T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REAKTİF MAVİ 19 BOYAR MADDESİNİN ÇEVRE DOSTU MISIR KOÇANI VE MUZ KABUĞU KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

PEKNUR ŞANSLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ELÇİN DEMİRHAN YILMAZ

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REAKTİF MAVİ 19 BOYAR MADDESİNİN ÇEVRE DOSTU MISIR KOÇANI VE MUZ KABUĞU KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

Peknur ŞANSLI tarafından hazırlanan tez çalışması 20.11.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesinin Çevre Dostu Mısır Koçanı ve Muz Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderilmesi konulu yüksek lisans tez çalışmam boyunca her türlü görüş ve önerileri ile çalışmamı destekleyen, her zaman yardımcı olup beni aydınlatan ve farklı bakış açıları kazandıran tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ'a tüm katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında karşılaştığım tüm zorluklarda yanımda olan, her türlü maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Tüm eğitim öğretim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, her koşulda enerjimi yükselten ve yardımda bulunan çok değerli arkadaşlarıma, yüksek lisans tezim boyunca manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli arkadaşım Ali Utku SERDAR'a sevgilerimi sunarım.

Kasım, 2017

Peknur ŞANSLI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ....viii

KISALTMA LİSTESİ....ix

ŞEKİL LİSTESİ.... x

ÇİZELGE LİSTESİ....xii

ABSTRACT....xv

BÖLÜM 1

GİRİŞ.... 1

1.1 Literatür Özeti.... 1
1.2 Tezin Amacı.... 2
1.3 Orijinal Katkı.... 2

BÖLÜM 2

BOYAR MADDELER.... 4

2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.... 5
2.1.1 Asit Boyar Maddeler.... 7
2.1.2 Bazik Boyar Maddeler.... 7
2.1.3 Direkt Boyar Maddeler.... 8
2.1.4 Dispers Boyar Maddeler.... 8
2.1.5 Reaktif Boyar Maddeler.... 8
2.1.5.1 Reaktif Mavi 19.... 10
2.1.6 Sülfür Boyar Maddeler.... 11
2.1.7 Vat (Küpe) Boyar Maddeler.... 11
2.1.8 Azo Boyar Maddeler.... 11
2.1.9 Mordan Boyar Maddeler.... 12
2.1.10 İnkişaf Boyar Maddeler.... 12
2.1.11 Metal Kompleks Boyar Maddeler.... 12
2.1.12 Pigment Boyar Maddeler.... 12

BÖLÜM 3

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ VE TEKSTİL ATIKSULARI.... 14

3.1 Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı.... 14

3.2 Tekstil Endüstrisinde Boyama (Renklendirme) 16
3.2.1 Kesikli Boyama 17
3.2.2 Yarı Sürekli Boyama 17
3.2.3 Sürekli Boyama 17
3.3 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddelerin Çevresel Etkileri 17
3.4 Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri 17
3.4.1 Kimyasal Yöntemler 18
3.4.1.1. Oksidasyon 18
3.4.1.2 Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi 20
3.4.1.3 Cucurbituril ile Arıtım 20
3.4.2 Fiziksel Yöntemler 20
3.4.2.1 Membran Filtrasyon 20
3.4.2.2 İyon Değişimi 21
3.4.2.3 Adsorpsiyon 21
3.4.3 Biyolojik Yöntemler 22
3.4.3.1 Aerobik Yöntemler 22
3.4.3.2 Anaerobik Yöntemler 22
3.4.3.3 Biyosorpsiyon 23
BÖLÜM 4
ADSORPSİYON 24
4.1 Adsorban Malzemeler 25
4.1.1 Aktif Karbon 25
4.1.2 Doğal Killer 26
4.1.3 Silika Materyaller 27
4.1.4 Zeolitler 27
4.1.5 Tarımsal Atıklar ve Yan Ürünler 27
4.1.5.1 Mısır Koçanı 28
4.1.5.2 Muz Kabuğu 29
4.2 Adsorpsiyon Yöntemleri 29
4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon 30
4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon 30
4.2.3 Biyolojik Adsorpsiyon 30
4.2.4 Elektrostatik Adsorpsiyon 31
4.3 Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler 31
4.3.1 Çözelti pH'ı 31
4.3.2 Başlangıç Boya Konsantrasyonu 31
4.3.3 Sıcaklık 31
4.3.4 Temas Süresi 32
4.3.5 Adsorban Miktarı ve Karakterizasyonu 32
4.4 Adsorpsiyon Kapasitesi 32
4.5 Adsorpsiyon İzotermleri 33
4.5.1 Langmuir İzotermi 33
4.5.2 Freundlich İzotermi 35
4.5.3 Temkin İzotermi 36
4.6 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri 36
4.6.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model Denklemi 37

4.6.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model Denklemi 37
4.6.3 Elovich Kinetik Denklemi 37
4.6.4 Partikül içi Difüzyonu Kinetik Modeli 38
4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği 39
BÖLÜM 5
DENEYSEL TASARIM 40
5.1 Optimizasyon Nedir? 40
5.2 Deneysel Tasarım Nedir? 41
5.3 Deneysel Tasarım Yöntemleri 42
5.3.1 Klasik Deneysel Tasarım 42
5.3.2 İstatiksel Yöntem ile Deney Tasarımı 42
5.3.2.1 Varyans Analizi 42
5.3.2.2 Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) 42
5.3.2.3 Box Behnken Deneysel Tasarım (BBDT) 43
BÖLÜM 6
LİTERATÜR TARAMASI 45
BÖLÜM 7
DENEYSEL ÇALIŞMA 52
7.1 Kullanılan Malzemeler 52
7.1.1 Reaktif Mavi 19 (RM 19) 52
7.1.2 Kullanılan Adsorbanlar 53
7.1.2.1 Mısır Koçanı 53
7.1.2.2 Muz Kabukları 54
7.2 Kullanılan Cihazlar 54
7.2.1 Etüv 54
7.2.2 Terazi 55
7.2.3 pH Metre 55
7.2.4 Orbital Çalkalayıcı 56
7.2.5 Mikro Santrifüj 57
7.2.6 UV Spektrofotometre 57
7.3 Deneysel Çalışmaların Planlanması 58
7.4 Deney Düzeneği ve Deneylerin Yapılışı 60
7.5 Kalibrasyon Eğrisi 60
7.6 Yapılan Hesaplamalar 61
7.6.1 Adsorpsiyon İzotermleri için Yapılan Hesaplamalar 62
7.6.2 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri için Yapılan Hesaplamalar 63
BÖLÜM 8
ARAŞTIRMA BULGULARININ İNCELENMESİ 64
8.1 Box-Behnken Deneysel Tasarımın Uygulanması 64
8.1.1 Box- Behnken Deneysel Tasarım'ında Mısır Koçanına ait Sonuçlar 65
8.1.1.1 Box- Behnken Deneysel Tasarım'ında Mısır Koçanına ait Deneysel Veriler 65

8.1.1.2 Box- Behnken Deneysel Tasarım'ında Mısır Koçanına ait Model Denklemin Geliştirilmesi 67
8.1.1.3 Box Behnken Deneysel Tasarım'ında Mısır Koçanına ait 3-D Cevap Yüzey Grafikleri 70
8.1.2 Box- Behnken Deneysel Tasarım'ında Muz Kabuğuna ait Sonuçlar 73
8.1.2.1 Box- Behnken Deneysel Tasarım'ında Muz Kabuğuna ait Deneysel Veriler……. 73
8.1.2.2 Box Behnken Deneysel Tasarım'ında Muz Kabuğuna ait Model Denklemin Geliştirilmesi 75
8.1.2.3 Box Behnken Deneysel Tasarım'ında Muz Kabuğuna ait 3-D Cevap Yüzey Grafiği 78
8.2 Mısır Koçanına ait Adsorpsiyon İzotermleri ve Kinetikleri 80
8.2.1 Mısır Koçanı'na Ait Adsorpsiyon İzotermleri 80
8.2.2 Mısır Koçanı'na Ait Adsorpsiyon Kinetikleri 83
8.3 Muz Kabuğuna Ait Adsorpsiyon İzotermleri ve Kinetikleri 86
8.3.1 Muz Kabuğuna Ait Adsorpsiyon İzotermleri 86
8.3.2 Muz Kabuğu'na Ait Adsorpsiyon Kinetikleri 89
BÖLÜM 9
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 93
KAYNAKLAR 96
ÖZGEÇMİŞ 102

SİMGE LİSTESİ

σ	Standart sapma
β	Tempkin sabiti (J/mol)
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH	Entalpi Değişimi
ΔS	Entropi değişimi
A	Bağımsız sıcaklık faktörü (g/mgdak)
A_T	Elovich model kinetik sabiti
b	Langmuir denge sabiti (1/mg)
C_0	Adsorbat başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L)
E_a	Aktivasyon enerjisi (KJ/mol)
k	Adsorsorpsiyon hız sabiti
k_1	Yalancı birinci dereceden kinetik model hız sabiti (dak^{-1})
k_2	Yalancı ikinci dereceden kinetik model hız sabiti (g/mgdak)
K_f	Freundlich denge sabiti
k_{id}	Partikül içi difüzyonu kinetik model hız sabiti ($mg/gdak^{1/2}$)
n	Freundlich yoğunluk parametresi
nm	Uzunluk Ölçü Birimi, Nanometre
ppm	Çözelti derişim birimi (mg/L)
q_e	Adsorban birim kütlesinin denge zamanındaki birim kütleri (mg/g)
q_t	Adsorban birim kütlesinin t zamanındaki birim kütleri (mg/g)
R	Gaz sabiti (8.314 J/molK)
R^2	Korelasyon sayısı
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü
T	Sıcaklık (K^o)
t	Zaman birimi (dak)
V	Çözelti hacmi (L)
W	Adsorban kütlesi (g)
x_i	Bağımsız değişkenin boyutsuz değeri
X_i	Bağımsız değişkenin gerçek değeri
x_o	Bağımsız değişkenin merkez noktasındaki değeri

