.25 g/200 mL)

Remazol Ultra Kırmızı RGB giderim yüzde değerleri ile bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkinin üçüncü dereceden denkleme uygun olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen Denklem 8.1'de aşağıda gösterilmektedir.

$$\text{Giderim (\%)} = 72.97 + 3.08(T) - 13.28(pH) + 37.37(AD) + 1.16(T)(pH) - 2.40(T)(AD) + 0.9133(pH)(AD) - 0.6045(T^2) - 10.63(pH^2) - 18.53(AD^2) - 4.37(T^2)(pH) \quad (8.1)$$

8.1.2 Modelin Belirlenmesi ve Doğrulanması

Box-Behnken metodunun istatiksel analizi, ANOVA (varyans analizi) ile yapılmıştır. Yapılan analizin sonuçları Tablo 8.3'te verilmiştir. Tablo 8.3'te verilen verilere göre, model F değeri 676.85'tir ve bu değer modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. p değerlerinin 0.0500'den küçük olması, model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu durumda, A, B, C, AC, B^2, C^2 ve A^2B anlamlı model terimleridir. Uyum eksikliği F değeri ise 0.3767'dir. Bu değer, uyum eksikliğinin anlamlı olmadığını ve deneysel hataları içermediğini göstermektedir. Bu veriler, Reduced Cubic modelin geçerli olduğunu göstermektedir ve bu modelin deneysel çalışma için

uygun olduğu anlamına gelmektedir. Karelerin sıralı model toplamı Tablo 8.4'te, uyum istatistikleri Tablo 8.5'te ve yanıt yüzeyinde üçüncü dereceden modeller için varyans analizi ise Tablo 8.6'da verilmiştir.

Tablo 8.3 Reduced cubic model varyans analizi

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri	
Model	6518.08	10	651.81	676.85	< 0.0001	anlamlı
A-sıcaklık	61.89	1	61.89	64.27	0.0002	
B-pH	635.21	1	635.21	659.62	< 0.0001	
C-adsorban dozajı	3407.08	1	3407.08	3538.01	< 0.0001	
AB	5.43	1	5.43	5.64	0.0552	
AC	12.96	1	12.96	13.46	0.0105	
BC	1.88	1	1.88	1.95	0.2122	
A^2	1.54	1	1.54	1.60	0.2531	
B^2	475.73	1	475.73	494.01	< 0.0001	
C^2	457.56	1	457.56	475.14	< 0.0001	
A^2B	38.19	1	38.19	39.66	0.0007	
Arta Kalan	5.78	6	0.9630			
Uyum Eksikliği	0.9158	2	0.4579	0.3767	0.7081	anlamlı değil
Hata	4.86	4	1.22			
Düzeltilmiş Toplam	6523.85	16				

Tablo 8.4 Karelerin sıralı model toplamı

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri	
Ortalama ve Toplam	85604.72	1	85604.72			
Doğrusal ve Ortalama	5461.15	3	1820.38	22.27	< 0.0001	
2FI ve Doğrusal	20.27	3	6.76	0.0648	0.9773	
Quadratik ve 2FI	**998.46**	**3**	**332.82**	**52.98**	**< 0.0001**	**Önerilen**
Kübik ve Quadratik	39.11	3	13.04	10.72	0.0221	Karmaşıklık
Arta Kalan	4.86	4	1.22			
Toplam	92128.58	17	5419.33			

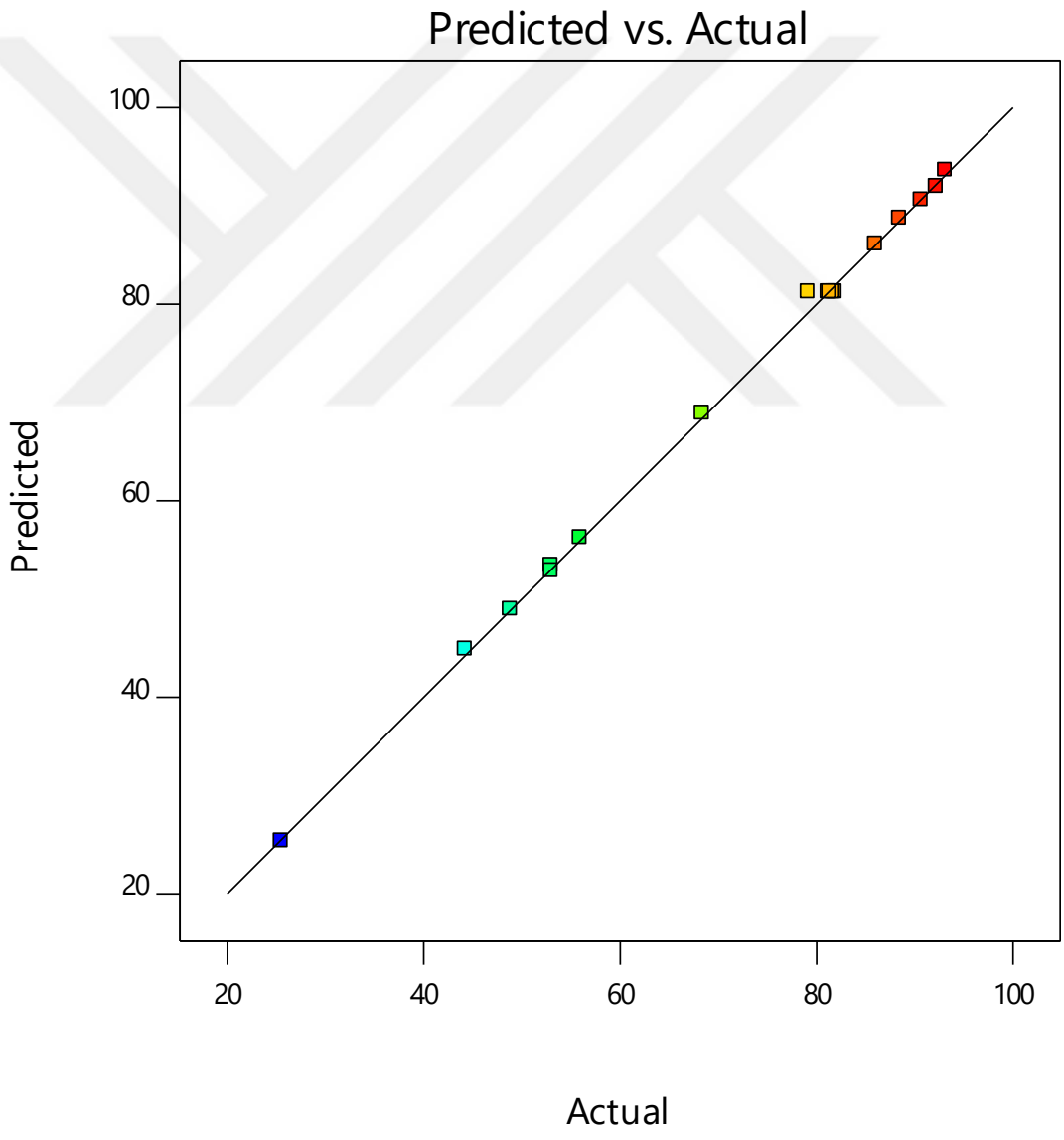
Tablo 8.5 Uyum istatistikleri

Standart Sapma	0.9813	**R^2**	0.9991
Ortalama	70.96	**Elde Edilen R^2**	0.9976
C.V. %	1.38	**Tahmin Edilen R^2**	0.9932
		Hassasiyet	86.4797

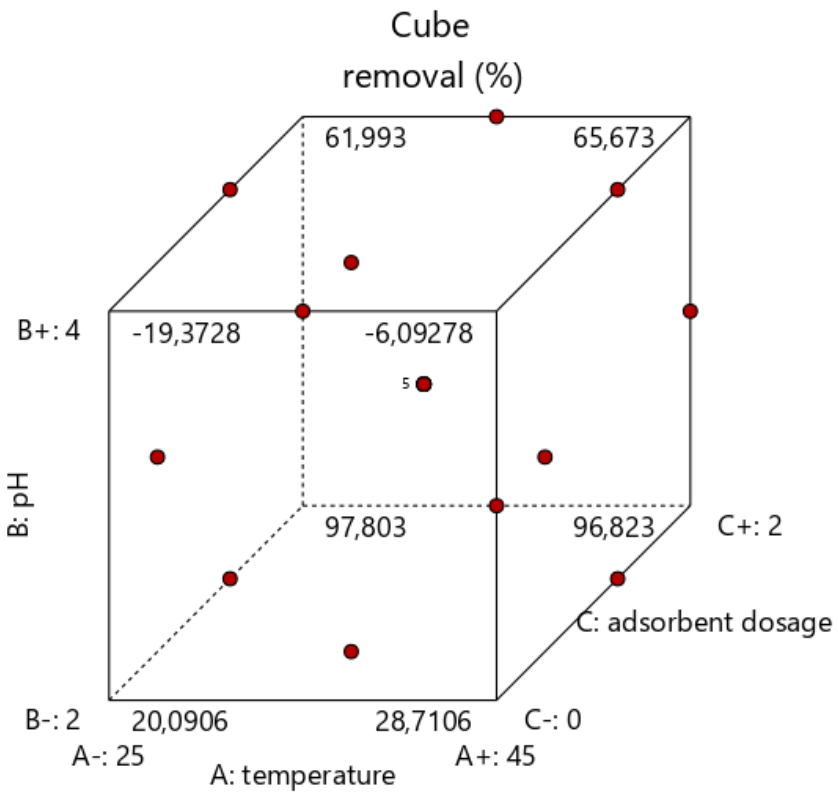
Tablo 8.6 Yanıt yüzeyinde üçüncü dereceden modeller için varyans analizi

Kaynak	Ardaşık p-değeri	Uyum Eksikliği p-değeri	Elde Edilen R^2	Tahmin Edilen R^2	
Doğrusal	< 0.0001	0.0003	0.7995	0.7365	
2FI	0.9773	0.0001	0.7443	0.5012	
Quadratik	**< 0.0001**	**0.0221**	**0.9846**	**0.9029**	**Önerilen**
Kübik	0.0221		0.9970		Karmaşıklık

Elde edilen R^2 (0.9976) ile tahmin edilen R^2 (0.9932) arasındaki fark 0.2'den azdır. Hassasiyet (86.4797) ise 4'ten büyük bir orana sahiptir. Bu nedenle, modelin deneysel tasarım için uygun olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen ve tahmin edilen Remazol Ultra Kırmızı RGB giderim yüzde değerlerine ait karşılaştırma grafiği Şekil 8.18'de verilmiştir. Remazol Ultra Kırmızı RGB giderim yüzde değerleri üzerine proses parametrelerinin etkisini gösteren kübik grafik Şekil 8.19'da verilmiştir.



Şekil 8.18 Elde edilen ve tahmin edilen remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerlerine ait karşılaştırma grafiği



Şekil 8.19 Remazol ultra kırmızı RGB giderim yüzde değerleri üzerine proses parametrelerinin etkisini gösteren kübik grafik

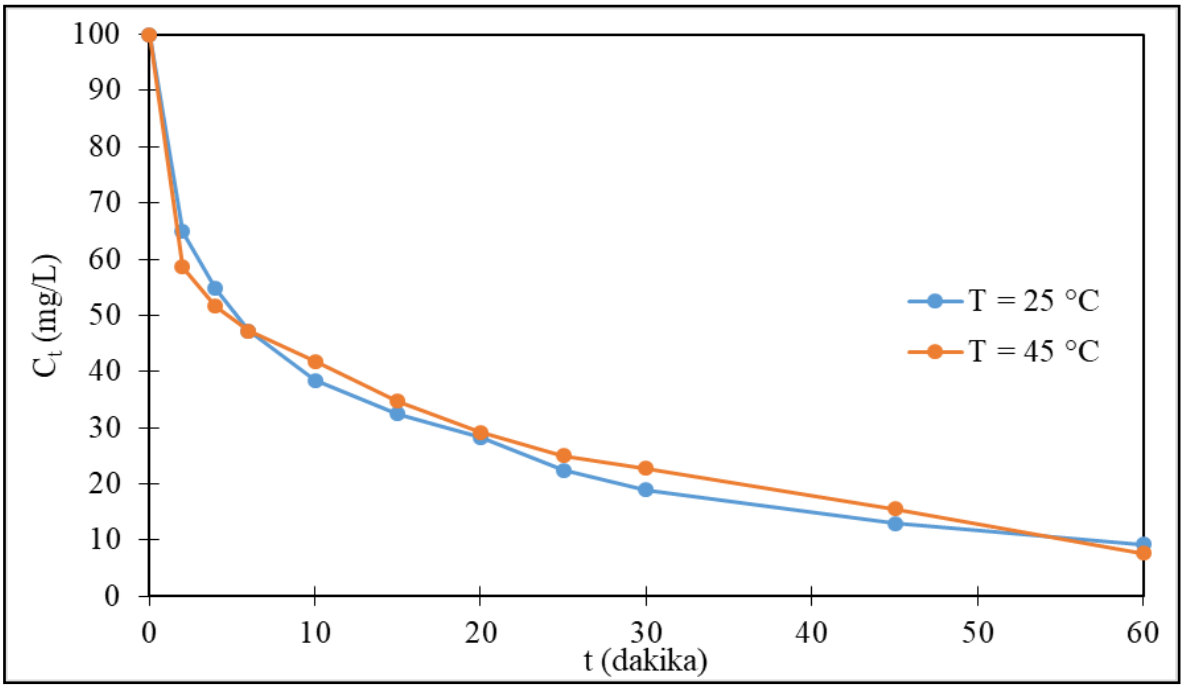
8.1.3 Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimine Proses Parametrelerinin Etkisi

8.1.3.1 Sıcaklık Etkisi

Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin palmiye yaprakları ile sulu çözeltilerden giderimi için yapılan adsorpsiyon deneylerinde sıcaklığın etkisi; 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 200 rpm karıştırma hızında, 2.0 g/200 mL adsorban dozajında, pH 3 değerinde, T = 25 °C ve 45 °C sıcaklıklarda 60 dakika süresince incelenmiştir. Elde edilen t anındaki Remazol Ultra Kırmızı RGB derişim (C_t) değerleri Tablo 8.7'da verilmiş Şekil 8.20'de grafiksel olarak gösterilmiş olup birim adsorban başına adsorplanan Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) değerleri Tablo 8.8'de verilmiş ve Şekil 8.21'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 8.7 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t)
(pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

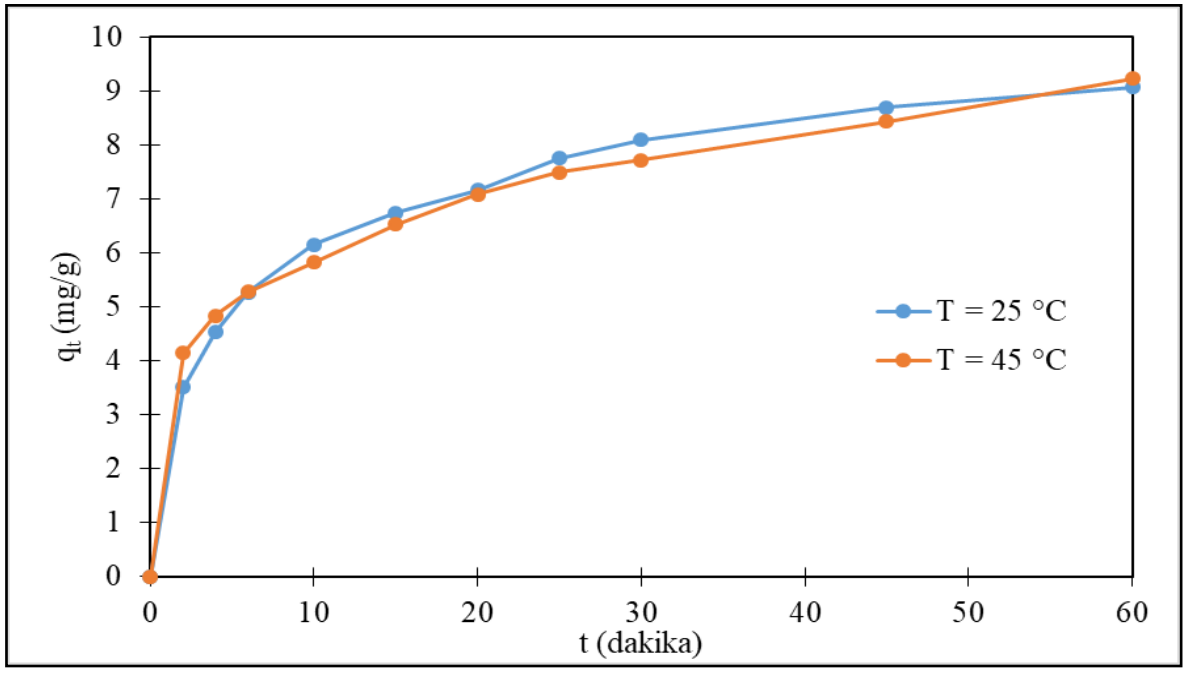
t (dakika)	C_t (mg/L)	
	T = 25 °C	T = 45 °C
0	100.00	100.00
2	64.88	58.57
4	54.72	51.63
6	47.27	47.18
10	38.47	41.76
15	32.49	34.71
20	28.30	29.17
25	22.43	25.05
30	18.97	22.78
45	13.00	15.62
60	9.23	7.71



Şekil 8.20 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t)
(pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

Tablo 8.8 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	q_t (mg/g)	
	T = 25 °C	T = 45 °C
0	0.00	0.00
2	3.51	4.14
4	4.53	4.84
6	5.27	5.28
10	6.15	5.82
15	6.75	6.53
20	7.17	7.08
25	7.76	7.49
30	8.10	7.72
45	8.70	8.44
60	9.08	9.23

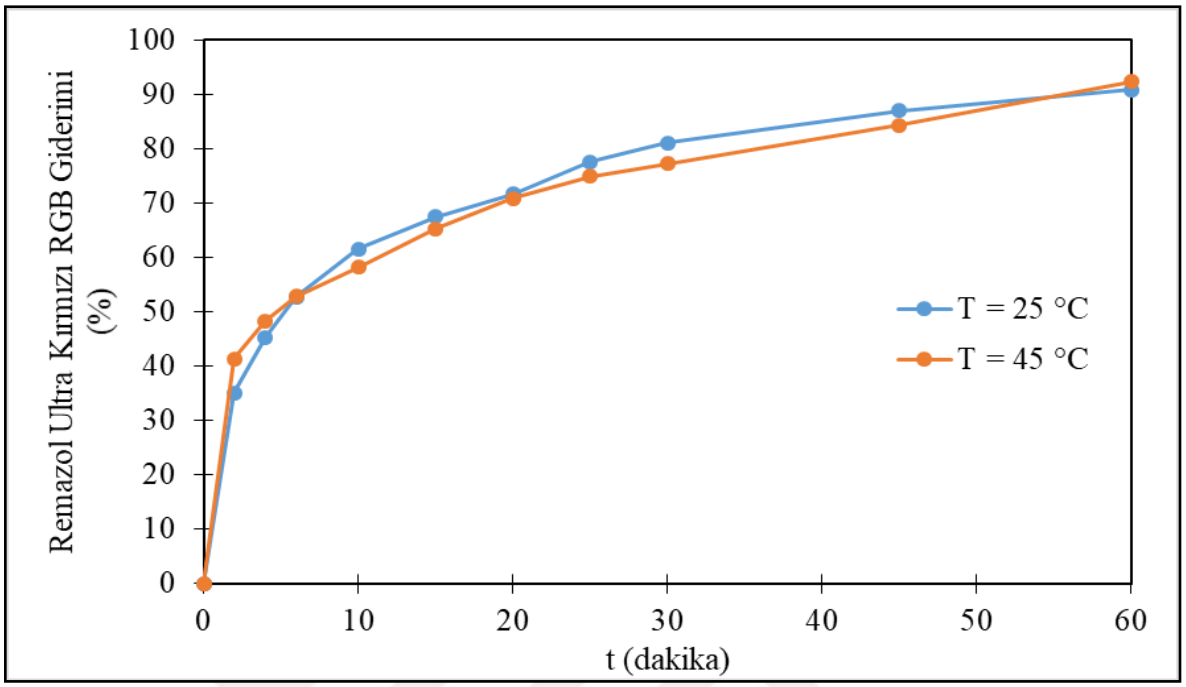


Şekil 8.21 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

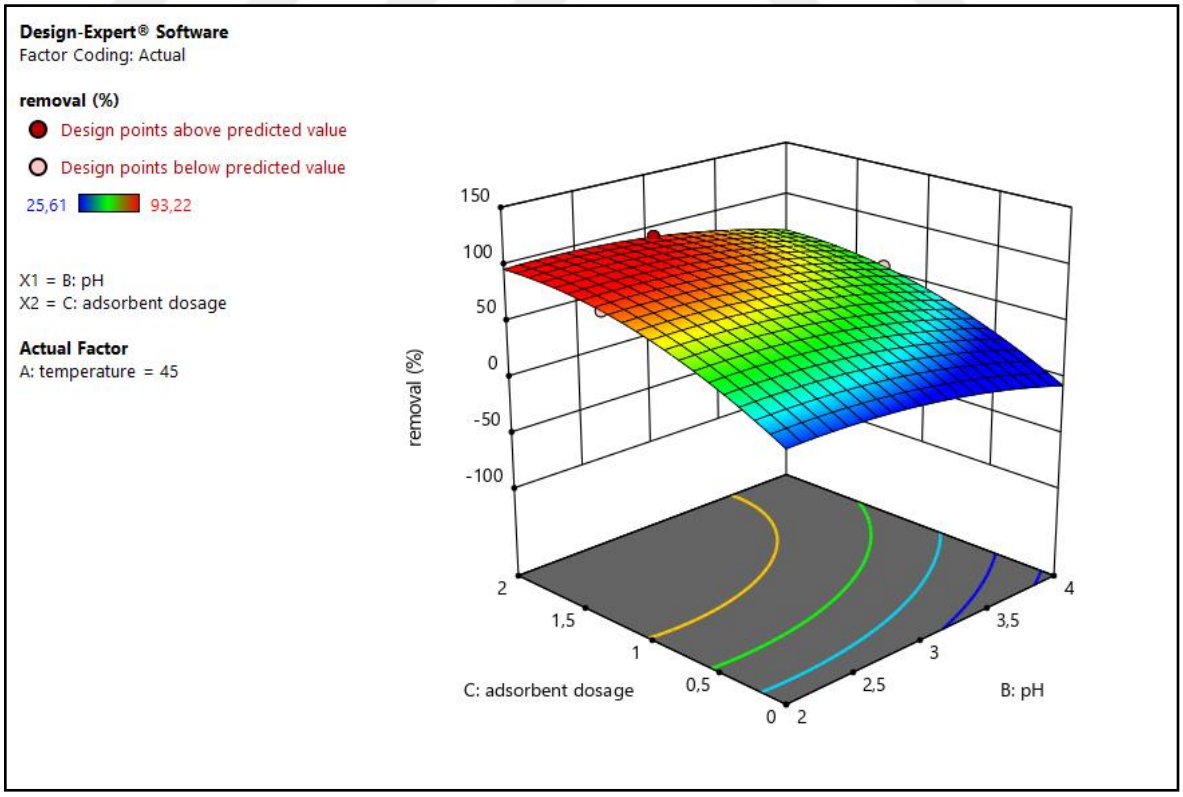
Bununla birlikte, 2.0 g/200 mL adsorban dozajında, pH 3 değerinde, T = 25 °C ve 45 °C sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucu elde edilen Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri Tablo 8.9'da verilmiş Şekil 8.22'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre Remazol Ultra Kırmızı RGB % giderimi T = 25 °C için % 90.77 ve T = 45 °C için % 92.29 olarak bulunmuştur. Şekil 8.23'te Remazol Ultra Kırmızı RGB giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi, Design Expert programından elde edilen 3D grafik ile gösterilmiş olup sıcaklığın artması ile birlikte Remazol Ultra Kırmızı RGB yüzde giderim değerinin arttığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 8.9 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)	
	T = 25 °C	T = 45 °C
0	0.00	0.00
2	35.11	41.43
4	45.28	48.37
6	52.72	52.82
10	61.53	58.24
15	67.50	65.29
20	71.70	70.82
25	77.57	74.94
30	81.03	77.22
45	87.00	84.38
60	90.77	92.29



Şekil 8.22 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)



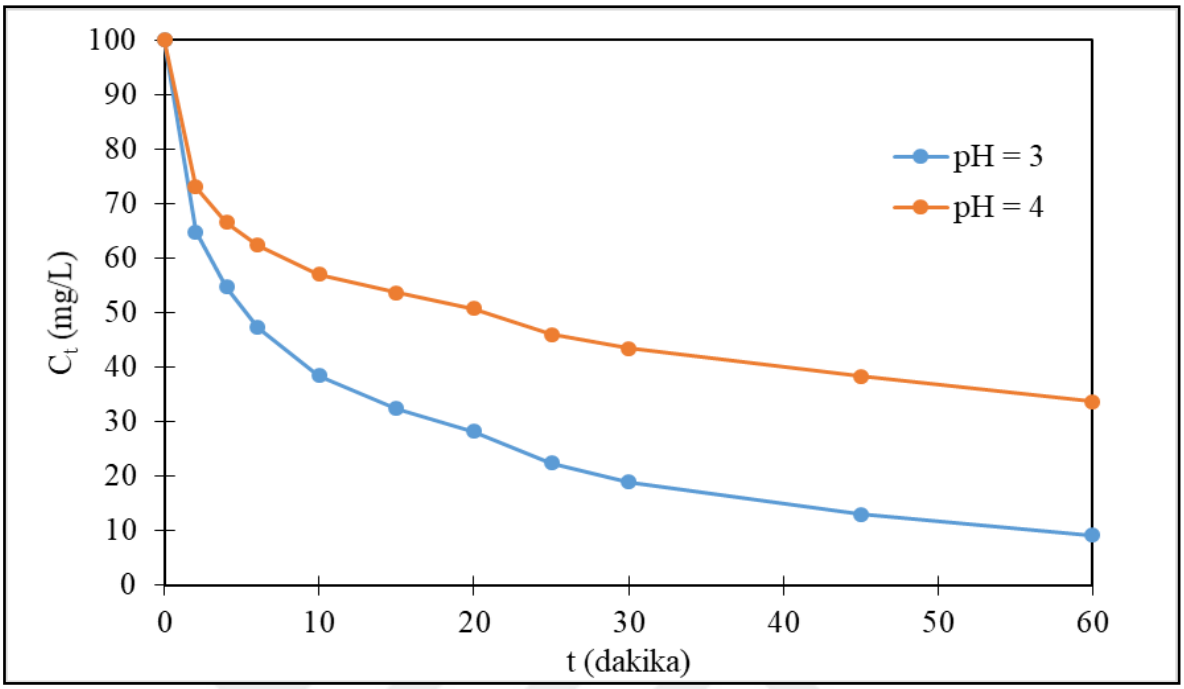
Şekil 8.23 Remazol ultra kırmızı RGB yüzde giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisini gösteren 3D grafiği

8.1.3.2 pH Etkisi

Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin palmiye yaprakları ile sulu çözeltilerden giderimi için yapılan adsorpsiyon deneylerinde pH etkisi; 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 200 rpm karıştırma hızında, 2.0 g/200 mL adsorban dozajında, T = 25 °C sıcaklığında, pH 3 ve 4 değerlerinde 60 dakika süresince incelenmiştir. Elde edilen t anındaki Remazol Ultra Kırmızı RGB derişim (C_t) değerleri Tablo 8.10'da verilmiş Şekil 8.24'te grafiksel olarak gösterilmiş olup birim adsorban başına adsorplanan Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) değerleri Tablo 8.11'de verilmiş ve Şekil 8.25'te grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 8.10 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t) (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL)

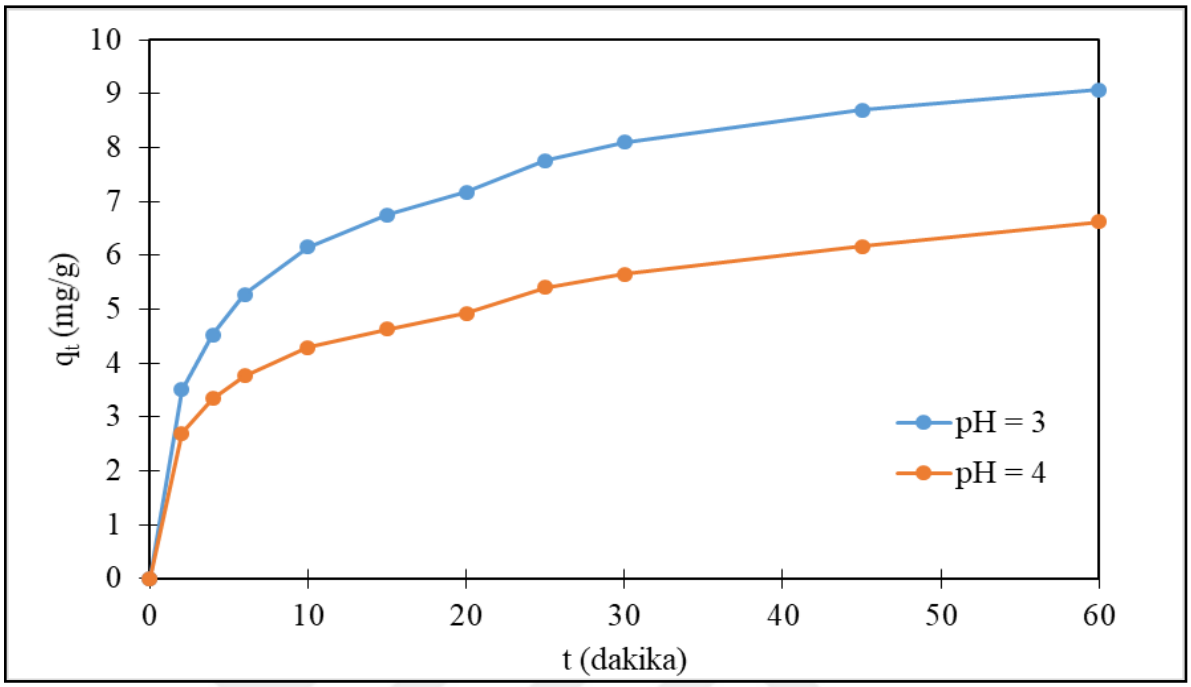
t (dakika)	C_t (mg/L)	
	pH = 3	pH = 4
0	100.00	100.00
2	64.88	73.04
4	54.72	66.60
6	47.27	62.37
10	38.47	57.08
15	32.49	53.70
20	28.30	50.74
25	22.43	45.98
30	18.97	43.45
45	13.00	38.37
60	9.23	33.72



Şekil 8.24 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t)
(T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL)

Tablo 8.11 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine pH etkisi (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	q_t (mg/g)	
	pH = 3	pH = 4
0	0.00	0.00
2	3.51	2.69
4	4.53	3.34
6	5.27	3.76
10	6.15	4.29
15	6.75	4.63
20	7.17	4.93
25	7.76	5.40
30	8.10	5.65
45	8.70	6.16
60	9.08	6.63