KISALTMA LİSTESİ

ANOVA	Analysis of Variance
ASTM	American Society for Testing and Materials
BBDT	Box Behnken Deneysel Tasarımı
BET	Branauer –Emmett – Teller İzotermi
BM	Boyar Madde Kısmı
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GAC	Granül Aktif Karbon
MKD	Merkez Kompozit Dizaynı
PBDT	Plackett Burman Deneysel Tasarım
RK 195	Reaktif Kırmızı 195 (RK 195)
RM 19	Reaktif Mavi 19
RS 145	Reaktif Sarı 145
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Dünya genelinde üretilen boyaların kullanım alanları....4
Şekil 2.2 Asit sarı 36 7
Şekil 2.3 Bazik turuncu 1 7
Şekil 2.4 Direkt kırmızı 28.... 8
Şekil 2.5 Reaktif boyar madde yapısının gruplandırılması 9
Şekil 2.6 Reaktif sarı 9
Şekil 2.7 RM 19'un reaktif ve hidrolize formu arasındaki ilişki 10
Şekil 2.8 Benzen azo-2-naftol.... 11
Şekil 3.1 Tekstil üretim prosesi 15
Şekil 3.2 Membran çeşitleri 21
Şekil 4.1 Mısır koçanı 28
Şekil 4.2 Muz kabuğu 29
Şekil 7.1 RM 19'un 2-D yapısı.... 53
Şekil 7.2 Öğütülmüş mısır koçanı ve muz kabukları.... 54
Şekil 7.3 Memmert UM 400 marka etüv 55
Şekil 7.4 SCALTEC SBA 41 marka terazi.... 55
Şekil 7.5 WTW–pH 340 marka pH metre 56
Şekil 7.6 IKA KS 4000 IC markalı orbital çalkalayıcı 56
Şekil 7.7 HETTICH marka mikro santrifüj cihazı 57
Şekil 7.8 SHIMADZU marka UV-150-02 çift ışınlı cihazı 58
Şekil 7.9 Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin kalibrasyon eğrisi 61
Şekil 8.1 Mısır koçanına ait deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması 69
Şekil 8.2 Mısır koçanına ait başlangıç boya konsantrasyonu ve başlangıç Ph'ı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği 71
Şekil 8.3 Mısır koçanına ait adsorban miktarı ve başlangıç Ph'ı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği.... 72
Şekil 8.4 Mısır koçanına ait başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorban miktarı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği 73
Şekil 8.5 Muz kabuğuna ait deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması.... 77
Şekil 8.6 Muz kabuğuna ait başlangıç boya konsantrasyonu ve başlangıç Ph'ı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği 78

Şekil 8.7 Muz kabuğuna ait adsorban miktarı ve başlangıç Ph'ı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği 79
Şekil 8.8 Muz kabuğuna ait başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorban miktarı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği 80
Şekil 8.9 Mısır koçanına ait Langmuir izoterm modeli 81
Şekil 8.10 Mısır koçanına ait Freundlich izoterm modeli 82
Şekil 8.11 Mısır koçanına ait Temkin izoterm modeli 82
Şekil 8.12 Mısır koçanına ait Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli 84
Şekil 8.13 Mısır koçanına ait Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli 85
Şekil 8.14 Mısır koçanına ait Elovich Kinetik Modeli 85
Şekil 8.15 Mısır koçanına ait Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Modeli 86
Şekil 8.16 Muz Kabuğuna ait Langmuir izoterm modeli 87
Şekil 8.17 Muz kabuğuna ait Freundlich izoterm modeli 88
Şekil 8.18 Muz kabuğuna ait Temkin izoterm modeli 88
Şekil 8.19 Muz kabuğuna ait Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli 90
Şekil 8.20 Muz kabuğuna ait Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli 91
Şekil 8.21 Muz kabuğuna ait Elovich Kinetik Modeli 91
Şekil 8.22 Muz kabuğuna ait Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Modeli 92

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Endüstride sık kullanılan boyar maddelerin sınıflandırılması……6
Çizelge 2.2 Spesifik boyar maddelerin sınıflandırılması……13
Çizelge 3.1 Boyama işleminde sıkça kullanılan kimyasallar…… 16
Çizelge 4.1 Boyutsuz ayırma faktörünün langmuir izotermine uygunluğu……35
Çizelge 5.1 Box Behnken deneysel tasarım modeli……44
Çizelge 7.1 Reaktif Mavi 19'un yapısal özellikleri……52
Çizelge 7.2 Deney parametreleri……59
Çizelge 7.3 Deneysel tasarım ile incelenen parametre değerleri ……59
Çizelge 7.4 Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin kalibrasyon verileri ……61
Çizelge 7.5 Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri……62
Çizelge 7.6 Adsorpsiyon Kinetik Model Denklemleri……63
Çizelge 8.1 Deneysel parametreler……65
Çizelge 8.2 Mısır koçanına ait Box Behnken deney parametreleri ve deneysel ve teorik giderim yüzdeler……66
Çizelge 8.3 Mısır koçanına ait ANOVA sonuçları……67
Çizelge 8.4 Mısır koçanına ait optimum koşullar ve deneysel ve teorik % giderim sonuçları……70
Çizelge 8.5 Muz kabuğuna ait Box Behnken deney parametreleri ve deneysel ve teorik giderim yüzdeleri……74
Çizelge 8.6 Muz kabuğuna ait ANOVA sonuçları……75
Çizelge8.7 Muz kabuğuna ait optimum koşullar ve deneysel ve teorik % giderim sonuçları……77
Çizelge 8.8 Mısır koçanına ait adsorpsiyon izoterm modelleri deney sabitleri……81
Çizelge 8.9 Mısır koçanına ait adsorpsiyon kinetik modelleri deney sabitleri ……84
Çizelge 8.10 Muz kabuğuna ait adsorpsiyon izoterm modelleri deney sabitleri……87
Çizelge 8.11 Mısır koçanına ait adsorpsiyon kinetik modelleri deney sabitleri……90

ÖZET

REAKTİF MAVİ 19 BOYAR MADDESİNİN ÇEVRE DOSTU MISIR KOÇANI VE MUZ KABUĞU KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

Peknur ŞANSLI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Su yaşam ve ekonomi için vazgeçilmez bir doğal kaynaktır. Gelişen endüstri, tarım ve diğer sektörler ile birlikte insanlar tarafından suyun içme suyu olarak tüketimi, hijyen alanında ve endüstri alanında kullanılması gerekli hale gelmiştir. Gün geçtikte su kirliliği gezegenimiz için en önemli sorunlardan biri haline gelmektedir. Bunun nedeni populasyonun artması ile birlikte çevre kirleticilerin çeşitliliğinin artması ve içme suyu kaynaklarının yetersizleşmesidir. Su kirletici kaynaklardan biri de tekstil, kağıt, plastik, lastik, deri, kozmetik, yiyecek ve ilaç gibi çeşitli ve geniş endüstri alanlarında kullanılan boyar maddelerdir. Boyar maddeler atıksuların boşaltılması çevresel ve toksik olarak çok büyük problemler yaratmaktadır. Boyar maddelerin atıksulardan gideriminde birçok yöntem bulunmaktadır fakat adsorpsiyon bu yöntemlerin arasında en uygun, en esnek, basit tasarımı ve kirleticilere karşı yoğun ve kolay bir giderim sağlamasından dolayı diğer yöntemlere göre üstün gelmektedir. Aktif karbon en çok kullanılan adsorbentler arasındadır fakat bu proses yüksek maliyete neden olmaktadır. Bu yüzden araştımalar boyar madde gideriminde geleneksel olmayan düşük maliyetli doğal ve tarımsal atık olan kaynaklara yönelimi arttırmıştır.

Bu çalışmada Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin sulu çözeltilerden gideriminde mısır koçanı ve muz kabuğu kullanılarak atıksu giderimindeki potansiyellerinin incelenmesi

amaçlanmıştır. pH, adsorban miktarı ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerle Box-Behnken Deneysel Tasarımı kullanılarak çalışılmış ve adsorpsiyon mekanizmaları belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda mısır koçanı ve muz kabuğunun endüstriyel boyar maddeler tarafından kirlenmiş ortamlarda temizleyici olarak doğa dostu birer biyosorbent olarak kullanılabilir sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Mısır Koçanı, Muz Kabuğu, Reaktif Mavi 19, Box-Behnken Deneysel Tasarım, Tarımsal Atıklar, Su Kirliliği

ABSTRACT

REMOVAL OF REACTİVE BLUE 19 FROM AQUEOUS SOLUTION USING ECO-FRIENDLY CORNCOB AND BANANA PEEL BY ADSORPTION METHOD

Peknur ŞANSLI

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Adviser: Asst. Prof. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Water is essential for life and economy. It is used for consumption, personal hygiene and it is required for the development of industry, farming and other sectors. Water pollution has become a major problem day by day because the scarcity of drinking water source, increasing population and the diversity of pollutant substances. One of the water pollutants are dyes which are extensively used in various industries, particularly in textile, paper, rubber, plastic, leather, cosmetics, food, and drug industries. Dye wastewater discharged from various industries creates certain hazards and environmental problems. Many methods are reported to remove dyes from effluents and adsorption has been found to be superior to other techniques in terms of initial cost, flexibility and simplicity of design, ease of operation and insensitivity to toxic pollutants. Activated carbon is the most commonly used adsorbent but that process has highly cost. Therefore, some investigations have been reported using non-conventional low-cost adsorbents including natural and waste materials from agriculture for dye removal.

In the present study, it was aimed to investigate the potential use of corncorb and banana peel for Reactive Blue 19 removal from aqueous solutions. The effect of several parameters such as pH, adsorbent dose and dye concentration was studied by

using Box Behnken Design and adsorption mechanisms were evaluated. In conclusion, the present study demonstrated that the corncob and banana peel as biosorbents could be employed as effective and eco-friendly alternatives for the cleanup of dye-polluted aqueous media.

Keywords: Adsorption, Corncob, Banana Peel, Reactive Blue 19, Agricultural Wastes, Water Pollution, Box Behnken Experimental Design

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünya yüzeyinin %70'ini kaplayan su, gezegenimizde var olan en önemli doğal kaynaktır. Kirli sular nehirler yardımıyla büyük su birikintilerine ulaşmakta ve insan sağlığı için büyük risk oluşturan kirliliğe neden olmaktadır [1].

Su kirliliği, son zamanlarda insanlık için büyük bir tehdit olmaya başladı. Gelişen endüstri ve tarımsal aktivitelerin artışı sonucu birçok toksik kirletici ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu yüzden kirlenmiş atıksular yeniden arıtılmalı ve tekrar karaya veya su reseptörlerine geri verilmelidir.

Boyar maddeler ve renk verici maddeler hemen hemen her endüstride ürünleri renklendirmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Endüstrideki boyasal atıklar boşaltılırken renk salmakta ve bu da çevre kirliliğine neden olmaktadır. Dünyada 10000 farklı boyar madde ve pigment, tekstil ve baskı sektöründe kullanılmaktadır. Düzgün bir arıtım olmadığında çevre için bu atıklar çok büyük problem yaratmaktadır. Toksikolojik, mutajenik ve kanserojenik gibi çeşitli etkiler ile insan sağlığına ayrıca denizde yaşayan balıklar ve organizmalara de zarar vermektedir. Boyar maddeler ışığa karşı tepkisiz yükseltgen ve aerobik parçalanmaya karşı dirençli maddeler oldukları için çözünmeleri çok zordur. Bu yüzden çevreye tekrar geri verilmeden önce çeşitli arıtım işlemlerinden geçmeleri gerekmektedir [2].

Boyar maddelerin atıksulardan gideriminde birçok yöntem bulunmaktadır fakat adsorpsiyon bu yöntemlerin arasında en uygun, en esnek, basit tasarımı ve kirleticilere

karşı yoğun ve kolay bir giderim sağlamasından dolayı diğer yöntemlere göre üstün gelmektedir [3].

Aktif karbonlar geniş pH aralığında kullanılmaları ve çeşitli maddeleri adsorplayabildikleri için arıtım da çok sık kullanılmaktadırlar. Fakat aktif karbonların maliyetleri çok yüksektir. Bu yüzden zamanla daha ekonomik adsorbentlerin kullanımı önem kazanmıştır. Tarımsal atıklar alışılagelmişin dışında ve düşük maliyetli maddelerdir. Bu yüzden bu maddelere ilgi son yıllarda artmıştır [2].

Fındık gövdesi, zeytin poması, çay yaprakları, mango kabuğu, pirinç kabuğu, kahve kabuğu, fıstık kabuğu ve yumurta kabuğu gibi birçok tarımsal atık maddeleri adsorbent olarak kullanılabilmektir. Litaratür incelendiğinde tarımsal atıkların boyar madde gideriminde kullanılmasına odaklandığı görülmüştür [4].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin sulu çözeltilerden gideriminde mısır koçanı ve muz kabuğu kullanılarak atıksu gideriminde potansiyellerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Farklı pH, adsorban miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerle Box- Behnken Deneysel Tasarımı kullanılarak deneyler yapılacaktır. Değişik deney koşullarında, farklı adsorbanlar ile boyar maddenin adsorpsiyon izotermleri ve kinetiği incelenerek, adsorpiyon için en uygun optimum koşullar belirlenecektir.

1.3 Orijinal Katkı

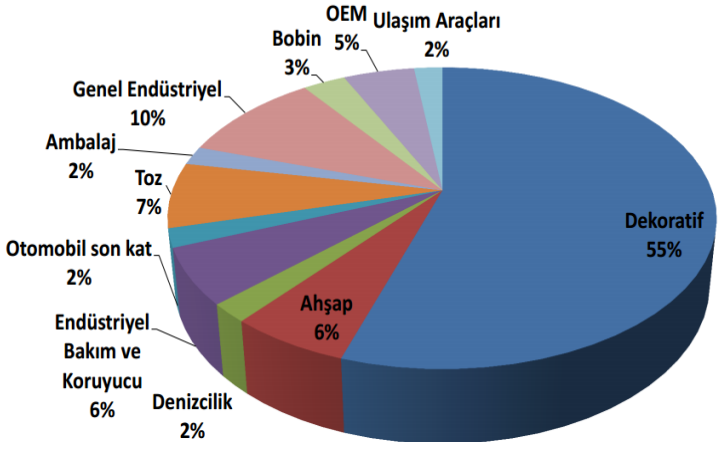
Adsorban olarak mısır koçanı ve muz kabuğu kullanılarak, hazırlanan Reaktif Mavi 19 (RM 19) boyar maddesini içeren sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile çeşitli koşullardaki adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş. Design Expert 7.0 programı yardımı ile ANOVA analizi yapılarak Box- Behnken Deneysel Tasarımı uygulanmıştır. En az iş gücü ve enerji harcanarak, deneylerin sayısını azaltarak kısa sürede sonuca ulaşabilme amacı ile deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Deneylerin sonucunda tarımsal atık olan mısır koçanı ve muz kabuğunun endüstriyel boyar maddeler tarafından kirlenmiş ortamlarda adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon

kinetik modelleri ve izotermleri belirlenerek en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir. Yapılan tüm çalışmalar ile bilime katkı sağlanmıştır.

BÖLÜM 2

BOYAR MADDELER

Boyar maddeler yapısındaki kromozomlar ile belirli bir spektrumdaki ışığı absorbe ederek farklı renklerin görünmesini sağlayan maddelerdir [5]. 400-700 nm aralığındaki ışığı absorbe ederek maddelerin farklı renklerde görünmesini sağlarlar [6]. Tekstil, kağıt, lastik, plastik, deri, kozmetik, gıda ve ilaç endüstrileri gibi geniş alanlarda ve çeşitli endüstrilerde renk verme amacı ile kullanılmaktadırlar [7]. Dünya üzerinde yaklaşık olarak yılda 51 milyon ton boya üretilmektedir. %55'i dekoratif amaçlı, %45'i sanayide kullanılmaktadır. Şekil 2.1'de dünya üzerindeki üretilen boyaların kullanım alanları verilmiştir. Türkiye Avrupa'nın en büyük 5. boya üreticisi olarak Dünya pazarının yaklaşık % 2'sine sahiptir [8].



Şekil 2.1 Dünya genelinde üretilen boyaların kullanım alanları [8].

Tekstil endüstrisinde çeşitli kimyasal yapısıya sahip olan birçok boyar madde vardır. Tekstil boyar maddeleri kromofor ve fonksiyon grubu olarak iki farklı bileşiğin biraraya gelerek oluşturduğu yapılardır. Kromofor bileşiği ışığı absorplayarak renk veren kısımdır. Azo grubu en yaygın kullanılan kromofor grup olmak üzere, indigo ve sülfür gibi gruplar da kromofor grubuna dahildir. Diğer bileşik olan fonksiyon grubu boyar maddenin yün ipliğine ve ya pamuk ipliğine bağlamaktadır. Farklı tekstil maddelerinde kullanımına göre fonksiyonel grupların yapısı değişiklik göstermektedir [9].

2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin kimyasal yapısına bakıldığında katyonik, anyonik ve noniyonik olmak üzere çeşitli yapılarda oldukları görülmektedir. Boyar maddeler, boyanın sudaki çözünürlüğü, kimyasal yapısı, boyama özelliği, kullanılış yerleri gibi birçok özelliklerine dikkat edilerek çok farklı sınıflandırılabilirler. Fakat genellikle kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılırlar.

Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

- Küp boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler
- Dispers boyarmaddeler
- Direkt boyarmaddeler
- Asit boyarmaddeler
- Bazik boyarmaddeler

Boyar Maddelerin Sudaki Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

- Suda çözünen boyarmaddeler: Anyonik, katyonik ve noniyonik boyarmaddeler
- Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırması

- Azo boyarmaddeler
- Kükürt boyarmaddeler

• Nitro ve nitrozo boyarmaddeler

• Karbonil boyarmaddeler

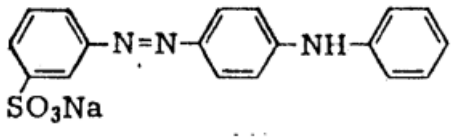
Endüstride sıkça kullanılan bazı boyar maddelerin sınıfları, tanımları, kimyasal yapısı ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılması Çizelge 2.1'de belirtilmiştir [10].

Çizelge 2.1 Endüstride sık kullanılan boyar maddelerin sınıflandırılması [10].