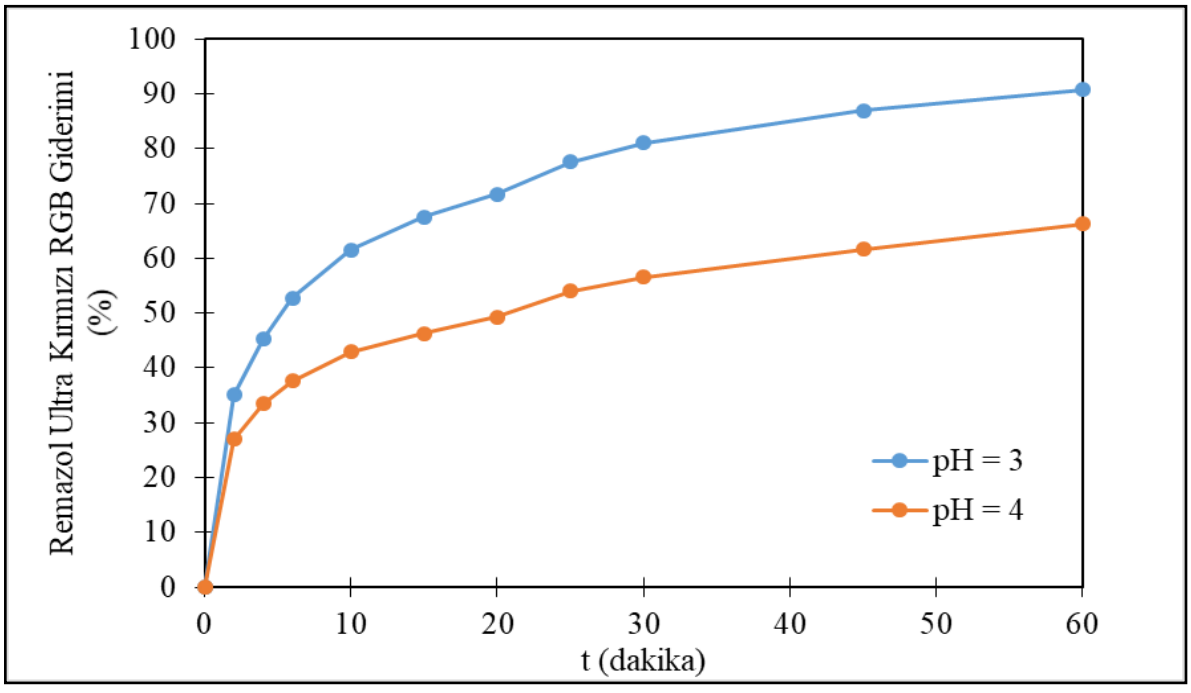


Şekil 8.25 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine pH etkisi (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL)

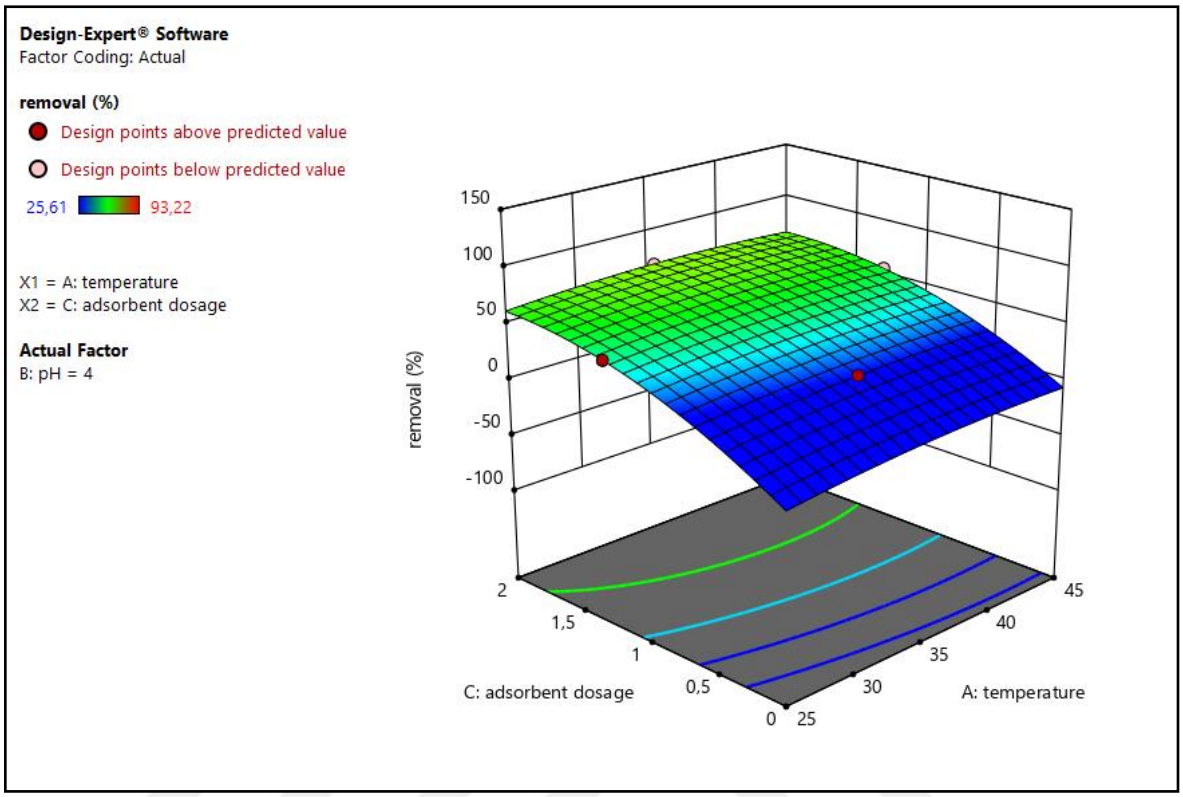
Bununla birlikte, 2.0 g/200 mL adsorban dozajında, T = 25 °C sıcaklığında, pH 3 ve 4 değerlerinde yapılan deneyler sonucu elde edilen Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri Tablo 8.12'de verilmiş Şekil 8.26'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre Remazol Ultra Kırmızı RGB % giderimi pH = 3 için % 90.77 ve pH = 4 için % 66.28 olarak bulunmuştur. Şekil 8.27'de Remazol Ultra Kırmızı RGB giderim değerleri üzerine pH'ın etkisi, Design Expert programından elde edilen 3D grafik ile gösterilmiş olup pH'ın artması ile birlikte Remazol Ultra Kırmızı RGB yüzde giderim değerinin azaldığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 8.12 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri üzerine pH etkisi (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)	
	pH = 3	pH = 4
0	0.00	0.00
2	35.11	26.95
4	45.28	33.40
6	52.72	37.63
10	61.53	42.92
15	67.50	46.30
20	71.70	49.26
25	77.57	54.02
30	81.03	56.55
45	87.00	61.63
60	90.77	66.28



Şekil 8.26 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri üzerine pH etkisi (T = 25 °C, AD = 2.0 g/200 mL)



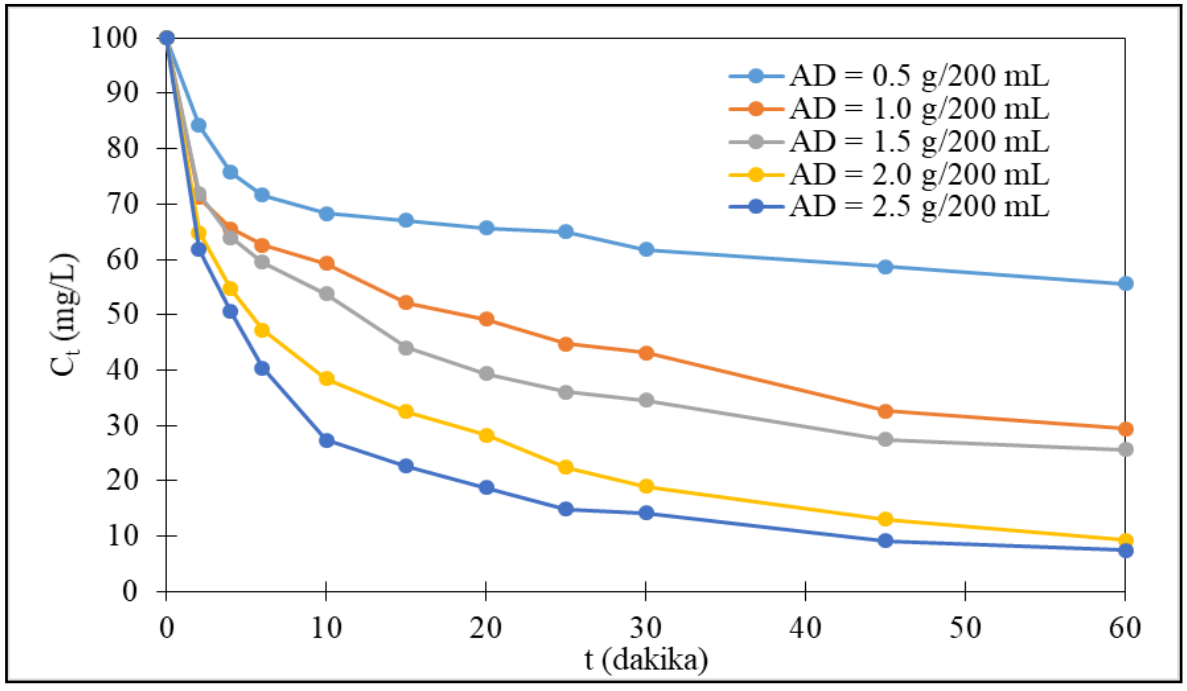
Şekil 8.27 Remazol ultra kırmızı RGB yüzde giderim değerleri üzerine pH'ın etkisini gösteren 3D grafiği

8.1.3.3 Adsorban Dozajının Etkisi

Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin palmiye yaprakları ile sulu çözeltilerden giderimi için yapılan adsorpsiyon deneylerinde adsorban dozajının etkisi; 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 200 rpm karıştırma hızında, pH 3 değerinde, T = 25 °C sıcaklığında, 0.5 g/200 mL, 1.0 g/200 mL, 1.5 g/200 mL, 2.0 g/200 mL ve 2.5 g/200 mL adsorban dozajlarında 60 dakika süresince incelenmiştir. Elde edilen t anındaki Remazol Ultra Kırmızı RGB derişim (C_t) değerleri Tablo 8.13'te verilmiş Şekil 8.28'de grafiksel olarak gösterilmiş olup birim adsorban başına adsorplanan Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) değerleri Tablo 8.14'te verilmiş ve Şekil 8.29'da grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 8.13 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t) (pH = 3, T = 25 °C)

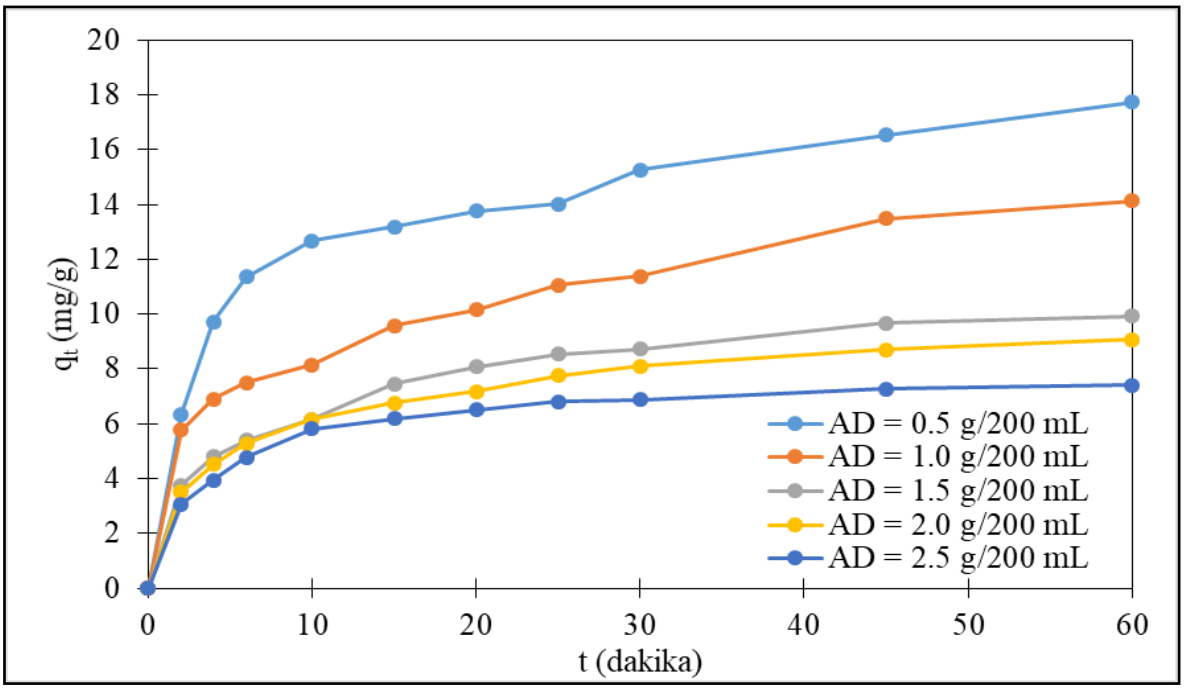
t (dakika)	C_t (mg/L)				
	AD = 0.5 (g/200 mL)	AD = 1.0 (g/200 mL)	AD = 1.5 (g/200 mL)	AD = 2.0 (g/200 mL)	AD = 2.5 (g/200 mL)
0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
2	84.16	71.17	71.88	64.88	61.77
4	75.70	65.56	64.00	54.72	50.61
6	71.58	62.54	59.50	47.27	40.33
10	68.33	59.31	53.72	38.47	27.29
15	67.03	52.13	44.07	32.49	22.65
20	65.62	49.22	39.35	28.30	18.78
25	64.97	44.74	35.99	22.43	14.92
30	61.82	43.08	34.52	18.97	14.14
45	58.68	32.57	27.49	13.00	9.17
60	55.64	29.34	25.60	9.23	7.40



Şekil 8.28 t anındaki remazol ultra kırmızı RGB derişimi (C_t) (pH = 3, T = 25 °C)

Tablo 8.14 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine adsorban dozajının etkisi (pH = 3, T = 25 °C)

t (dakika)	q_t (mg/g)				
	AD = 0.5 (g/200 mL)	AD = 1.0 (g/200 mL)	AD = 1.5 (g/200 mL)	AD = 2.0 (g/200 mL)	AD = 2.5 (g/200 mL)
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	6.33	5.76	3.75	3.51	3.06
4	9.72	6.89	4.80	4.53	3.95
6	11.37	7.49	5.40	5.27	4.77
10	12.67	8.14	6.17	6.15	5.82
15	13.19	9.57	7.46	6.75	6.19
20	13.75	10.16	8.09	7.17	6.50
25	14.01	11.05	8.53	7.76	6.81
30	15.27	11.38	8.73	8.10	6.87
45	16.53	13.48	9.67	8.70	7.27
60	17.74	14.13	9.92	9.08	7.41

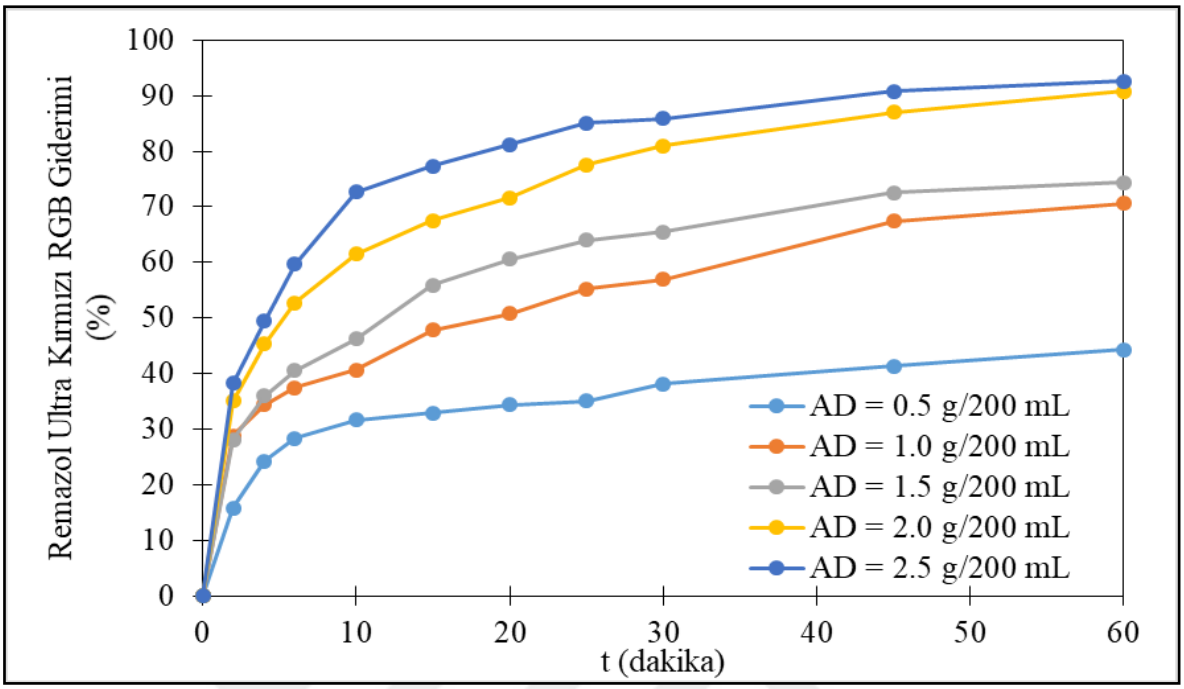


Şekil 8.29 Birim adsorban başına adsorplanan remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi miktarı (q_t) üzerine adsorban dozajının etkisi (pH = 3, T = 25 °C)