Boyar Madde Sınıfı	**Kullanım Alanı**	**Kimyasal Tipi**
Asit	Naylon, ipek, deri	Azo, nitro ve nitrozo, trifenilmetan, azin ve ksanten
Bazik	Kağıt, poliakrilonitril modifiye naylon, Polyester ve mürekkepler	Siyanin, azo, azin, triarilmetan, ksanten, oksazin ve antrakinon
Direkt	Pamuk, rayon, kağıt, deri ve naylon,	Azo, ftalosiyanin, stilben ve oksozin
Dispers	Polyester, poliamid, akrilik ve plastikler	Azo, antrakinon, stiril ve nitro
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Azo, antrakinon, ftalosiyanin, formazon, oksazin ve bazik
Sülfür	Pamuk ve rayon	Bilinmeyen yapılar
Vat	Pamuk, rayon ve tahta	Antrakinon (polisiklik guaninler içerir) ve indigoidler

2.1.1 Asit Boyar Maddeler

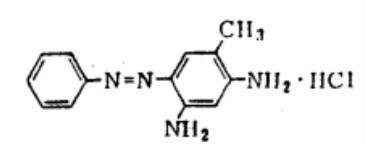
Genel formülleri Bm-SO_3-Na^+ (Bm: boyar madde kısmı) şeklinde yazılabilir. Bir veya birden fazla sülfonik grup ve karboksilik asit gruplarından oluşmaktadırlar. Renkli bileşen boya anyonudur ve anyonik sınıfa girerler. Uygulamalar asidik banyolarda yapılır ve çoğu boyar maddenin organik asitlerin tuzları olmalarından dolayı Asit Boyar Maddeleri denmiştir. Yün, ipek, deri ve gıda alanında kullanılmaktadırlar. Kimyasal yapısına göre sınıflandırıldığında anyonik gruba girerler ve kullanım olarak sınıflandırıldığında elyaf ile iyonik bağ oluştururlar. Şekil 2.2'de Asit Sarı 36 boyar maddesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir [6].



Şekil 2.2 Asit sarı 36 [6]

2.1.2 Bazik Boyar Maddeler

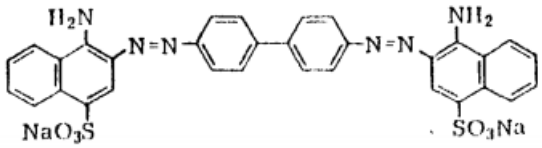
Katyonik yapıdadırlar ve katyonik kısmı renklidir. Organik bazların hidroklorürleridirler. Pozitif yüklü Azot ve Kükürt atomlarını içerirler. Katyonik yapıda oldukları için anyonik lifler ile etkileşime geçerler. Elyafın anyonik grubu ile tuz oluştururlar. Kağıt, poliakrilonitril modifiye naylon, polyester ve mürekkeplerin boyanmasında kullanılırlar. Işık ve yıkama haslıkları düşük olduğu için günümüzde çok kullanılmayan boyar maddelerdir. Şekil 2.3'te Bazik Turuncu 1'in kimyasal yapısı gösterilmiştir [6].



Şekil 2.3 Bazik turuncu 1 [6]

2.1.3 Direkt Boyar Maddeler

Sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı olarak asit boyar maddelere benzemekte fakat boyama bakımından farklılık göstermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıkları vardır. Elyafın iç yapısında kimyasal etkileşime girmeden depolanabilir. Direkt boyar maddeler kağıt, deri, yün, pamuk, ipek, naylon, rayon ve elyafın boyanmasında kullanılırlar. Şekil 2.4'te Direkt Kırmızı 28 boyar maddesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir [6].



Şekil 2.4 Direkt kırmızı 28 [6]

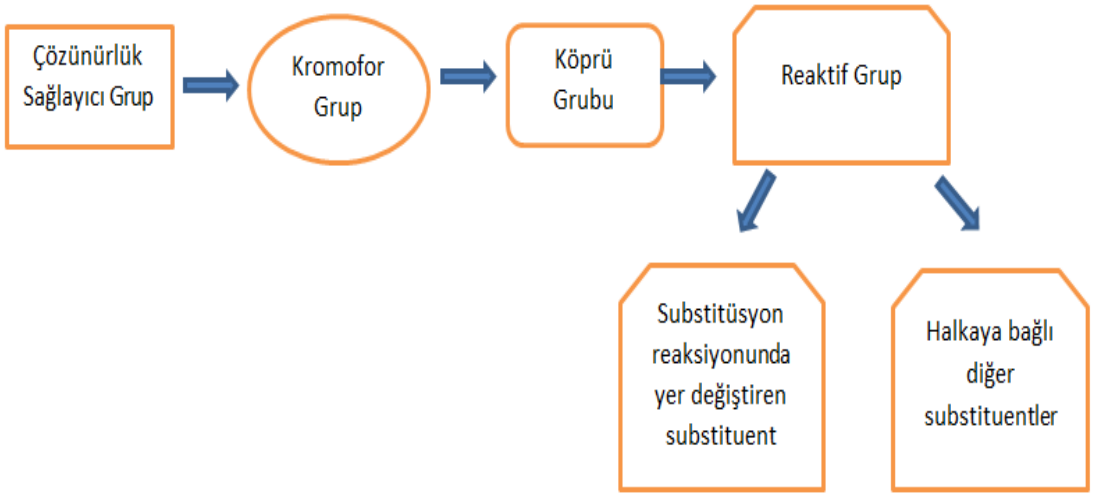
2.1.4 Dispers Boyar Maddeler

Suda eser miktarda çözünebilirler bu yüzden sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Dispers boyar maddelerde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile yavaş bir şekilde olur. Boyar madde elyafın içinde çözünür ve böylece boyama işlemi gerçekleşir [6].

2.1.5 Reaktif Boyar Maddeler

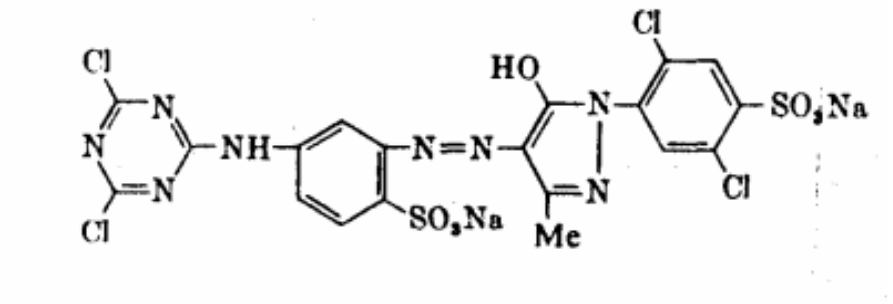
Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın boyanması ve baskısında kullanılmaktadır. Yapısındaki reaktif gruptan dolayı, yün, ipek, selülozik elyafların yapılarındaki lifler ile kimyasal reaksiyona girip bu maddeler ile kovalent bağ oluşturarak boyanmasını sağlamaktadırlar. Reaktif boyar maddelerin moleküler yapısı; hidrofilik grup, kromofor

grubu, tekstil lifi ile reaksiyon veren grup olarak Şekil 2.5'teki gibi 3 fonksiyonel gruptan oluşmaktadır.



Şekil 2.5 Reaktif boyar madde yapısının gruplandırılması [6]

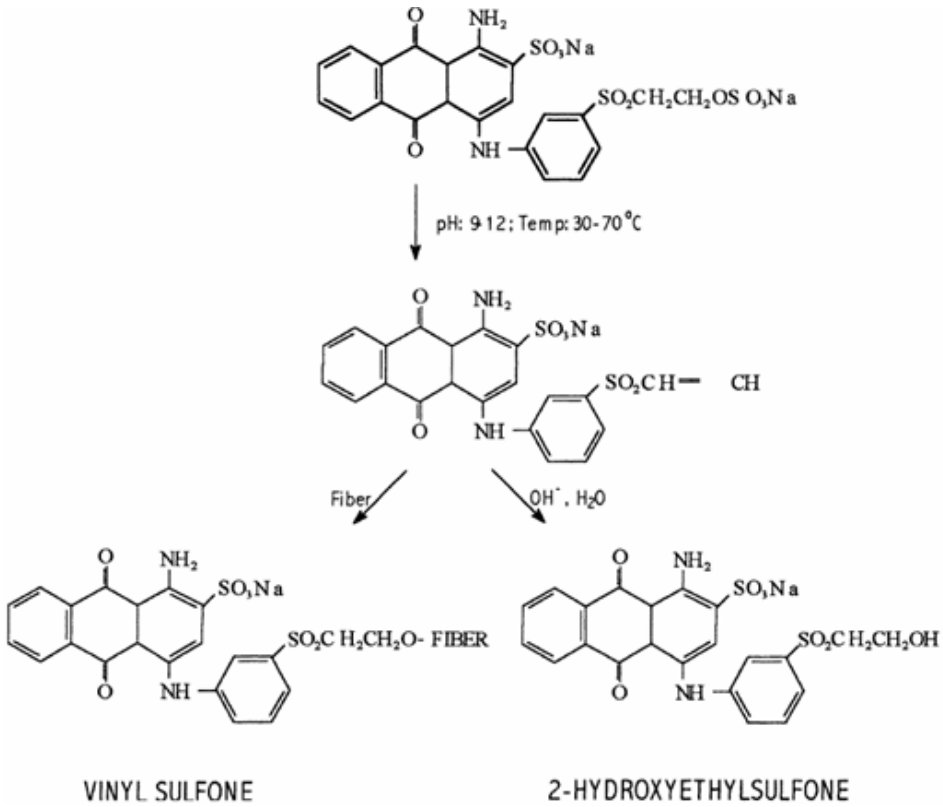
Reaktif boyar maddeler genellikle boyanın yapısındaki reaktif grubun yapısına ve reaktivitesine göre sınıflara ayrılır. Suda iyi çözünürler bu yüzden boyama prosesinde tekstil elyafı ile reaksiyona girmeyen kısımlar atıksu ile çevreye atılır bu da yüksek çevre kirliliğine yol açar. Dünya üzerinde en çok kullanılan boyar maddelerden biridir [11]. Şekil 2.6'da Reaktif Sarı 145 boyar maddesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir [6].



Şekil 2.6 Reaktif sarı 145 [6]

2.1.5.1 Reaktif Mavi 19

Reaktif Mavi 19 antrakinon yapılı vinil sülfon bir boyar maddedir. Tekstil sektöründe selüloz ipliğin boyanması için kullanılmaktadır. Kimyasal kararlılığı ve düşük biyobozunan yapısından dolayı endüstride geniş alanlarda ve atık sulardaki boyar madde giderim araştırmalarında sıkça kullanılmaktadır. Selüloz ipliğinin boyanmasında kullanılır. Reaktif formu(vinil sülfon) ve 2-hidroksietilsülfon formu arasındaki farklılıktan dolayı selülozun üzerinde düşük bağlanma enerjisine (75-80%) sahip olduğu için birçok çalışmada model olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.7'de 2-hidroksietilsülfon selüloz ipliğine tam olarak tutunamadığı görülmektedir [12].



Şekil 2.7 RM 19'un reaktif ve hidrolize formu arasındaki ilişki [12]

Yeterli analiz olmaksızın, RB 19 doğada uzun bir süre kalabilir. pH 7'deki yarılanma ömrü 46 yıldır. Kimyasal kararlılığı ve düşük biyobozunumundan dolayı çok geniş alanlarda atık sulardan boyar madde giderimindeki araştırmalarda kullanılmaktadır [12].

2.1.6 Sülfür Boyar Maddeler

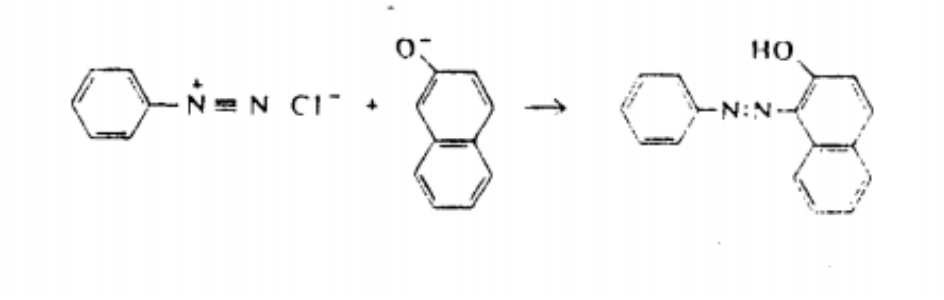
Yapılarında kükürt atomu bulunmaktadır ve sodyum sülfürlü çözeltisi içinde boyama yapabilen maddelerdir. Suda çözünmezler bu yüzden sodyum sülfür ile çözünür hale getirilirler. Selülozik elyaf yardımı ile hidrojen bağları ve Wan der Walls kuvvetleri yardımı ile boyama yaparlar. Parlak renkli değildirler [6].

2.1.7 Vat (Küpe) Boyar Maddeler

Pamuk, rayon ve tahta boyamasında kullanılırlar. Yapısında karbonil grubu bulunur ve bu boyar maddeler suda çözünmezler. Oksijenin etkisiyle yükseltgenme meydana gelir böylece çözünür hale gelip boyar madde elyafta kalır ve boyanma meydana gelir. Vat boyar maddeler en az iki oksijen atomu içeren yüksek ışık ve yaş haslığı gösteren bileşiklerdir [6].

2.1.8 Azo Boyar Maddeler

Yapıları -N=N- şeklindedir. Dünyadaki boyar maddelerin %60-70 'i azo boyar maddelerdir. Tekstil endüstrisinde en sık kullanılan boya maddelerdir ve pamuklu kumaş boyamada kullanılmaktadır [9]. Şekil 2.8'de Benzen azo-2-naftol boyar maddesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir [6].



Şekil 2.8 Benzen azo-2-naftol [6]

2.1.9 Mordan Boyar Maddeler

Birçok doğal ve sentetik boyar madde bu yapıdadır. Yapısında asidik ve bazik fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bitkisel ve hayvansal yapıdaki elyafa karşı kararsız bir yapı oluşturmaktadırlar bu yüzden hem elyaf hem de boyar maddeye karşı tepki oluşturan mordan madde en başta elyafa tutturulur sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik oluştururlar. Reaksiyon ile boyar madde elyafın yüzeyine tutunur [6].

2.1.10 İnkişaf Boyar Maddeler

Elyaf üzerinde etkileşime sokularak son haline dönüştürülen boyar maddelerdir. İlk önce bunlardan elyafa eğilimi olan bileşen elyafa difüzyon edilir. Sonra bir diğer bileşen ile reaksiyona girer. Bu aşamadan sonra suda çözünmeyen boyar madde oluşur. İşlem sonunda çoğu renk boya oluşabilmektedir [6].

2.1.11 Metal Kompleks Boyar Maddeler

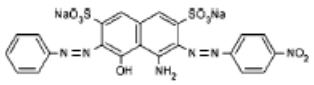
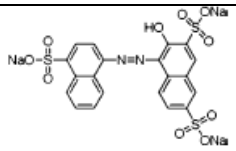
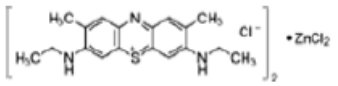
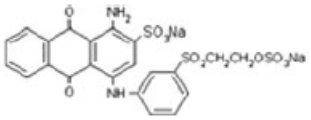
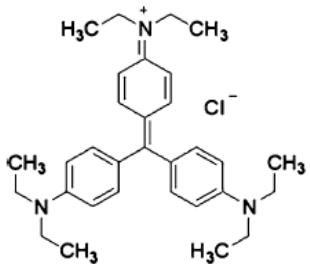
Azo boyolar ile metal iyonları arasındaki etkileşim ile oluşan boyar maddelerdir. Metal katyonu olarak Kobalt, Krom, Bakır, Nikel iyonları kullanımaktadır. Yün, poliamid, bakır, pamuk ve deri boyanmasında ışık ve yıkama haslıkları yüksek Metal Kompleks Boyar Maddeler kullanılmaktadır [6].

2.1.12 Pigment Boyar Maddeler

Elyaflar, organik ve inorganik pigmentler ile boyanmaktadırlar fakat organik pigmentler daha çok kullanılmaktadır. Pigmentler, suda çözünmez, kimyasal etkileşimde bulunamaz ve absorbsiyon yapamazlar. Sentetik reçineler ile elyaf üzerine tutturulurlar. Pigment elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra ince dağılmış şekilde kalır. Açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları fazladır [6].

Bazı spesifik boyar maddelerin sınıfı, dalga boyu ve moleküler yapısı aşağıdaki Çizelge 2.2'de belirtilmektedir [13].

Çizelge 2.2 Spesifik boyar maddelerin sınıflandırılması [13]

Boyar Madde	Sınıfı	λ (nm)	Yapısı
Asit Siyah 1	Diazo	618.5	
Asit Kırmızı 27	Azo	522.5	
Bazik Mavi 24	Tiyazin	633.0	
Reaktif Mavi 19	Antrakinon	598.5	
Bazik Mor 4	Trifenilmetan	595.0	