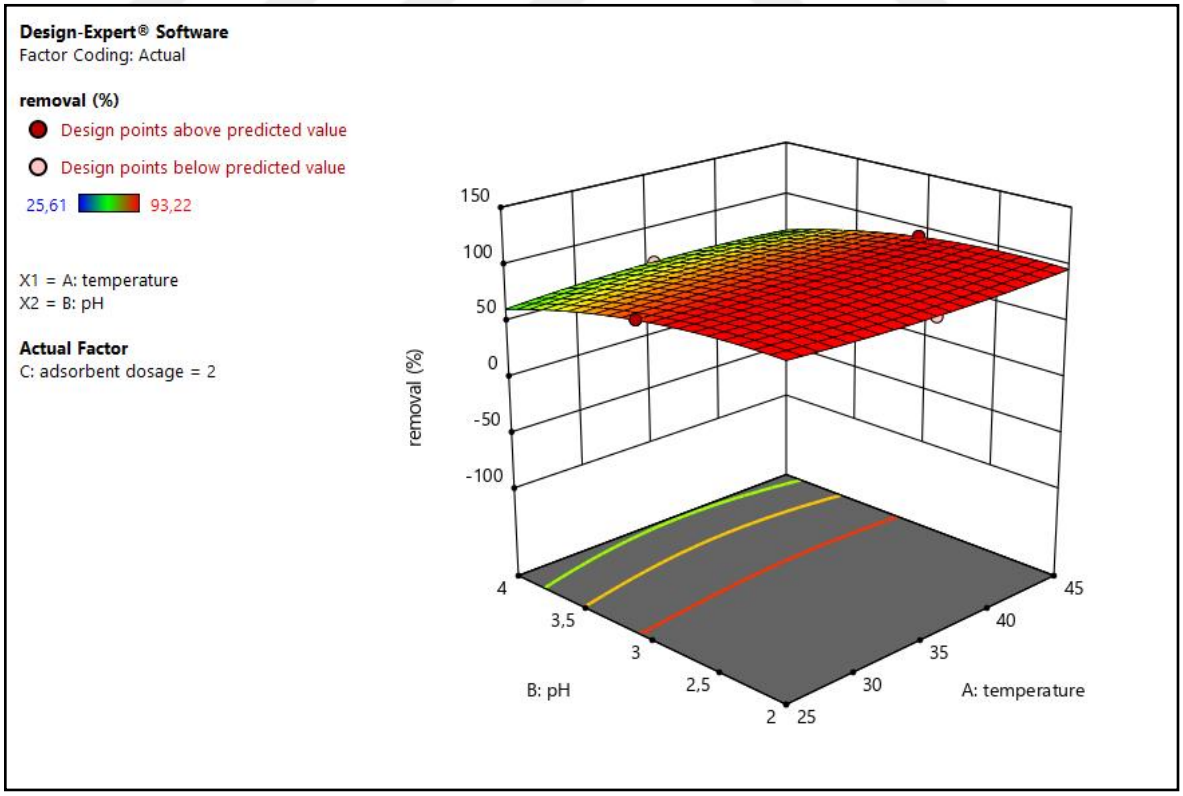
Bununla birlikte, pH 3 değerinde, T = 25 °C sıcaklığında, 0.5 g/200 mL, 1.0 g/200 mL, 1.5 g/200 mL, 2.0 g/200 mL ve 2.5 g/200 mL adsorban dozajlarında yapılan deneyler sonucu elde edilen Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri Tablo 8.15'te verilmiş Şekil 8.30'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre Remazol Ultra Kırmızı RGB % giderimi 0.5 g/200 mL adsorban dozajı için % 44.36, 1.0 g/200 mL adsorban dozajı için % 70.66, 1.5 g/200 mL adsorban dozajı için % 74.40, 2.0 g/200 mL adsorban dozajı için % 90.77 ve 2.5 g/200 mL adsorban dozajı için % 92.60 olarak bulunmuştur. Şekil 8.31'de Remazol Ultra Kırmızı RGB giderim değerleri üzerine adsorban dozajının etkisi, Design Expert programından elde edilen 3D grafik ile gösterilmiş olup adsorban dozajının artması ile birlikte Remazol Ultra Kırmızı RGB yüzde giderim değerinin arttığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 8.15 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % giderim değerleri üzerine adsorban dozajının etkisi (pH = 3, T = 25 °C)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)				
	AD = 0.5 (g/200 mL)	AD = 1.0 (g/200 mL)	AD = 1.5 (g/200 mL)	AD = 2.0 (g/200 mL)	AD = 2.5 (g/200 mL)
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	15.83	28.82	28.12	35.12	38.23
4	24.29	34.44	35.99	45.28	49.39
6	28.42	37.46	40.50	52.73	59.67
10	31.67	40.69	46.27	61.53	72.71
15	32.97	47.87	55.93	67.51	77.35
20	34.38	50.78	60.65	71.70	81.22
25	35.03	55.25	64.01	77.57	85.08
30	38.18	56.92	65.48	81.03	85.86
45	41.32	67.43	72.51	87.00	90.83
60	44.36	70.66	74.40	90.77	92.60



Şekil 8.30 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesi % Giderim değerleri üzerine adsorban dozajının etkisi (pH = 3, T = 25 °C)



Şekil 8.31 Remazol ultra kırmızı RGB yüzde giderim değerleri üzerine adsorban dozajının etkisini gösteren 3D grafiği

8.1.4 İzoterm Çalışmaları

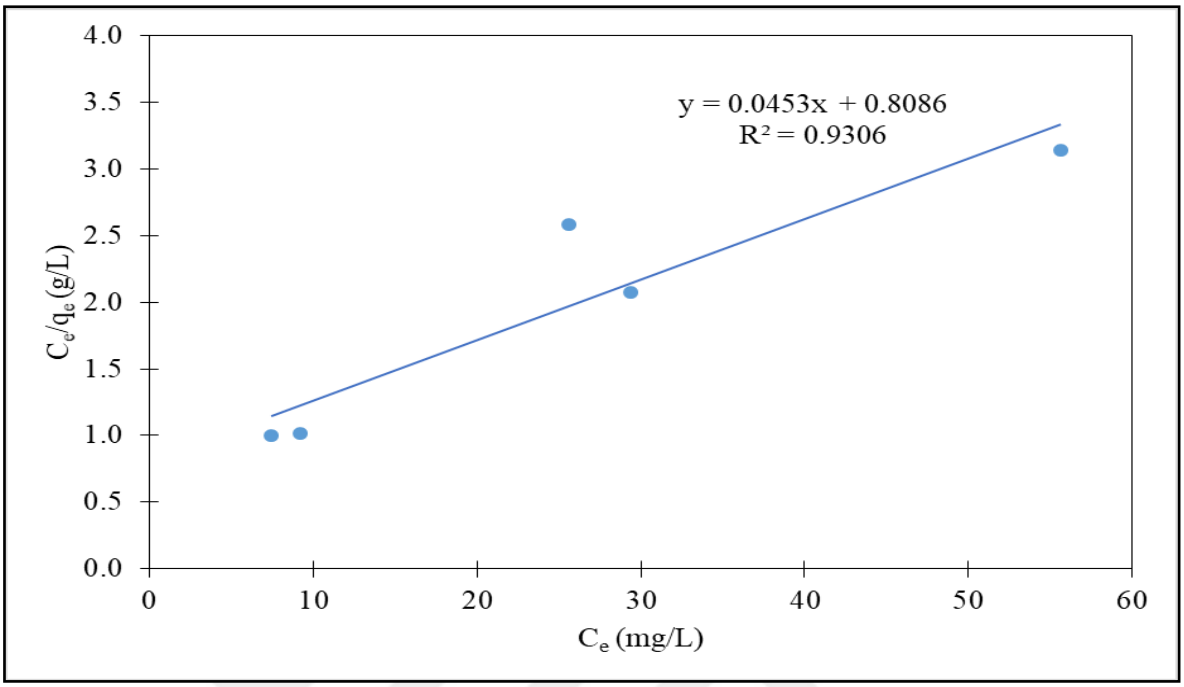
Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin palmiye yaprakları ile sulu çözeltilerden giderimi için yapılan adsorpsiyon deneyleri için optimum şartlar Design Expert programı ile T = 25 °C, pH = 3 ve AD = 2.0 g/200 mL olarak bulunmuştur. Bu sebeple, adsorpsiyon izoterm model için yapılan çalışmalar optimum şartlarda (T = 25 °C, pH = 3); 0.5 g/200 mL, 1.0 g/200 mL, 1.5 g/200 mL, 2.0 g/200 mL ve 2.5 g/200 mL adsorban dozajlarında gerçekleşmiştir. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin, Langmuir İzoterm Modeli, Temkin İzoterm Modeli, Freundlich İzoterm Modeli ve Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli ile uyumlulukları incelenmiş olup en uyumlu adsorpsiyon izoterm modeli bulunmuştur.

8.1.4.1 Langmuir İzoterm Modeli

Tablo 8.16'da verilen C_e/q_e değerleri ve C_e değerleri arasında çizilen grafikten (Şekil 8.32), eğim ve kesim noktaları bulunarak Denklem 4.2'deki q_m ve K_L değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan K_L değeri kullanılarak Denklem 4.3'deki R_L değeri hesaplanmıştır. Bununla birlikte, regresyon katsayısı (R^2) değeri ve standart sapma (σ) değeri de hesaplanmıştır. Langmuir İzoterm Modeli için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.17'de verilmiştir.

Tablo 8.16 Langmuir izoterm model denklemi değerleri (T = 25°C, pH = 3)

AD (g/200 mL)	C_e (mg/L)	C_e/q_e (g/L)
2.5 g/200 mL	7.40	1.00
2.0 g/200 mL	9.22	1.02
1.5 g/200 mL	25.60	2.58
1.0 g/200 mL	29.34	2.08
0.5 g/200 mL	55.64	3.13



Şekil 8.32 Langmuir izoterm model denklemi grafiği (T = 25 °C, pH = 3)

Tablo 8.17 Langmuir izoterm model denklemine ait sabitler ve katsayılar

Langmuir İzoterm Model Denklemi	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	σ
$C_e/q_e = 0.0453\ C_e + 0.8086$	22.0628	0.0560	0.1514	0.9306	0.4006

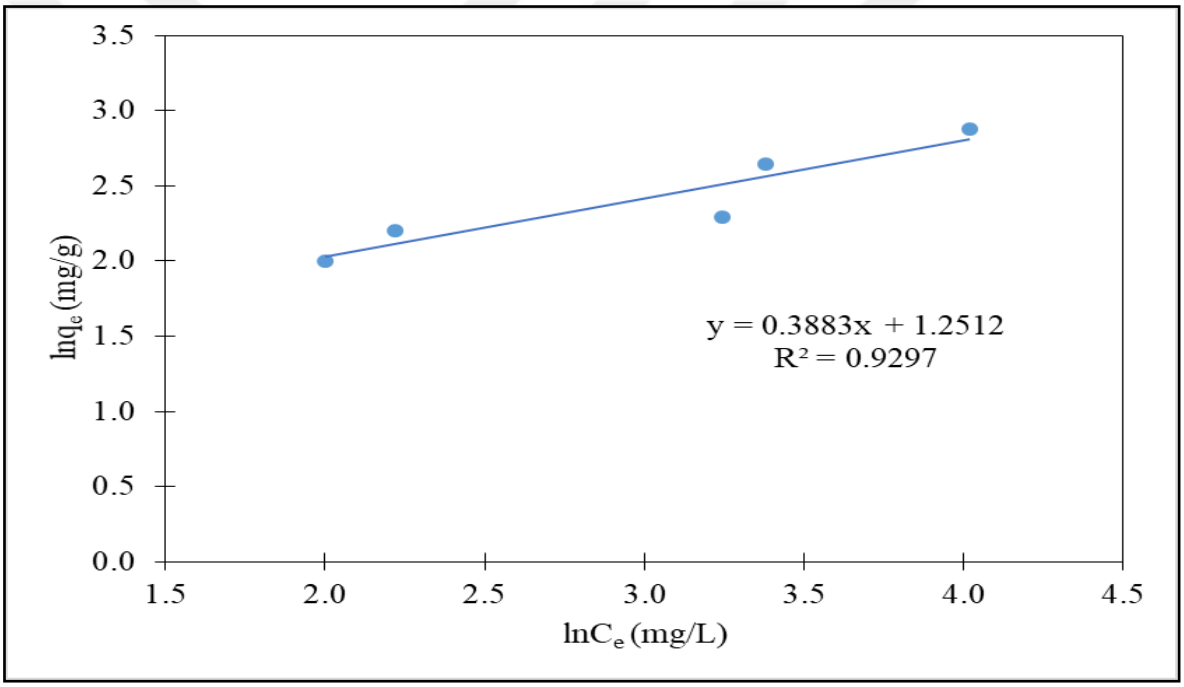
R_L değeri, 0 ile 1 arasında bir değer olduğu için adsorpsiyon mekanizması model ile uyumludur sonucuna varılmıştır.

8.1.4.2 Freundlich İzoterm Modeli

Tablo 8.18'de verilen $\ln C_e$ değerleri ve $\ln q_e$ değerleri arasında çizilen grafikten (Şekil 8.33), eğim ve kesim noktaları bulunarak Denklem 4.8'deki n ve K_f değerleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte, regresyon katsayısı (R^2) değeri ve standart sapma (σ) değeri de hesaplanmıştır. Freundlich İzoterm Modeli için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.19'da verilmiştir.

Tablo 8.18 Freundlich izoterm model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3)

AD (g/200 mL)	lnC_e (mg/L)	lnq_e (mg/g)
2.5 g/200 mL	2.00	2.00
2.0 g/200 mL	2.22	2.20
1.5 g/200 mL	3.24	2.29
1.0 g/200 mL	3.38	2.65
0.5 g/200 mL	4.02	2.88



Şekil 8.33 Freundlich izoterm model denklemi grafiği (T = 25 °C, pH = 3)

Tablo 8.19 Freundlich izoterm model denklemine ait sabitler ve katsayılar

Freundlich İzoterm Model Denklemi	n	K_f (L/mg)	R^2	σ
$lnq_e = 0.3883\ lnC_e + 1.2512$	2.5756	3.4946	0.9297	0.1495

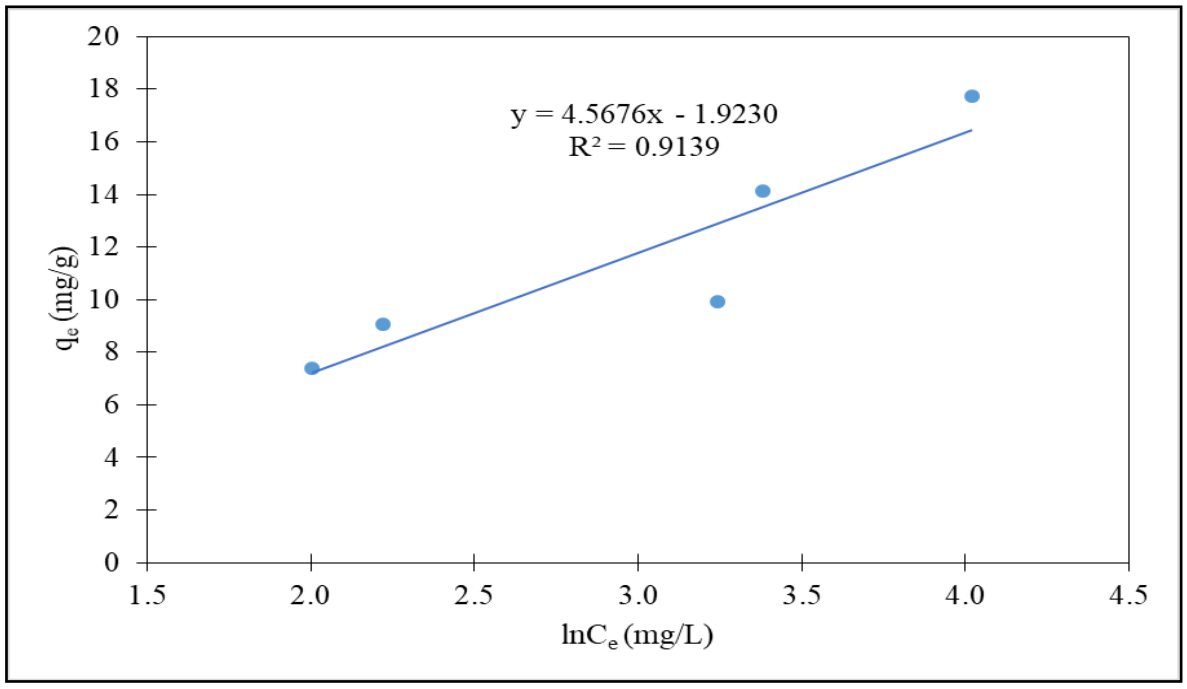
n > 1 olduğu için, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır.

8.1.4.3 Temkin İzoterm Modeli

Tablo 8.20'de verilen lnC_e değerleri ve q_e değerleri arasında çizilen grafikten (Şekil 8.34), eğim ve kesim noktaları bulunarak Denklem 4.10'daki A_T ve B değerleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte, regresyon katsayısı (R^2) değeri ve standart sapma (σ) değeri de hesaplanmıştır. Temkin İzoterm Modeli için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.21'de verilmiştir.

Tablo 8.20 Temkin izoterm model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3)

AD (g/200 mL)	lnC_e (mg/L)	q_e (mg/g)
2.5 g/200 mL	2.00	7.41
2.0 g/200 mL	2.22	9.08
1.5 g/200 mL	3.24	9.92
1.0 g/200 mL	3.38	14.13
0.5 g/200 mL	4.02	17.74



Şekil 8.34 Temkin izoterm model denklemi grafiği (T = 25 °C, pH = 3)

Tablo 8.21 Temkin izoterm model denklemine ait sabitler ve katsayılar

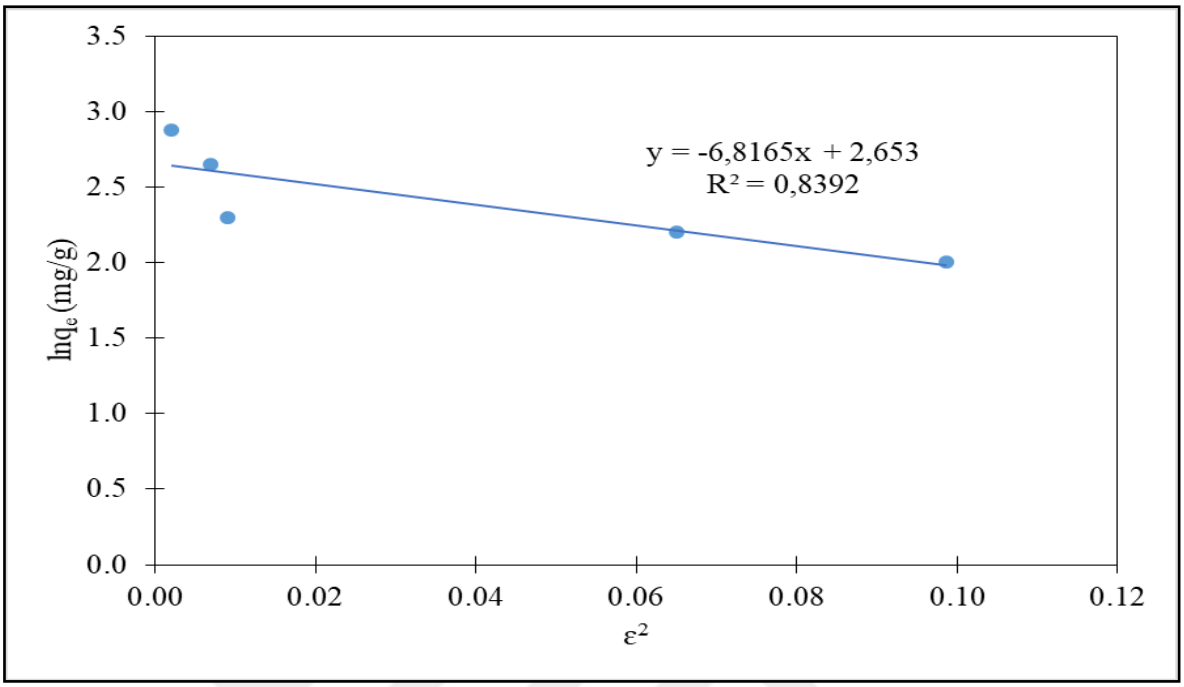
Temkin İzoterm Model Denklemi	A_T (L/mg)	B (L/mg)	R^2	σ
$q_e = 4.5676 \ln C_e - 1.9230$	0.6564	4.5676	0.9139	1.9728

8.1.4.4 Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli

Tablo 8.22'de verilen ε^2 değerleri ve $\ln q_e$ değerleri arasında çizilen grafikten (Şekil 8.35), eğim ve kesim noktaları bulunarak Denklem 4.13'deki β ve q_m değerleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte, regresyon katsayısı (R^2) değeri, standart sapma (σ) değeri ve Denklem 4.15'ten enerji (E) değeri de hesaplanmıştır. Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.23'te verilmiştir.

Tablo 8.22 Dubinin-Radushkevich izoterm model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3)

AD (g/200mL)	$\ln q_e$ (mg/g)	ε^2
2.5 g/200 mL	2.00	0.0987
2.0 g/200 mL	2.20	0.0650
1.5 g/200 mL	2.29	0.0090
1.0 g/200 mL	2.65	0.0069
0.5 g/200 mL	2.88	0.0019



Şekil 8.35 Dubinin-Radushkevich izoterm model denklemi grafiği (T = 25 °C, pH = 3)

Tablo 8.23 Dubinin-Radushkevich izoterm model denklemine ait sabitler ve katsayılar

Dubinin-Radushkevich İzoterm Model Denklemi	q_m (mg/g)	β (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2	σ
$lnq_e = -6.8165x + 2.6530\varepsilon^2$	14.1969	6.8164	0.2708	0.8392	0.2208

Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli, adsorpsiyonun kimyasal mı yoksa fiziksel mi olduğunu anlamak için uygulanmıştır. E değeri 8 kJ/mol'den düşük olduğu için, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır.

En uyumlu izoterm modeli, en yüksek regresyon katsayısı (R^2) ve en düşük standart sapma değerine (σ) sahip olan izoterm modelidir. İzoterm model çalışmaları sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin palmiye yaprakları üzerine adsorpsiyonuna en uyumlu izoterm modelin, Freundlich İzoterm Modeli olduğu belirlenmiştir.

8.1.5 Kinetik Çalışmaları

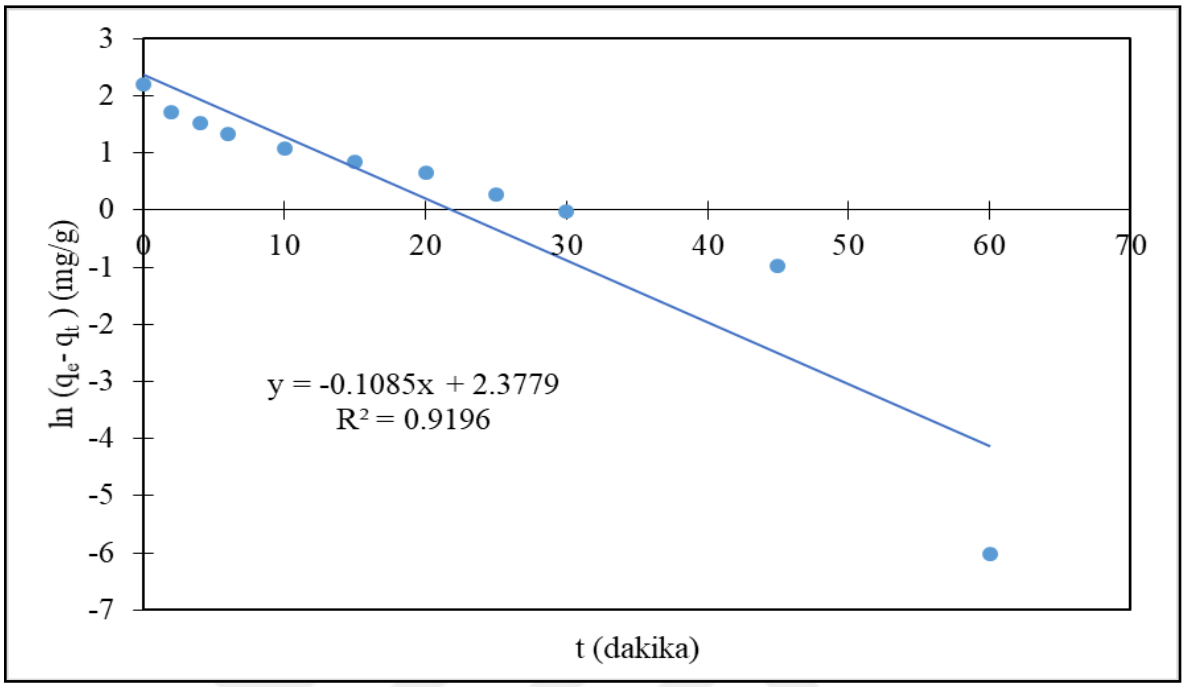
Adsorpsiyon kinetik model için yapılan çalışmalar optimum şartlarda (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL) gerçekleşmiştir. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli, Elovich Kinetik Modeli, Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli ve Boyd Plot Kinetik Modeli ile uyumlulukları incelenmiş olup en uyumlu model bulunmuştur.

8.1.5.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli

Tablo 8.24'te verilen t değerleri ve $\ln(q_e-q_t)$ değerleri arasında çizilen grafikten (Şekil 8.36), eğim ve kesim noktaları bulunarak Denklem 4.17'deki k_1 ve $q_{e,teorik}$ değerleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte, regresyon katsayısı (R^2) değeri ve standart sapma (σ) değeri de hesaplanmıştır. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.25'te verilmiştir.

Tablo 8.24 Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	q_t (mg/g)	q_e-q_t (mg/g)	$\ln(q_e-q_t)$ (mg/g)
0	0.00	9.08	2.21
2	3.51	5.57	1.72
4	4.53	4.55	1.51
6	5.27	3.81	1.34
10	6.15	2.93	1.07
15	6.75	2.33	0.84
20	7.17	1.91	0.65
25	7.76	1.32	0.28
30	8.10	0.98	-0.02
45	8.70	0.38	-0.97
60	9.08	0.002	-6.02



Şekil 8.36 Yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği
(T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

Tablo 8.25 Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemine ait sabitler ve katsayılar

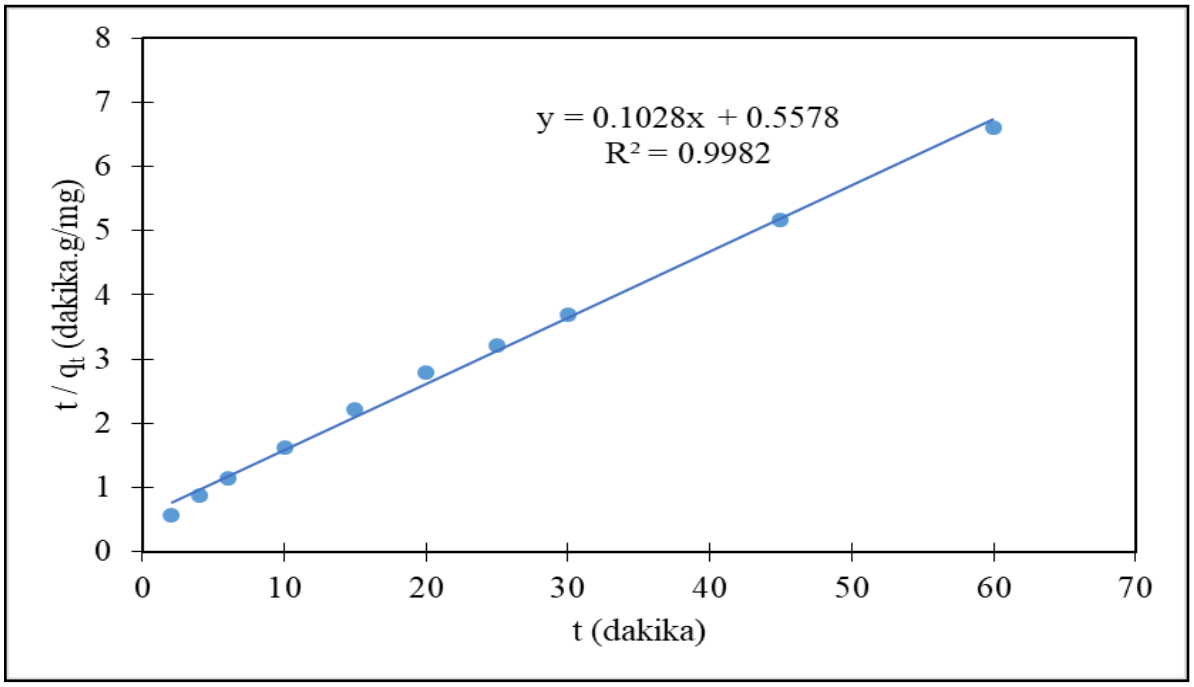
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model Denklemi	$q_{e,deneysel}$ (mg/g)	$q_{e,teorik}$ (mg/g)	k_1 (dak^{-1})	R^2	σ
$\ln (q_e-q_t) =$ $- 0.1085t + 2.3779$	9.0775	10.7822	0.1085	0.9196	0.9333

8.1.5.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

Tablo 8.26'da verilen t değerleri ve t/q_t değerleri arasında çizilen grafikten (Şekil 8.37), eğim ve kesim noktaları bulunarak Denklem 4.19'daki k_2 ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte, regresyon katsayısı (R^2) değeri ve standart sapma (σ) değeri de hesaplanmıştır. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.27'de verilmiştir.

Tablo 8.26 Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi değerleri
(T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	q_t (mg/g)	t/q_t (dakika.g/mg)
0	0.00	-
2	3.51	0.57
4	4.53	0.88
6	5.27	1.14
10	6.15	1.62
15	6.75	2.22
20	7.17	2.79
25	7.76	3.22
30	8.10	3.70
45	8.70	5.17
60	9.08	6.61



Şekil 8.37 Yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği
(T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

Tablo 8.27 Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemine ait sabitler ve katsayılar

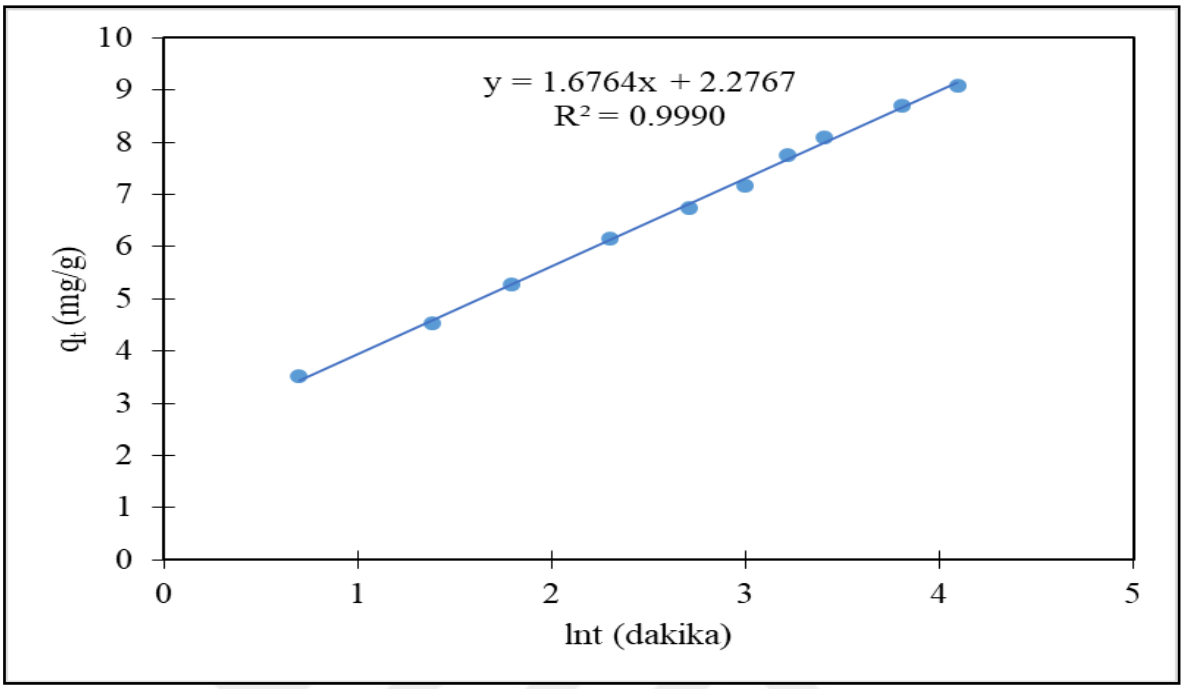
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model Denklemi	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dakika)	R^2	σ
$t/q_t = 0.1028t + 0.5578$	9.7299	0.0189	0.9982	0.1204

8.1.5.3 Elovich Kinetik Modeli

Tablo 8.28'de verilen lnt değerleri ve q_t değerleri arasında çizilen grafikten (Şekil 8.38), eğim ve kesim noktaları bulunarak Denklem 4.22'deki α ve ϴ değerleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte, regresyon katsayısı (R^2) değeri ve standart sapma (σ) değeri de hesaplanmıştır. Elovich Kinetik Model için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.29'da verilmiştir.