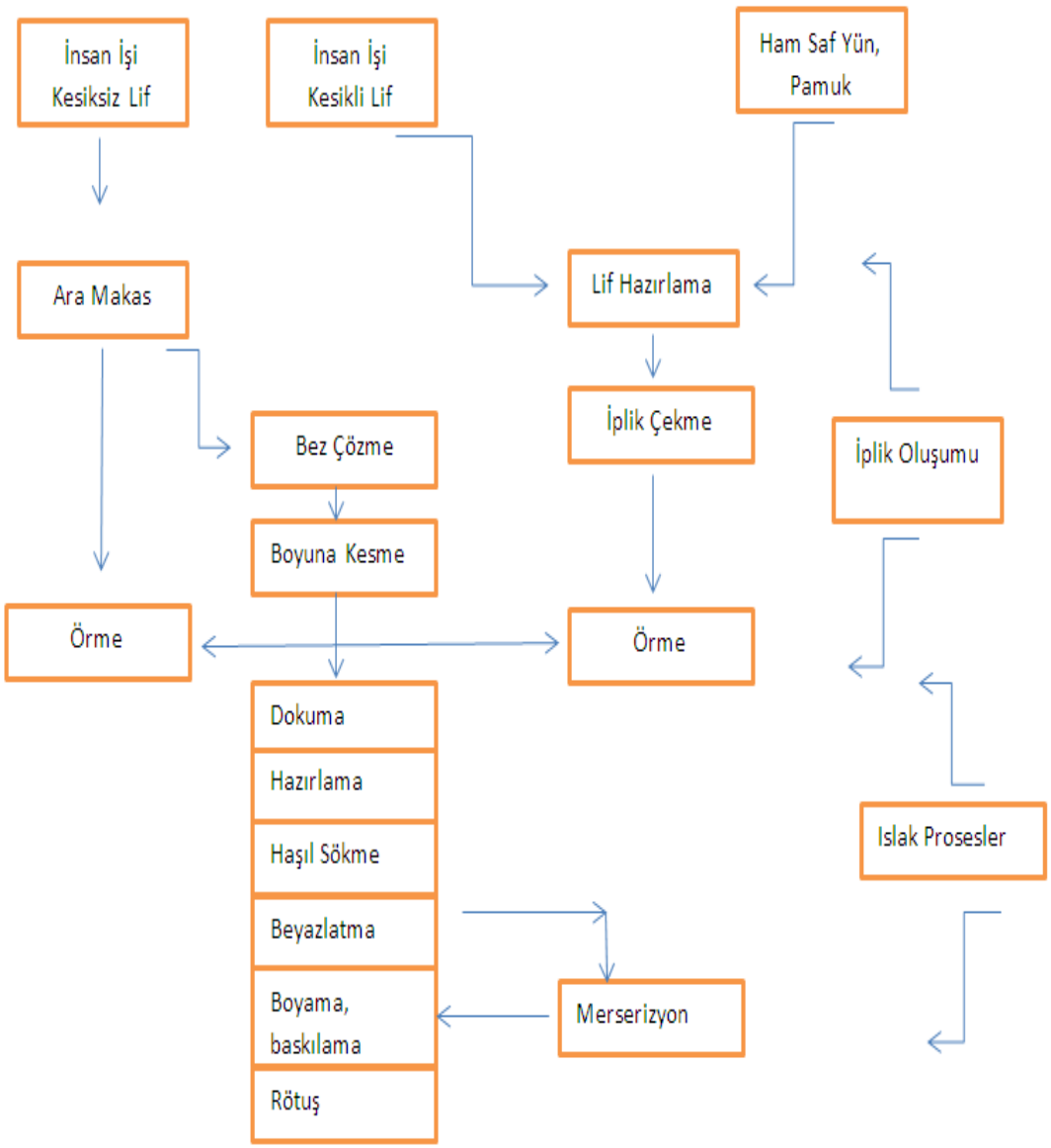
BÖLÜM 3

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ VE TEKSTİL ATIKSULARI

Endüstriyel sektörler arasında tekstil sektörü atık su bakımından en karmaşık ve en fazla atık su miktarına sahip sektördür [14]. Bir tekstil işletmesinde boyama, yıkama, ağartma gibi prosesler bulunmaktadır ve bu da büyük miktarda atıksu oluşumuna sebep olmaktadır. Proseste kullanılan bazlar, asitler, tuzlar, deterjanlar ve boyar maddeler arıtılmadan çevreye direkt olarak boşaltıldığında çok büyük problemler yaratmaktadır [15]. Proseslerde çok fazla su ve kimyasal madde kullanılmaktadır bu yüzden kullanılan organik ve inorganik maddelerin farklılığına göre atıksular da farklı özellikler göstermekterdir [16].

3.1 Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı

Tekstil endüstrisi kumaş dokuma, örme, kumaş üretimi, halı üretimi, doğal ve sentetik elyaf üretimi, iplik üretimi gibi çok fazla alt sektörden oluşmaktadır. Terbiye, boyama, apreleme ve baskı gibi yaş prosesler ve kurutma, örme, dokuma, eğirme gibi kuru proseslerden oluşan imalat işlemleri uygulanmaktadır. Müşterinin isteğine göre işlenecek lif türleri, boyama teknikleri ve boyar maddeler imalat süreçlerinde farklılık göstermektedir. Temel yaş ve kuru proseslere ait üretim şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir [17].



Şekil 3.1 Tekstil üretim prosesi [17]

Boyama atıksularında boyar madde haricinde birden fazla kimyasal madde de bulunmaktadır. Boyama işleminde en çok kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1'de listelenmiştir. Atıksuların kimyasal yapısı boyama işleminin kesikli veya sürekli yapılmasına göre de farklılık göstermektedir. Suda çözünebilen ve parlak asit ve reaktif boyar maddeler çok iyi arıtılamadıkları için çevre için çok büyük zarar veren grupların arasına girmektedirler [18].

Çizelge 3.1 Boyama işleminde sıkça kullanılan kimyasallar [18]

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**İçeriği**	**İşlevi**
Tuz	$NaCl + NaSO_4 + NaNO_3$	Elyafın Zeta İşlevini Nötürleme
Asit	$CH_3COOH + H_2SO_4$	pH Düzenleme
Baz	$NaOH + Na_2CO_3$	pH Düzenleme
Tampon olarak Kullanımında	PO_4^{-3}	pH Düzenleme
Kompleks Yapıcılar	EDTA	Yavaşlatma
Yüzey Aktif Maddeler	Anyonik, İyonik, Katyonik	Boya dağılımını düzenleme, dağıtma
Yükseltici Maddeler	$NaNO_3 + H_2O_2$	Çözünmeyi Engelleme
İndirgeyici Maddeler	$Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4$	Çözünmeyi Sağlama
Taşıyıcı Maddeler	Fenil Fenol, Klorlu Benzen	Adsorpsiyonu Etkinleştirme

3.2 Tekstil Endüstrisinde Boyama (Renklendirme)

Ön terbiye işlemlerinden sonra müşterinin isteğine göre ürünün renklendirilmesi düz boyama veya baskı şeklinde yapılır. Homojen görünüm düz boyama ile yapılır, bölgesel ve çok renkli bir renklendirme durumunda ise baskı yapılır. Selüloz yapıda lifleri boyamak için reaktif, küp (vat), sülfür, azo, direkt gibi boyar maddeler kullanılmaktadır. Boyama yöntemleri aşağıdaki gibidir.

3.2.1 Kesikli Boyama

Levent, tambur, jet ve overflow makineleri yardımı ile yapılan uzun zaman gerektiren boyama yöntemidir.

3.2.2 Yarı Sürekli Boyama

Pad- Batch, Pad –Roll, Pad- Jiger yöntemleri ile yarı sürekli yarı kesikli parti bazında yapılan boyama yöntemidir.

3.2.3 Sürekli Boyama

Boyamanın sürekli yapıldığı ve kumaşın üzerine direk uygulanıp, yıkanma işleminde sonra kurutularak prosesin tamamlandığı yöntemdir. Termosol, Pad Steam örnek yöntemlerdir [19].

3.3 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddelerin Çevresel Etkileri

Boyama prosesinde kullanılan boyar maddeler elyafa yapışmadan çevreye boşaltığında suya karışmakta ve suyun yapısını bozarak ışık geçirgenliğine zarar vermekte ve fotosentez yapan canlıları olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca estetik açıdan kötü görüntü oluşmasına sebep olmaktadır. Çevreye zarar veren bu maddeler insanlar üzerinde toksikolojik etki de göstermektedirler [20].

Tekstil atıksuları genellikle yüksek boya konsantrasyonuna sahiptirler ve çok renklidirler [19]. Bu yüzden doğada çok fazla problem yaratmaktadırlar. Boyar maddelerin yapılarından kaynaklı olarak kimyasal ve durgun oldukları için çevrede kalıcı ve dirençli etki gösterirler. Ayrıca insanlar üzerinde kansorejenik ve mutajenik etkiler göstermektedirler [21].

3.4 Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri

Tekstil atıksularından boyar madde gideriminde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler uygulanılmaktadır. Yapılan araştırmalara göre biyolojik yöntemler fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre ekonomik ve çevre dostu olduğu için daha çok avantajlıdır. Yine yapılan araştırmalara göre boyar madde gideriminde tek bir proses yeterli

olmamaktadır, birden fazla proses birlikte kullanılarak daha uygun olduğu kanıtlanmıştır [19].

3.4.1 Kimyasal Yöntemler

Tekstil atıksularında kulanılan kimyasalları ve uygulanın dozlar atıksu kalitesinde hızlı bir değişime sebep olduğundan dolayı uzun yıllardır kimyasal yöntemlerle arıtıma yönelim fazla olmuştur [22].

3.4.1.1. Oksidasyon

Uygulamanın basit oluşundan dolayı kimyasal yöntemler arasında en sık kullanılan yöntem olmuştur. Bu işlemde boyar madde yapısındaki aromatik halka parçalanarak boyar madde giderimi sağlanır.

H_2O_2-Fe(II) Tuzları (Fenton ayıracı)

Fenton ayıracı kullanılarak ön oksidasyon ve koagülasyon adımları kullanılarak arıtım yapılır. Bu proseste renk giderildiği gibi adsorbe olabilir ve bunun yanında organohalidler de yok edilebilir. Ayrıca, nötralizasyon basamağında metal boyalardaki ağır metaller, demir oksitlerle birlikte çöktürülebilir. Bu prosesin avantajları olduğu gibi dezavantajları da olabilir. Atıksudaki kirleticiler floklaşma evresinde çamura geçiş yapabilirler ve bu sırada çamur katılaşabilir [23].

Ozonlama

Boyar maddenin türüne göre ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi aynı değildir. İyi bir yükseltgen olan kararsız yapıdaki ozon tekstil yaş proseslerinde bulunan taşıyıcı ve yüzey aktif madde gibi kirleticilerin gideriminde kullanılarak arıtma tesisinde su tasarrufu yapmakta ve tesisin iş yükünü azaltmaktadır. Aromatik karbonların parçalanması, pestisit gideriminde ozonla oksidasyon sık kullanılmaktadır. Gaz durumundan atıksuyun yüzeyine olan kütle transferinde hız sınırlayıcı bir parametredir. Ayrıca başlangıç boya konsantrasyonu, kullanılan ozonun dozajı ve sıcaklık oksidasyona etki eden diğer parametrelerdir. Boyar maddeler konjuge çift bağlı organik bileşiklerden oluşan kromofor grupları içermektedir. Bu bağların kırılması demek renk

giderilmesinin sağlanması demektir. Ozonlamanın dezavantajları yarı ömrünün kısa olmasıdır. Sürekli giderim yapılması gereklidir bu yüzden yüksek maliyete neden olmaktadır [24].

Fotokimyasal Yöntem

Bu proseste boyar maddeler UV radyasyonu ile hidrojen peroksit varlığında yüksek konsantrasyona sahip hidroksil radikallerin oluşmasıyla karbondioksit ve suya dönüşür. (3.1) eşitliğinde görüldüğü gibi UV ışınları hidrojen peroksiti aktifleştirir ve iki adet hidroksil radikaline dönüştürür [25].

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^- \quad (3.1)$$

UV radyasyonunun şiddeti, pH, boyar maddenin yapısı ve boya banyosunun kompozisyonu boyar maddenin giderimini etkileyen etmenlerdir. Bu yöntemin en önemli avantajı renk giderimi sırasında atıksu oluşmaması ve kötü kokulara sahip organikleri yok etmesidir [24].

Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Sodyum hipokloritin yapısındaki Cl iyonu boyar maddenin yapısındaki azo bağının kırılmasını sağlayarak amino grubunu etkiler. Cl iyonunun artması ile birlikte renk giderimi artmaktadır. Direkt ve asit boyar maddeler için kullanımı iyi olsa da reaktif boyar maddeler için çok etkili bir yöntem değildir. Alıcı ortamdaki olumsuz etkenlerden kaynaklı son yıllarda bu yöntemin kullanılması azalmıştır [26].

Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal reaksiyonlarda yük, iletken sıvı içerisindeki reaktif maddeler ile elektrot arasında ara yüzeyde hareket eder ve oksidasyona yol açar. Bu yüzden kimyasal özelliklerin değişmesine yol açar. Bu proseste çamur oluşmaması, kimyasal maddenin az miktarda kullanılması, ekonomik olması, renk gideriminde yüksek verim göstermesinden dolayı çeşitli avantajlara sahiptir [23].

3.4.1.2 Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Kirli suya atılan kimyasal maddeler yardımıyla floklaşma meydana gelip kolloidler ve çözünmüş maddeler giderilir. $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Al_2(SO4)_3$ ve kireç proseste kullanılan kimyasal maddelere örnektir. Floklaşma maddeleri ve oluşan çamurun ortadan kaldırılması için işletme masrafları ekonomik açıdan olumsuzluk göstermektedir [27].

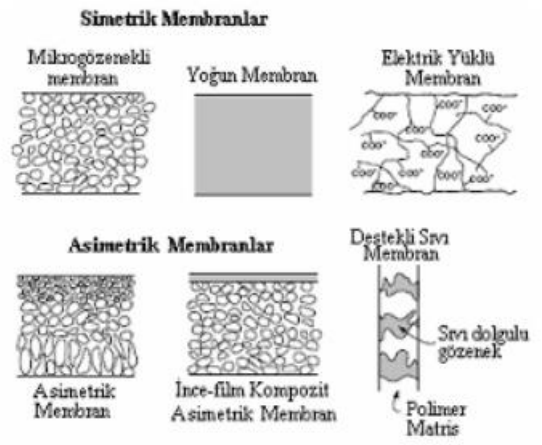
3.4.1.3 Cucurbituril ile Arıtım

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan üre içeren bir polimerdir. Aromatik bileşikler ile kompleks bir yapı oluşturmaktadır bu yüzden reaktif tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonu için iyi bir etki göstermektedir. Endüstride sabit yataklı sorpsiyon filtreler yardımıyla uygulanabilir. Bu sayede cucurbiturilin katyonların varlığıyla bozunması engellenmekte ve adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması sağlanmaktadır [24]. Proseste pH, sıcaklık ve hidrolizin etkileri üzerine son yıllarda araştırma yapılmaktadır. Maliyetin yüksek olması bu yöntem için dezavantaj olmaktadır [28].

3.4.2 Fiziksel Yöntemler

3.4.2.1 Membran Filtrasyon

Bir membran, bazı bileşenlerin geçişine izin verirken diğerlerini tutabilir bu yüzden seçici geçirgen özelliğine sahiptir. Bir membran filtrasyonda ayırma prosesi membranın hem fiziksel hem kimyasal yapısı, derişimi, basınç farkı, sıcaklığı, elektriksel potansiyel farklarından biri veya birlikte oluşturduğu etki kuvvetine bağlı olarak meydana gelmektedir. Gözeneğe sahip olan membranlar, boyutu, şekli ve yük durumuna göre, gözeneksizler ise difüzyon ve sorpsiyon durumuna göre ayırma prosesindeki işlevi belirlenir. Membran prosesleri düşük enerji gerektiren uygulamalardır. Membranların 4 farklı olmak üzere mikrogözenekli, homojen, asimetrik ve iyon değiştirici çeşitleri vardır. Başlıca çeşitleri Şekil 3.2 ‘de belirtilmiştir [29].



Şekil 3.2 Membran çeşitleri [29]

3.4.2.2 İyon Değişimi

Boyar madde gideriminde bu yöntem pek yaygın kullanılmamaktadır. Proseste girilmesi istenen boyar maddeler doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçinelerden geçerek boyar maddenin yapısındaki anyonik ve katyonik boyalar giderilebilmektedir. Rejenerasyonda adsorbanın kaybolmaması, çözücünün tekrar kullanılabilmesi ve çözünebilir boyar maddelerin giderilmesi bu yöntemin avantajlarıdır. Bu proseste diğer proseslerde olduğu gibi organik çözücülerin pahalı olmasından dolayı maliyet en önemli dezavantajdır. Ayrıca iyon değişimi dispers boyar madde gideriminde pek etkili değildir [30].

3.4.2.3 Adsorpsiyon

Ekonomik açıdan uygunluğu, atıksu giderimindeki verimliliğinden ve yüksek kalitede oluşan ürünlerden dolayı son yıllarda tercih edilen en uygun yöntemdir. Adsorpsiyon prosesini sıcaklık, pH, adsorban ve boya etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı ve tane boyutu, temas süresi gibi çeşitli faktörler etkilemektedir. Aktif karbon renk gideriminde en çok kullanılan maddelerden biridir. Fakat aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorban olarak kullanılan diğer maddeler bataklık kömürü, ağaç kırıntıları, uçucu kül ve kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi tarımsal atık olan maddeler, boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılabilmektedir. Aktif karbon dışında kullanılan maddelerin daha ucuz elde edilebilir oluşu boyar madde

giderimindeki kullanımı ve adsorpsiyon prosesinin kaliteli ve verimli oluşu ekonomik açıdan bu maddelerin kullanımının tercih edilmesini sağlamaktadır [24].

3.4.3 Biyolojik Yöntemler

Son yıllarda yapılan çalışmalara göre tekstil atıksularında boyar madde gideriminde kullanılan mikroorganizmaların varlığı belirlenmiş, kimyasal ve fiziksel yöntemlerin maliyetli oluşu bu prosese yönelik çalışmaların başlamasını hızlandırmıştır. Diğer yöntemlere göre daha az çamur oluşması, maliyetin düşük olması ve alıcı ortamda zararlı ürünler oluşturmaması gibi özellikleri bulunması bu yöntemin avantajları arasındadır [23].

3.4.3.1 Aerobik Yöntemler

Suda iyi çözünebilen bazik, direkt ve bazı azo boyar maddeler içeren tekstil atıksuların gideriminde kullanılan mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekte ve böylece boyar maddenin bir kısmını adsorbe ederek atıksuda renk giderimini sağlamaktadır. Kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin değişmemesini sağlayacak şekilde sentezlenen azo boyar maddeler aerobik koşullarda mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençlidirler. Aerobik arıtımı zorlaştıran bir diğer etmen boyar maddelerin moleküler ağırlıkları yüksek olduğu için hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır [31].

3.4.3.2 Anaerobik Yöntemler

Anaeorabik proseste ilk aşamada karbonhidratlar, yağlar, proteinler gibi organik moleküller düşük moleküler ağırlıklı ürünlere dönüştürülürler. Daha sonra bu ürünler asetojemik bakteriler tarafından kullanılarak asetat, karbondioksite ve moleküler hidrojen açığa çıkarılır. Son aşamada metajonik bakteriler karbondioksit ve asetatı metana indirgetirler. Aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyar maddelerin gideriminde anaerobik çalışmalar daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca bazı proseslerde anaerobik arıtım ön arıtma olarak da kullanılmaktadır [24].

Boyar maddeler normalde mutajenik, sitotoksik veya kanserojenik değilken, anaerobik arıtım sonucu oluşan aminlerden dolayı bu özellikleri gösterebilirler bu yüzden ön

arıtım prosesi olarak da kullanılabilirler. Aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasına ayrılması sonucu hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Bundan dolayı atıksuların gideriminde anaerobik ve aerobik proseslerin birlikte kullanılması sonucu etkili bir renk giderimi sağlanmaktadır [32].

3.4.3.3 Biyosorpsiyon

Maya, mantarlar ve ölü bakteriler kullanılarak kimyasal maddelerin bu mikrobiyal kütleler tarafından adsorpsiyonu veya biyosorpsiyonu olarak ifade edilmektedir. Çeşitli tekstil boyar maddelerinin kimyasal yapıları da farklılık gösterdiği için bu mikroorganizmalarla olan etkileşimleri de mikrobiyal kütlelerin özelliklerine göre değişmektedir. Bu yüzden mikrobiyal kütlenin çeşidi ve boyar maddenin yapısına göre çeşitli bağlanma hızları ve kapasiteleri mevcuttur. Çok toksik olan atıksularda bu proses avantajlı olmaktadır [23].

BÖLÜM 4

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, çözünmüş moleküllerin çözücüyü istememe veya adsorban madde olan katıya bağlanma isteği veya hem çözücüyü istememe hem de katıya bağlanma isteğinin birlikte olduğu, katı madde üzerinde yani adsorban üzerinde birikmesidir. Bir fiziksel arıtım prosesi olan adsorpsiyon klasik arıtım prosesleri ile giderilmeyen ve çok fazla toksik etki gösteren atıksuların arıtımında sıkça kullanılmaktadır [33].

Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyi ile moleküller arasındaki kuvvetlerin eşitlenmemiş olmasından kaynaklanmaktadır [34].