Tablo 8.28 Elovich kinetik model denklemi değerleri
(T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	lnt (dakika)	q_t (mg/g)
0	-	-
2	0.69	3.51
4	1.39	4.53
6	1.79	5.27
10	2.30	6.15
15	2.71	6.75
20	2.99	7.17
25	3.22	7.76
30	3.40	8.10
45	3.81	8.70
60	4.09	9.08



Şekil 8.38 Elovich kinetik model grafiği (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

Tablo 8.29 Elovich kinetik model denklemine ait sabitler ve katsayılar

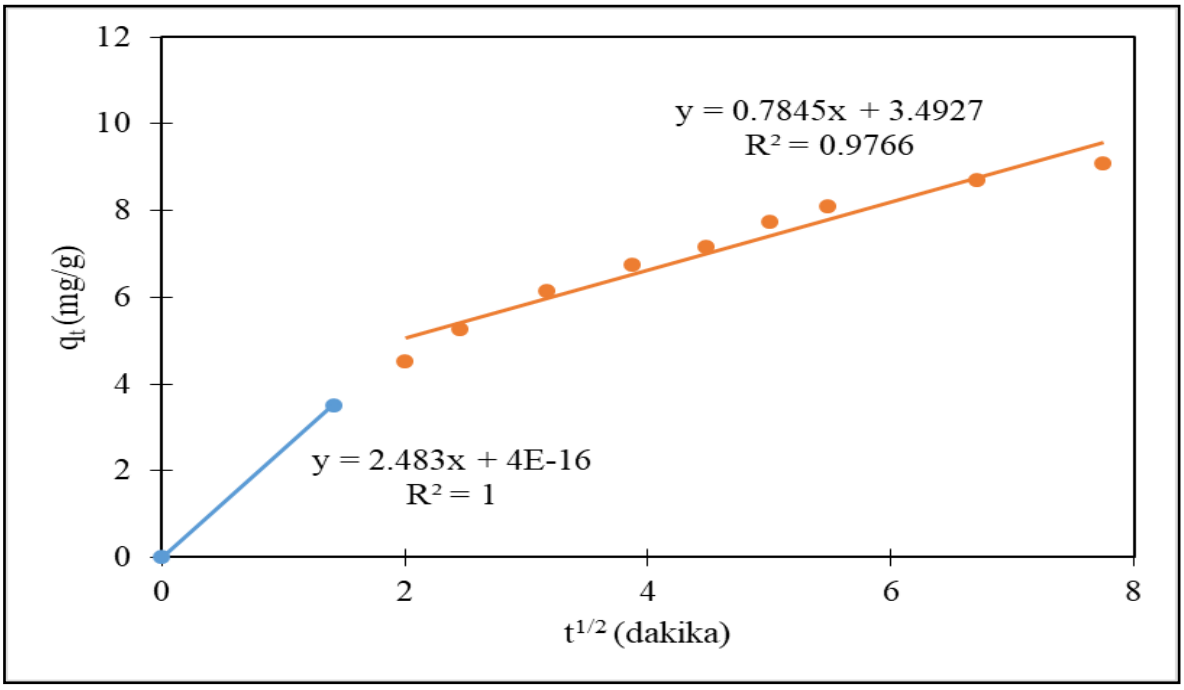
Elovich Kinetik Model Denklemi	α (mg/g.dakika)	ϴ (g/mg)	R^2	σ
q_t = 1.6764 lnt + 2.2767	6.5190	0.5964	0.9990	0.0866

8.1.5.4 Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli

Tablo 8.30'da verilen $t^{1/2}$ değerleri ve q_t değerleri arasında çizilen grafikten (Şekil 8.39), eğim ve kesim noktaları bulunarak Denklem 4.20'deki k_{dif} değerleri ve C değerleri hesaplanmıştır. Bununla birlikte, regresyon katsayısı (R^2) değerleri ve standart sapma (σ) değerleri de hesaplanmıştır. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.31'de verilmiştir.

Tablo 8.30 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemi değerleri
(T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	$t^{0.5}$ (dakika)	q_t (mg/g)
0	0.00	0.00
2	1.41	3.51
4	2.00	4.53
6	2.45	5.27
10	3.16	6.15
15	3.87	6.75
20	4.47	7.17
25	5.00	7.76
30	5.48	8.10
45	6.71	8.70
60	7.74	9.08



Şekil 8.39 Partikül içi difüzyon kinetik model grafiği
(T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

Tablo 8.31 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait sabitler ve katsayılar

k_{dif1} (mg/g.dak^2)	R^2	C (mg/g)	σ	k_{dif2} (mg/g.dak^2)	R^2	C (mg/g)	σ
2.4830	1	0	-	0.7845	0.9766	3.4927	0.3532

Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli, diğer kinetik modeller adsorbatların adsorbanlar üzerindeki difüzyon mekanizmasını açıklamadığında dolayı, difüzyonun adsorpsiyon mekanizmasına katkısını açıklamak için incelendi.

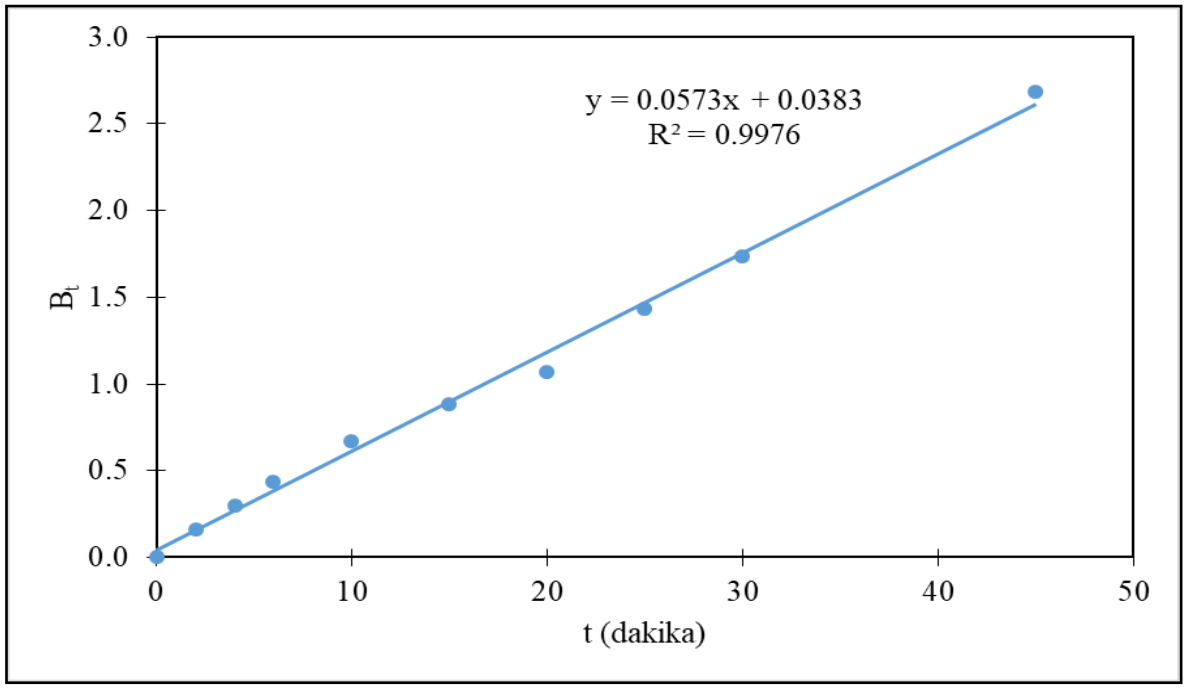
Bu çalışmada, An'ın yapmış olduğu çalışmadaki [92] gibi $t^{1/2}$ değerleri ve q_t değerleri arasında çizilen grafik iki doğrusal kısımdan oluşmaktadır. Bu durumda, palmiye yaprağı üzerinde Remazol Ultra Kırmızı RGB adsorpsiyonunun çok aşamalı bir adsorpsiyona sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, $k_{dif1} > k_{dif2}$ olduğu için, birinci kısımdaki adsorpsiyon hızı daha fazladır sonucuna varılmıştır. Yani, başlangıçtaki hızlı artış film difüzyonunun varlığını göstermiştir. Bu sonuç, adsorpsiyonun sadece partikül içi difüzyon tarafından kontrol edilmediğini, aynı zamanda film difüzyonunun da katkısı olduğunu göstermiştir.

8.1.5.5 Boyd Plot Kinetik Modeli

Tablo 8.32'de verilen t değerleri ile Denklem 4.23'ten ve Denklem 4.24'ten hesaplanan B_t değerleri arasında çizilen grafikten (Şekil 8.40), regresyon katsayısı (R^2) değeri ve standart sapma (σ) değeri hesaplanmıştır. Boyd Plot Kinetik Model için bulunan değerler Tablo 8.33'te verilmiştir.

Tablo 8.32 Boyd plot kinetik model denklemi değerleri
(T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	$F(t) = q_t/q_e$	B_t
0	0.00	0.00
2	0.39	0.17
4	0.50	0.30
6	0.58	0.44
10	0.68	0.67
15	0.74	0.88
20	0.79	1.07
25	0.85	1.43
30	0.89	1.73
45	0.96	2.68
60	1.00	-



Şekil 8.40 Boyd plot kinetik model grafiği (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

Tablo 8.33 Boyd plot kinetik model denklemine ait değerler

R^2	σ
0.9976	0.0594

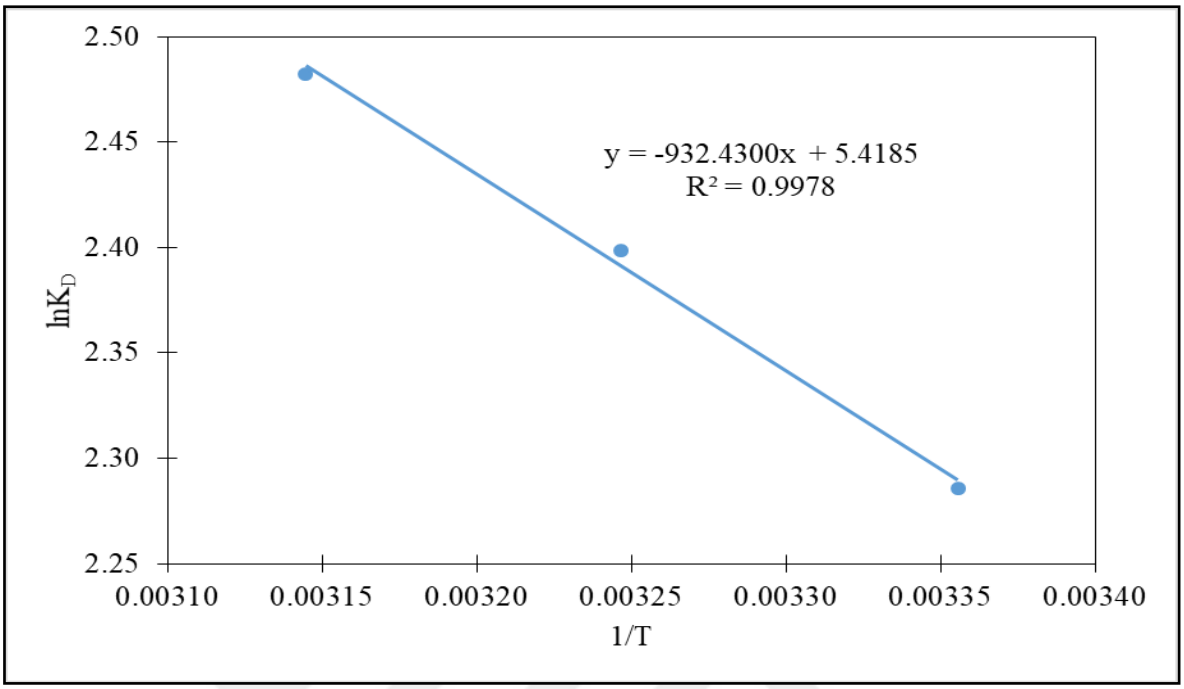
Boyd Plot Kinetik Model, Partikül İçi Difüzyon'un adsorpsiyon hızını kontrol eden adımı olup olmadığı anlamak için incelenmiştir. Şekil 8.40'tan de gördüğümüz üzere B_t ve t arasında çizilen grafik, orijinden geçen düz bir çizgi şeklindedir. Bu durumda, Partikül İçi Difüzyon adsorpsiyon hızını kontrol eden adımdır.

En uyumlu kinetik modeli, en yüksek regresyon katsayısı (R^2) ve en düşük standart sapma değerine (σ) sahip olan kinetik modelidir. Kinetik model çalışmaları sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin palmiye yaprakları üzerine adsorpsiyonuna en uyumlu kinetik modeli, kolay uygulanabilirliğinden dolayı Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli olarak belirlenmiştir.

8.1.6 Termodinamik İncelemeler

Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin palmiye yaprakları üzerine adsorpsiyonun termodinamik parametreleri Denklem 4.26, Denklem 4.27 ve Denklem 4.28 kullanılarak hesaplanmıştır. ΔG° değerleri Denklem 4.26'dan, K_D değerleri Denklem 4.28'den hesaplanmıştır. ΔH° ve ΔS° değerleri ise $\ln K_D$ ile 1/T değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından bulunmuştur.

$\ln K_D$ ile 1/T değerleri arasında çizilen grafik Şekil 8.41'de verilmiştir.



Şekil 8.41 $\ln K_D$ ile 1/T değerleri arasında çizilen grafik

Hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 8.34'te verilmiştir.

Tablo 8.34 Remazol ultra kırmızı RGB boyar maddesinin palmiye yaprakları üzerine adsorpsiyonun termodinamik parametreleri

Sıcaklık (K)	K_D	ΔG° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol)
298	9.834236	-5663.41	7752.223	45.04941
308	11.00726	-6142.01		
318	11.97017	-6563.14		

ΔH° pozitif bir değer olduğu için, adsorpsiyon işlemi endotermiktir ve ΔG° negatif değerlerde olduğu için, adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşen bir işlemdir sonucuna varılmıştır.

8.1.7 Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Adsorbanların rejenerasyonu ve tekrar kullanılabilirliği endüstriyel uygulanabilirliklerinde çok önemlidir. Palmiye yaprağının adsorban olarak tekrar

kullanılabilirliğini incelemek için, adsorpsiyon prosesinin optimum noktasında (sıcaklık = 25 °C, pH = 3, adsorban dozajı = 2.0 g/200 mL) ve 100 mg/L başlangıç Remazol Ultra Kırmızı RGB konsantrasyonunda her 60 dakikalık temas süresinde, üç döngü şeklinde gerçekleşmiştir. Çalışmanın üç döngü şeklinde yapılmasında, Lesbani ve arkadaşlarının çalışması referans alınmıştır [93].

İlk adsorpsiyon işleminden sonra boya yüklü adsorban ortamdan ayrılmıştır. Desorpsiyon işlemi için pH'ı 7 olan tampon çözelti kullanılmıştır. Bu amaçla boya yüklü adsorban pH'ı 7 olan tampon çözelti ile karıştırılarak orbital çalkalayıcıda 60 dakika karıştırılmıştır. Ardından, rejenere edilen adsorban tekrar adsorpsiyon için kullanılmıştır. Bu şekilde üç döngü gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon yüzdeleri Denklem 8.2 kullanılarak bulunmuştur [94].

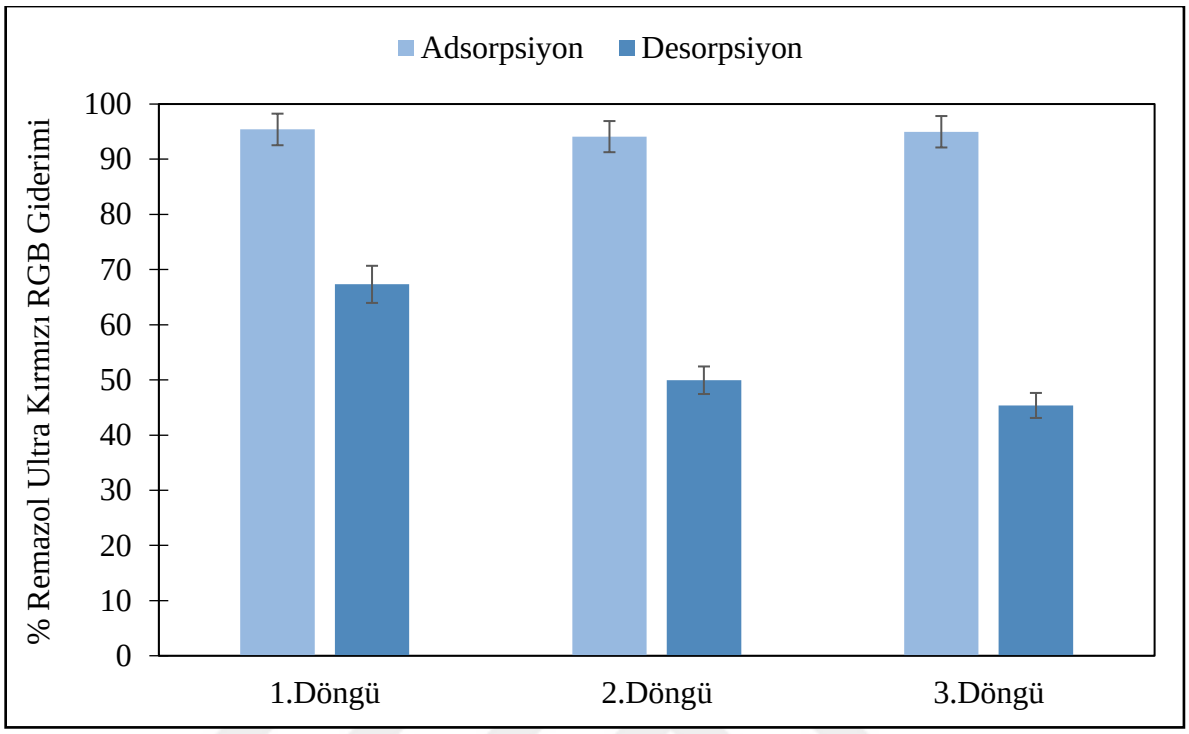
$$\text{Desorpsiyon (\%)} = \frac{q_{de}}{q_{ad}} \times 100 \qquad (8.2)$$

Buradaki,

q_{de}: desorbe edilen miktarı

q_{ad}: adsorbe edilen miktarı ifade etmektedir.

Palmiye yaprağının tekrar kullanılabilirlik döngüleri Şekil 8.42'de verilmiştir.



Şekil 8.42 Palmiye yaprağının tekrar kullanılabilirlik döngüleri

Yapılan tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda, ilk döngüdeki adsorpsiyon yüzdesi % 95.40 ve üçüncü döngüdeki adsorpsiyon yüzdesi % 94.98 olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, ilk döngüdeki desorpsiyon yüzdesi % 67.32 ve üçüncü döngüdeki desorpsiyon yüzdesi ise % 45.37 olarak bulunmuştur. Yani, desorpsiyon veriminde düşme yaşanmasına rağmen rejenere edilen palmiye yaprağının adsorplama kapasitesi çok az değişmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, palmiye yaprağının Remazol Ultra Kırmızı RGB adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

8.2 Palmiye Lifleri ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

Sulu çözeltilerden Remazol Ultra Kırmızı RGB boyar maddesinin gideriminde adsorban olarak palmiye liflerinin kullanılmasının etkisini incelemek için palmiye yaprakları ile yapılan 17 adet deney sonucunda elde edilen en yüksek giderime ait koşullar altında deney yapılmıştır. Yapılan bu deney sonucunda yeteri kadar iyi bir giderim elde edilmemiştir. Bu nedenle, palmiye liflerinin Remazol Ultra Kırmızı RGB

boyasının giderimi üzerinde etkili bir adsorban olup olmadığını anlamak için farklı koşullar altında 2 adet daha deney yapılmıştır.

Palmiye yaprakları ile yapılan 17 adet deney sonucunda sıcaklık parametresinin çok etkili bir parametre olmadığı gözlemlendiği için, palmiye lifleri ile yapılan deneylerde sıcaklık sabit (T = 35 °C) tutulmuştur. Bunun yanı sıra, pH ve adsorban dozajının etkili birer parametre olmasından dolayı bu parametreler arttırılarak ve azaltılarak deneyler yapılmıştır. Yapılan bu deneylere ait koşullar ve boyar madde giderim değerlerinin palmiye yapraklarına ait sonuçlarla karşılaştırılması Tablo 8.35'te verilmiştir.

Tablo 8.35 Palmiye lifleriyle yapılan deneyler ile palmiye yapraklarıyla yapılan deneylerin karşılaştırılması

Deney No	Parametreler			Palmiye Lifleri % Giderim	Palmiye Yaprakları % Giderim
	T (°C)	pH	AD (g/200 mL)		
1	35	2	2.0	50.85	93.22
2	35	1	2.0	55.87	-
3	35	2	4.0	62.18	-

Tablo 8.35'te de görüldüğü gibi, elde edilen en yüksek giderim değeri % 62.18 olduğu için palmiye liflerinin Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının sulu çözeltilerden gideriminde yeteri kadar iyi bir adsorban olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu sebeple bu adsorbana ait kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmamıştır.

9
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, palmiye yaprakları ve lifleri sulu çözeltilerden Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine sıcaklık, pH ve adsorban dozajı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bununla birlikte, izoterm, kinetik, termodinamik ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının sulu çözeltilerden palmiye yaprağı ile adsorpsiyonuna ait deneylerden elde edilen sonuçlar;

- Yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler, Design Expert programı ile değerlendirilmiştir. Yapılan ANOVA analizi sonucunda Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının giderim yüzdesi ile prosesin değişkenleri arasındaki ilişkinin Reduced Cubic modele (Denklem 8.1) uygun olduğu tespit edilmiştir.
- Adsorpsiyon deneyleri sonucunda, adsorpsiyon işlemi üzerine en etkili proses parametrelerinin pH ve adsorban dozajı olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, sıcaklık parametresinin adsorpsiyon işlemi üzerinde pek fazla etkili olmadığı tespit edilmiştir.
- Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, pH artınca Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının yüzde giderim değeri azalır, adsorban dozajı artarken Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının yüzde giderim değeri artar sonucuna varılmıştır.
- Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere ve Design Expert programına göre enerji tasarrufu dikkate alınarak optimum proses parametrelerinin, 25 °C sıcaklık, pH = 3 ve 2.0 g/200 mL adsorban dozajı olduğu tespit edilmiştir.
- Optimum proses şartlarında 60 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının yüzde giderimi % 90.77 ve birim başına adsorplanan Remazol Ultra Kırmızı RGB miktarı (q_e) ise 9.08 mg/g olarak bulunmuştur.

- Yapılan deneyler sonucunda elde edilen en iyi Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının giderimi, 35 °C sıcaklık, pH = 2 ve 2.0 g/200 mL adsorban dozajı parametrelerinde % 93.22 olarak bulunmuştur.
- Optimum proses şartlarında yapılan deneyler ile Langmuir İzoterm Modeli, Freundlich İzoterm Modeli, Temkin İzoterm Modeli ve Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli incelenmiştir. Freundlich İzoterm Modeli sonucunda elde edilen n değeri 1'den büyük olduğu için ve Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli sonucunda elde edilen E değeri 8 kJ/mol'den düşük olduğu için adsorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır.
- Yapılan deneyler sonucunda, en yüksek regresyon katsayısı (R^2) ve en düşük standart sapma (σ) değerine sahip olduğu için en uyumlu izoterm modelinin Freundlich İzoterm Modeli olduğu sonucuna varılmıştır.
- Optimum proses şartlarında yapılan deneyler ile Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli, Elovich Kinetik Modeli, Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli ve Boyd Plot Kinetik Modeli incelenmiştir. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modelinin incelenmesi sonucunda adsorpsiyonun çok aşamalı bir adsorpsiyon olduğu ve partikül içi difüzyonun yanı sıra film difüzyonunun da var olduğu sonucuna varılmıştır. Boyd Plot Kinetik Modeli incelenmesi sonucunda ise adsorpsiyon hızını kontrol eden adımın Partikül İçi Difüzyon olduğu tespit edilmiştir.
- Yapılan deneyler sonucunda, en yüksek regresyon katsayısı (R^2), en düşük standart sapma (σ) değerine sahip olduğu için ve kolay uygulanabilirliği açısından en uyumlu kinetik modelinin Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli olduğu sonucuna varılmıştır.
- Maddelerin karıştırılmasını veya çözünmesini içeren bazı işlemler endotermik ve kendiliğinden gerçekleşebilen işlemlerdir. Yapılan termodinamik incelemeler sonucunda, adsorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir işlem olduğu sonucuna varılmıştır.
- Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonucunda, palmiye yaprağının Remazol Ultra Kırmızı RGB adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

- Palmiye lifleri ile yapılan deneylerden elde edilen veriler, palmiye yaprakları ile yapılan deneylerden elde edilen veriler ile kıyaslandığında; liflerin adsorban olarak yeteri kadar iyi giderim sağlamadıkları sonucuna varılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda; palmiye yaprağının 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 Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasını sulu çözeltilerden gidermede yüksek performansa sahip olduğu tespit edilmiştir. Palmiye liflerinin ise Remazol Ultra Kırmızı RGB boyasının sulu çözeltilerden gideriminde yeteri kadar iyi bir adsorban olmadığı sonucuna varılmıştır.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda;

- Palmiye yaprağının boya gideriminde adsorban olarak kullanılmasında partikül boyutunun, karıştırma hızının ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi,
- Diğer asidik ve bazik boyaların gideriminde palmiye yaprağının ve liflerinin kullanılması incelenebilir.

KAYNAKÇA

[1] S. 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] C. Osagie, A. Othmani, S. Ghosh, A. Malloum, Z. Kashitarash Esfahani, S. Ahmadi, “Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review,” Journal of Materials Research and Technology, vol. 14. Elsevier Editora Ltda, pp. 2195–2218, Sep. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jmrt.2021.07.085.

[3] G. V. Koulini, A. R. Laiju, S. T. Ramesh, R. Gandhimathi, P. V. Nidheesh, “Effective degradation of azo dye from textile wastewater by electro-peroxone process,” Chemosphere, p. 133152, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133152.

[4] I. Ćurić, D. Dolar, K. Karadakić, “Textile wastewater reusability in knitted fabric washing process using UF membrane technology,” Journal of Cleaner Production, vol. 299, May 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126899.

[5] M. Paredes-Laverde, M. Salamanca, J. D. Diaz-Corrales, E. Flórez, J. Silva-Agredo, R. A. Torres-Palma, “Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl2activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study,” Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 9, no. 4, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105685.

[6] V. Javanbakht, Z. Rafiee, “Fibrous polyester sponge modified with carboxymethyl cellulose and Zeolitic imidazolate frameworks for methylene blue dye removal in batch and continuous adsorption processes,” Journal of

Molecular Structure, vol. 1249, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.131552.

[7] S. Wang, W. Chen, C. Zhang, H. Pan, “Efficient and selective adsorption of cationic dyes with regenerated cellulose,” Chemical Physics Letters, vol. 784, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.cplett.2021.139104.

[8] X. Qi, X. Tong, W. Pan, Q. Zeng, S. You, J. Shen, “Recent advances in polysaccharide-based adsorbents for wastewater treatment,” Journal of Cleaner Production, vol. 315. Elsevier Ltd, Sep. 15, 2021. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128221.

[9] T. Patra, A. Mohanty, L. Singh, S. Muduli, P. K. Parhi, T. R. Sahoo, “Effect of calcination temperature on morphology and phase transformation of MnO2 nanoparticles: A step towards green synthesis for reactive dye adsorption,” Chemosphere, vol. 288, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132472.

[10] 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.

[11] D. Becker, “Principles of Color Science,” in Color Trends and Selection for Product Design, Elsevier, 2016, pp. 171–177. doi: 10.1016/b978-0-323-39395-9.00036-0.

[12] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M. S. Gürses, “Dyes and Pigments: Their Structure and Properties,” 2016, pp. 13–29. doi: 10.1007/978-3-319-33892-7_2.

[13] L. Hu et al., “Adsorption behavior of dyes from an aqueous solution onto composite magnetic lignin adsorbent,” Chemosphere, vol. 246, May 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125757.

[14] R. E. Kirk, D. F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 19.

[15] A. Abel, “The history of dyes and pigments,” in Colour Design, Elsevier, 2012, pp. 557–587. doi: 10.1016/b978-0-08-101270-3.00024-2.

[16] Meerut College, http://www.meerutcollege.org/mcm_admin/upload/1586585321.pdf.

[17] R. E. Kirk, D. F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 8.

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

[19] Har Bhajan Singh, A. B. Kumar, Handbook of natural dyes and pigments, Woodhead Publishing India PVT LTD, 2014.

[20] E. P. Akçakoca Kumbasar, Natural dyes, Intech Open, 2011.

[21] S. Saxena and A. S. M. Raja, “Natural Dyes: Sources, Chemistry, Application and Sustainability Issues,” 2014, pp. 37–80. doi: 10.1007/978-981-287-065-0_2.

[22] “SpringerBriefs in Molecular Science Green Chemistry for Sustainability,” http://www.springer.com/series/10045

[23] G. R. Chatwal, Synthetic dyes, Himalaya Pub. House, 2009.

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

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

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

[27] N. Sekar, “Acid dyes,” Woodhead Publishing Limited, 2011.

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

[29] J. Kiernan, “Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes,” Biotechnic & Histochemistry, vol. 76, no. 5–6, pp. 261–278, Jan. 2001, doi: 10.1080/bih.76.5-6.261.278.

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

[31] S. M. Shang, “Process control in dyeing of textiles,” in Process Control in Textile Manufacturing, Elsevier Ltd., 2012, pp. 300–338. doi: 10.1533/9780857095633.3.300.

[32] 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.

[33] 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.

[34] J. M. Rosa, V. S. G. Garcia, N. F. Boiani, C. G. Melo, M. C. C. Pereira, S. I. Borrely, “Toxicity and environmental impacts approached in the dyeing of polyamide, polyester and cotton knits,” Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 7, no. 2, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.102973.

[35] J. M. Rosa, E. B. Tambourgi, R. M. Vanalle, F. M. Carbajal Gamarra, J. C. Curvelo Santana, M. C. Araújo, “Application of continuous H2O2/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents,” Journal of Cleaner Production, vol. 246, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119012.

[36] 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.

[37] N. Kaur, “Different treatment techniques of dairy wastewater,” Groundwater for Sustainable Development, vol. 14. Elsevier B.V., Aug. 01, 2021. doi: 10.1016/j.gsd.2021.100640.

[38] S. A. R. Khan, P. Ponce, Z. Yu, H. Golpîra, M. Mathew, “Environmental technology and wastewater treatment: Strategies to achieve environmental sustainability,” Chemosphere, vol. 286, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131532.

[39] M. I. Pariente, Y. Segura, R. Molina, F. Martínez, “Wastewater treatment as a process and a resource,” in Wastewater Treatment Residues as Resources for Biorefinery Products and Biofuels, Elsevier, 2019, pp. 19–45. doi: 10.1016/B978-0-12-816204-0.00002-3.

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

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

[42] N. F. Gray, Biology of wastewater treatment, Imperial College Press, 2004.

[43] H. Kaur, G. Hippargi, G. R. Pophali, A. K. Bansiwal, “Treatment methods for removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater,” in Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants, Elsevier, 2019, pp. 129–150. doi: 10.1016/B978-0-12-816189-0.00006-8.

[44] 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, Aug. 01, 2018. doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.

[45] D. Hendricks, Fundamentals of Water Treatment Unit Processes (Physical, Chemical, and Biological), 2011.

[46] N. Syahirah Kamarudin, R. Jusoh, H. Dina Setiabudi, N. Fateha Sukor, J. Haslinda Shariffuddin, “Potential nanomaterials application in wastewater treatment: Physical, chemical and biological approaches,” in Materials Today: Proceedings, 2019, vol. 42, pp. 107–114. doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.221.

[47] I. A. Saleh, N. Zouari, M. A. Al-Ghouti, “Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches,” Environmental Technology and Innovation, vol. 19. Elsevier B.V., Aug. 01, 2020. doi: 10.1016/j.eti.2020.101026.

[48] S. D. Faust, O. M. Aly, Adsorption processes for water treatment, Butterworth, 1987.

[49] A. Saravanan et al., “Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development,” Chemosphere, vol. 280, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130595.

[50] Z. Xu, Q. Zhang, X. Li, X. Huang, “A critical review on chemical analysis of heavy metal complexes in water/wastewater and the mechanism of treatment methods,” Chemical Engineering Journal, vol. 429. Elsevier B.V., Feb. 01, 2022. doi: 10.1016/j.cej.2021.131688.

[51] 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, Aug. 01, 2018. doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.

[52] 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.

[53] A. Mhemeed, “A General Overview on the Adsorption,” 2018, www.tnsroindia.org.in.

[54] H. I. Albroomi, M. Abouelfotoh Elsayed, A. Baraka, M. K. Abdelmaged, “Factors affecting the removal of a basic and an azo dye from artificial solutions by adsorption using activated carbon,” 2015.

[55] 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.

[56] D. Kurniawati, Bahrizal, T. K. Sari, F. Adella, S. Sy, “Effect of Contact Time Adsorption of Rhodamine B, Methyl Orange and Methylene Blue Colours on Langsat Shell with Batch Methods,” in Journal of Physics: Conference Series, Feb. 2021, vol. 1788, no. 1. doi: 10.1088/1742-6596/1788/1/012008.

[57] H. R. Mahmoud, S. M. Ibrahim, S. A. El-Molla, “Textile dye removal from aqueous solutions using cheap MgO nanomaterials: Adsorption kinetics, isotherm studies and thermodynamics,” Advanced Powder Technology, vol. 27, no. 1, pp. 223–231, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.apt.2015.12.006.

[58] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M. S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju, “Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts,” Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 2, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 398–414, 2014. doi: 10.1016/j.jece.2014.01.014.

[59] M. A. Al-Ghouti, D. A. Da’ana, “Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review,” Journal of Hazardous Materials, vol. 393. Elsevier B.V., Jul. 05, 2020. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.

[60] M. Mozaffari Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari, M. Sillanpää, “Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010−2020),” Science of The Total Environment, p. 151334, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151334.

[61] X. Guo, J. Wang, “Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm,” Journal of Molecular Liquids, vol. 296, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111850.

[62] J. S. Piccin, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto, “Adsorption isotherms and thermochemical data of fd&c red n° 40 binding by chitosan,” vol. 28, no. 02, pp. 295–304, www.abeq.org.br/bjche

[63] A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, M. H. Kunita, T. L. Silva, V. C. Almeida, “Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models,” Chemical Engineering Journal, vol. 168, no. 2, pp. 722–730, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.01.067.

[64] O. Lacin, F. Demir, B. Bastaban, “Determined of Equilibrium Adsorption Isotherm Model Pertechnetate Oxoanion Onto Activated Carbon,” Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, vol. 4, no. 1, pp. 37–46, Jun. 2019, doi: 10.33484/sinopfbd.486647.

[65] J. Liu, X. Wang, “Novel silica-based hybrid adsorbents: Lead (II) adsorption isotherms,” The Scientific World Journal, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/897159.

[66] R. el Haouti et al., “Cationic dyes adsorption by Na-Montmorillonite Nano Clay: Experimental study combined with a theoretical investigation using DFT-based descriptors and molecular dynamics simulations,” Journal of Molecular Liquids, vol. 290, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111139.

[67] B. Işık, V. Uğraşkan, “Adsorption of methylene blue on sodium alginate–flax seed ash beads: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies,” International Journal of Biological Macromolecules, vol. 167, pp. 1156–1167, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.11.070.

[68] H. A. Alalwan et al., “Adsorption of methyl green stain from aqueous solutions using non-conventional adsorbent media: Isothermal kinetic and

thermodynamic studies," Bioresource Technology Reports, vol. 14, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.biteb.2021.100680.

[69] J. Wang, X. Guo, "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods," Journal of Hazardous Materials, vol. 390. Elsevier B.V., May 15, 2020. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.

[70] R. M. C. Viegas, M. Campinas, H. Costa, M. J. Rosa, "How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes," Adsorption, vol. 20, no. 5–6, pp. 737–746, 2014, doi: 10.1007/s10450-014-9617-9.

[71] Z. Zhao, W. Sun, M. B. Ray, "Adsorption isotherms and kinetics for the removal of algal organic matter by granular activated carbon," Science of The Total Environment, p. 150885, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150885.

[72] N. Ertugay, E. Malkoc, "Introduction Adsorption Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies for Methylene Blue from Aqueous Solution by Needles of Pinus Sylvestris L," 2014.

[73] S. Karimifard, M. R. Alavi Moghaddam, "Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review," Science of the Total Environment, vol. 640–641. Elsevier B.V., pp. 772–797, Nov. 01, 2018. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.355.

[74] V. N. Gaitonde, M. Manjaiah, S. Maradi, S. R. Karnik, P. M. Petkar, J. P. Davim, "Multiresponse optimization in wire electric discharge machining (WEDM) of HCHCr steel by integrating response surface methodology (RSM) with differential evolution (DE)," in Computational Methods and Production Engineering: Research and Development, Elsevier Inc., 2017, pp. 199–221. doi: 10.1016/B978-0-85709-481-0.00007-0.

[75] 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.

[76] E. Bazrafshan, T. J. Al-Musawi, M. F. Silva, A. H. Panahi, M. Havangi, F. K. Mostafapur, “Photocatalytic degradation of catechol using ZnO nanoparticles as catalyst: Optimizing the experimental parameters using the Box-Behnken statistical methodology and kinetic studies,” Microchemical Journal, vol. 147, pp. 643–653, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.03.078.

[77] B. Ngozi, G. Aliemeke, M. H. Oladeinde, “Box-Behnken Design Optimization of Sand Casting Process Parameters,” 2020.

[78] S. L. C. Ferreira et al., “Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods,” Analytica Chimica Acta, vol. 597, no. 2. pp. 179–186, Aug. 10, 2007. doi: 10.1016/j.aca.2007.07.011.

[79] 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, vol. 12, no. 2, pp. 164–172, Feb. 2014, doi: 10.2478/s11532-013-0360-y.

[80] K. Molugaram, G. S. Rao, “ANOVA (Analysis of Variance),” in Statistical Techniques for Transportation Engineering, Elsevier, 2017, pp. 451–462. doi: 10.1016/b978-0-12-811555-8.00011-8.

[81] C. E. de Araújo Padilha, C. da Costa Nogueira, D. F. de Santana Souza, J. A. de Oliveira, E. S. dos Santos, “Organosolv lignin/Fe3O4 nanoparticles applied as a β-glucosidase immobilization support and adsorbent for textile dye removal,” Industrial Crops and Products, vol. 146, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112167.

[82] J. A. S. Costa, C. M. Paranhos, “Evaluation of rice husk ash in adsorption of Remazol Red dye from aqueous media,” SN Applied Sciences, vol. 1, no. 5, May 2019, doi: 10.1007/s42452-019-0436-1.

[83] C. A. Demarchi et al., “Adsorption of the dye Remazol Red 198 (RR198) by O-carboxymethylchitosan-N-lauryl/γ-Fe2O3 magnetic nanoparticles,” Arabian

Journal of Chemistry, vol. 12, no. 8, pp. 3444–3453, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.08.028.

[84] M. S. Monteiro, R. F. de Farias, J. A. P. Chaves, S. A. Santana, H. A. S. Silva, C. W. B. Bezerra, “Wood (Bagassa guianensis Aubl) and green coconut mesocarp (cocos nucifera) residues as textile dye removers (Remazol Red and Remazol Brilliant Violet),” Journal of Environmental Management, vol. 204, pp. 23–30, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.08.033.

[85] N. J. Ara, M. A. Hasan, M. A. Rahman, M. A. Salam, A. Salam, A. S. Alam, “Removal of Remazol Red from Textile Waste Water Using Treated Sawdust - An Effective Way of Effluent Treatment,” Bangladesh Pharmaceutical Journal, vol. 16, no. 1, pp. 93–98, Apr. 2013, doi: 10.3329/bpj.v16i1.14501.

[86] S. Nopkhuntod, S. Dararat, J. Yimrattanabovorn, “Removal of reactive dyes from wastewater by shale,” http://www.sjst.psu.ac.th

[87] M. F. Elkady, A. M. Ibrahim, M. M. A. El-Latif, “Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads,” Desalination, vol. 278, no. 1–3, pp. 412–423, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.05.063.

[88] D. D. Asouhidou, K. S. Triantafyllidis, N. K. Lazaridis, K. A. Matis, “Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES- and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas,” Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 346, no. 1–3, pp. 83–90, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.05.029.

[89] N. Dizge, C. Aydiner, E. Demirbas, M. Kobya, S. Kara, “Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies,” Journal of Hazardous Materials, vol. 150, no. 3, pp. 737–746, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.027.

[90] S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P. R. Varadarajan, C. v. Subburaam, “Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase

onto activated carbon prepared from agricultural waste," Bioresource Technology, vol. 97, no. 14, pp. 1618–1625, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.08.001.

[91] G. Buema, L. M. Trifas, M. Harja, "Removal of toxic copper ion from aqueous media by adsorption on fly ash-derived zeolites: Kinetic and equilibrium studies," Polymers, vol. 13, no. 20, Oct. 2021, doi: 10.3390/polym13203468.

[92] B. An, "Cu(II) and As(V) adsorption kinetic characteristic of the multifunctional amino groups in chitosan," Processes, vol. 8, no. 9, Sep. 2020, doi: 10.3390/PR8091194.

[93] A. Lesbani, P. M. S. B. N. Siregar, N. R. Palapa, T. Taher, F. Riyanti, "Adsorptive removal methylene-blue using zn/al ldh modified rice husk biochar," Polish Journal of Environmental Studies, vol. 30, no. 4, pp. 3117–3124, 2021, doi: 10.15244/pjoes/130971.

[94] R. Lafi, I. Montasser, A. Hafiane, "Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration," Adsorption Science and Technology, vol. 37, no. 1–2, pp. 160–181, Mar. 2019, doi: 10.1177/0263617418819227.

A

ZAMANA KARŞILIK ELDE EDİLEN REMAZOL ULTRA KIRMIZI RGB YÜZDE GİDERİM DEĞERLERİ

Tablo A.1 Deney no 1'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 45 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	41.43
4	48.37
6	52.82
10	58.24
15	65.29
20	70.82
25	74.94
30	77.22
45	84.38
60	92.29

Tablo A.2 Deney no 2'ye ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 2, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	32.36
4	49.13
6	60.00
10	70.43
15	78.28
20	85.05
25	87.96
30	88.71
45	89.35
60	93.22

Tablo A.3 Deney no 3'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 4, AD = 0.5 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	4.79
4	6.63
6	7.86
10	10.61
15	13.77
20	14.39
25	17.14
30	21.94
45	24.49
60	25.61

Tablo A.4 Deney no 4'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	14.33
4	23.81
6	32.72
10	43.17
15	56.73
20	63.02
25	67.09
30	71.54
45	76.96
60	81.80

Tablo A.5 Deney no 5'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	21.37
4	38.41
6	48.68
10	56.40
15	59.05
20	65.29
25	71.22
30	73.12
45	75.87
60	79.25

Tablo A.6 Deney no 6'ya ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 4, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	14.78
4	27.51
6	28.44
10	36.24
15	42.81
20	47.43
25	52.15
30	55.03
45	62.63
60	68.48

Tablo A.7 Deney no 7'ye ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	13.15
4	32.06
6	40.33
10	55.11
15	59.67
20	63.15
25	65.43
30	67.93
45	75.76
60	81.41

Tablo A.8 Deney no 8'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	22.28
4	39.02
6	48.69
10	55.33
15	61.74
20	65.54
25	72.17
30	73.80
45	75.76
60	81.30

Tablo A.9 Deney no 9'a ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 45 °C, pH = 2, AD = 1.25 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	20.72
4	34.83
6	45.58
10	57.45
15	62.49
20	71.78
25	77.38
30	80.29
45	85.44
60	88.57

Tablo A.10 Deney no 10'a ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 45 °C, pH = 4, AD = 1.25 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	9.66
4	17.41
6	23.67
10	27.71
15	34.08
20	42.57
25	42.89
30	43.84
45	48.41
60	56.05

Tablo A.11 Deney no 11'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 25 °C, pH = 4, AD = 1.25 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	8.51
4	17.86
6	22.27
10	28.15
15	30.57
20	32.98
25	36.76
30	40.02
45	44.85
60	48.94

Tablo A.12 Deney no 12'ye ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 0.5 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	15.84
4	24.29
6	28.42
10	31.67
15	32.97
20	34.38
25	35.03
30	38.18
45	41.32
60	44.36

Tablo A.13 Deney no 13'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 45 °C, pH = 3, AD = 0.5 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	6.61
4	16.79
6	17.33
10	23.51
15	27.41
20	32.07
25	34.34
30	37.70
45	44.64
60	53.08

Tablo A.14 Deney no 14'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 25 °C, pH = 3, AD = 2.0 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	35.11
4	45.28
6	52.72
10	61.53
15	67.50
20	71.70
25	77.57
30	81.03
45	87.00
60	90.77

Tablo A.15 Deney no 15'e ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 2, AD = 0.5 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	3.65
4	12.17
6	19.03
10	25.00
15	29.09
20	34.62
25	38.49
30	42.70
45	49.34
60	53.09

Tablo A.16 Deney no 16'ya ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 35 °C, pH = 3, AD = 1.25 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	17.93
4	31.85
6	41.52
10	50.65
15	59.78
20	66.30
25	70.76
30	73.48
45	76.30
60	82.01

Tablo A.17 Deney no 17'ye ait remazol ultra kırmızı RGB % giderim değerleri (T = 25 °C, pH = 2, AD = 1.25 g/200 mL)

t (dakika)	Remazol Ultra Kırmızı RGB Giderimi (%)
0	0.00
2	17.18
4	33.48
6	40.86
10	49.12
15	61.89
20	67.62
25	72.14
30	75.11
45	81.28
60	86.12

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. **Sevimli S., Yılmaz Çetiner P., Yılmaz E., Özbek B.,** "Kinetic and Equilibrium Studies on the Adsorption of Remazol Ultra Red RGB Dye from Aqueous Solutions using Palm Leaves", International Conference on Chemical and Biochemical Engineering, San Diego, Amerika Birleşik Devletleri, pp.37, 20-21 Ağustos 2021.
2. **Sevimli S., Yılmaz Çetiner P., Yılmaz E., Özbek B.,** "Optimization Study on the Adsorption of Remazol Ultra Red RGB Dye from Aqueous Solutions using Palm Leaves as Natural Bioadsorbent", International Conference on Chemical and Biochemical Engineering, San Diego, Amerika Birleşik Devletleri, pp.36, 20-21 Ağustos 2021.