Katı veya bir akışkan içerisindeki bir molekül belirli kuvvetler tarafından çekilmektedir ve moleküller bu çekim kuvvetleri tarafından dengede durmaktadırlar. Ayrıca moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklı fazlar arası yüzeylerde farklılık göstermektedirler. Ara yüzeye yakın kısımlarda ve ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden dolayı bu malzemelerin derişimleri farklıdır. Farklı derişimlerden dolayı katı yüzeyine değen akışkanlar, gazlar veya çözünmüş maddeler yüzeyler tarafından tutunur. Katı yüzeyinde yer alan atomlar ve moleküllerin çekim kuvvetinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde gerçekleşir. Katı yüzey tarafından tutulan maddeler akışkanlar veya gazlardır. Adsorpsiyon prosesinde çoğu kez kullanılan terimler aşağıdaki gibi açıklanabilir.

Adsorbat (Adsorplanan Madde): Katı yüzey tarafından tutulan, yüzeyde tutunan maddeye verilen isimdir.

Adsorban (Adsorbent): Yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya verilen isim.

Desorpsiyon: Adsorplanan maddenin geriye verilmesine bağlı olarak katı yüzeyde derişimin azaldığı, adsorpsiyonun tam tersi olan prosestir [35].

Adsorbat veya çözücünün özellikleri, sistemin özellikleri, adsorbentin özellikleri ve yüzey etkileşimleri adsorpsiyona etki eden en önemli etmenler arasındadır. Adsorbanın yüzey alanı adsorpsiyonu etkilemekte ve büyük yüzey alanına sahip bir adsorbana bağlı olarak adsorbsiyon miktarı da artış göstermektedir. Ayrıca gözenekli ve küçük parçalara ayrılmış bir katı adsorban, adsorbsiyon kapasitesini arttırmaktadır.

Aktif karbonlar, killer, zeolitler, silika maddeler, bazı endüstriyel atıklar ve tarımsal atıklar adsorban malzemelere örnektirler. Aktif karbon adsorpsiyon prosesinde en sık kullanılan adsorban malzemedir [36].

4.1 Adsorban Malzemeler

4.1.1 Aktif Karbon

Aktif karbon çok yönlü, dünyada en sık kullanılan, verimli bir adsorban çeşididir. Geniş spesifik yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi ve uygun gözenek boyutu dağılımı gibi özellikleri diğer adsorbanlardan aktif karbonları ayırmaktadır. Bir aktif karbonun aktivitesi öncelikle onun hammaddesine bağlı olarak belirlenir. Karbon öncüleri bitkisel orjinli olabilir örneğin odun, tarımsal atıklar, hindistan cevizi kabuğu, meyve kabukları gibi. Bunların yanında mineral yapıda da olabilir; kömür, linyit, bataklık kömürü, kok kömürü gibi. Ya da polimerik yapıdaki plastikler, lastikler olabilir.

Aşağıdaki proses adımları izlenerek üretilirler.

• Oksijenin sınırlı olduğu durumlarda organik maddenin sıcaklığının arttırılarak, pirolizlenerek karbon ve hidrokarbondan oluşan bir artığın oluşması ile üretilirler.

• Hidrokarbonların buhar veya hava ile ileri oksidasyona maruz bırakılması ile aktivasyonunun sağlanması ile de üretilebilirler [33].

Aktif karbonun etkinliğini toplam spesifik yüzey alanı belirlemektedir. Ayrıca aktif karbonun gözenek yapısı ve gözenek yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplar da adsorpsiyon kapasitesini etkiyen faktörler arasında yer alır. Aktif karbonun moleküler yapısı adsorbatın polar ve polar olmayan molekül etkileşimlerini, aktif bölgeleri

kimyasal reaksiyonların çeşidini belirler. Bunların yanında yüzey gruplarının elektriksel yükleri, karbon yüzeyinde yer alan adsorbatın adsorpsiyonuna etki etmektedir. Bu yüzden, aktif karbonun adsorpsiyonu yanlızca yüzey alanına bağlı değildir. Etkin bir aktif karbon, adsorplanması istenen hedef molekülü tutacak gözenek büyüklüğüne sahip büyük spesifik yüzey alanlı ve giderilmesi istenen molekül ile ters yüzey yüküne sahip olmalıdır. Granül Aktif Karbonun (GAC) yüzey özellikleri kullanılan maddenin yüzeyi üzerindeki kimyasal grupların miktarı ve tipi, gözeneklerin boyutlarının dağılımı, toplam spesifik yüzey alanına ve yüzeyin aktivitesine göre belirtmek gerekmektedir [37].

4.1.2 Doğal Killer

Doğal killer insanlığın ilk zamanlarından itibaren bilinir ve kullanılırlar. Düşük fiyatlı olması, dünyada fazla miktarda bulunması, yüksek adsorpsiyon ve iyon değişim özelliği göstermesi adsorban olarak çok kullanılmasını sağlayan özelliklerinin arasındadır. Kil malzemeleri katmanlı bir yapıya sahiptir ve bu yüzden ev sahibi materyal olarak kabul edilir. Katmanlarının farklılıklarına göre sınıflandırılırlar. Smek kütleleri (montmorillonit, saponit), Mika (illit), kaolinit, serpantin, pilofilit (Talk), vermikülit ve sepiyolit gibi çeşitleri vardır. Adsorpsiyon kapasiteleri minerallerin yapısındaki negatif yüklere bağlıdır. Negatif yükler kilin pozitif yükleri adsorbe etme kapasitesini verir. Ayrıca yüksek yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü de adsorpsiyon prosesine etki eden parametreler arasındadır. Montmorillonit killer en geniş yüzey alanına ve en yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir. Montmorillonitler aktif karbonlardan 20 kat daha ucuz olduğu düşünülmektedir. Boya molekülleri ve kil molekülleri arasındaki etkileşim incelendiğinde hem anyonik boyalar hem katyonik boyalar arasında güçlü bir etkileşim olduğu görülmektedir. Bazik boyar maddelerin kil ile etkileşimi iyonik yüklerinden dolayı asitlere göre daha iyi olmaktadır. Boyar maddelerin kil minerallerindeki adsorpsiyon mekanizmasında iyon değişimi en önemli etkendir. Bu yüzden pH değişimi adsorpsiyonu güçlü bir şekilde etkiler [38].

4.1.3 Silika Materyaller

Doğal silika sorbentler, silisli boncuklar, silisli camlar, alunit, perlit ve dolomit olarak atıksu gideriminde düşük maliyetli ve doğada çokça bulunmalarından dolayı tercih edilmektedirler. İnorganik materyaller arasında silisli boncuklar, silinal grupların varlığındaki hidrofilik yüzeylerinin kimyasal aktivitesi göz önüne alındığında büyük dikkat çekmektedirler. Dekontaminasyon uygulamaları için gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanı ve mekanik özellikleri adsorbent olarak kullanılmasını cazip kılmaktadır [38].

4.1.4 Zeolitler

Zeolitler, farklı boşluk yapıları ile yüksek gözenekli alüminosilikat olarak bilinirler. Negatif yüklü yapıya sahiptirler. Negatif yükler çözeltideki merkez atomlarla değişebilen katyonlar ile dengededirler. 40'ı aşkın mineralin biraraya gelerek bulunduğu yapılardır. Klinoptilotit doğada en çok bulunan zeolitlerden biridir [38].

İyon değiştirme özelliği ve moleküler elek yapısı, silis içermesinden, hafif olmasından, küçük gözenek yapısına sahip olmasından dolayı zeolitlerin sıkça kullanılmasına neden olmaktadır. Atık sularda sıkça bulunan azot bileşikleri, metal iyonları (Kurşun, Kadmiyum, Demir, Bakır gibi elementler) çevrede çok büyük toksik etkiye neden olmaktadır bu yüzden zeolitler, azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (Kurşun) yapısı nedeniyle kolayca giderebilmektedir [39].

4.1.5 Tarımsal Atıklar ve Yan Ürünler

Günümüzde kullanılan adsorbanların üretim ve işletme maliyetlerinin fazla oluşundan dolayı geleneksel olmayan ve uygun adsorban maddelerin keşfedilmesine neden olmuştur. Tarımsal atıkların ve yan ürünlerinin fazla miktarda olması, birden fazla adsorpsiyon prosesinde kullanılabilmesi, basit, kolay ve ucuz olmasından dolayı tercih edilmeye başlanmıştır.

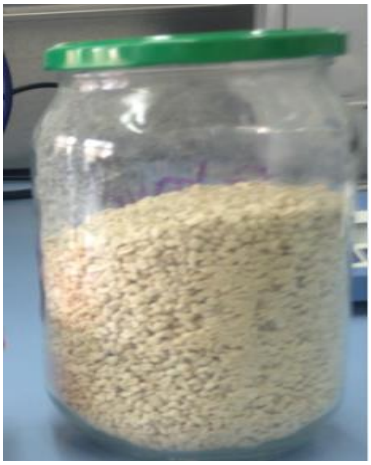
Selülozlu tarımsal atıklar ve yan ürünlerin doğada biyobozunurlukları az olduğundan dolayı çevreyi kirletmektedirler. Fazla miktarda oluşan bu atıklar karbon yapıda oldukları için adsorban olarak kullanılabilir ve aynı zamanda çevre kirliliği de önlenebilir. Bu malzemeler hem atıksu gideriminde kullanılarak hem de ekonomik

açıdan bakıldığında giderimi zor olan maddelerin geri dönüşümü sağlanmış olur. Organik ve inorganik kirleticilerin giderim proseslerinde herhangi bir işleme maruz kalınmadan veya karbonizasyon/aktivasyon işlemine uğratıldıktan sonra tekrar değerlendirilebilir [33].

4.1.5.1 Mısır Koçanı

4000 farklı üründe bulunan mısır, buğday ve arpadan sonra en çok üretilen hayvan yemi ve insan gıdası olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Mısır bitkisinin sapı, koçanı, tohumu ve besin kısmı çeşitli ekonomik değere sahiptir. Haşlama, közleme gibi taze tüketim, mısır unu, mısır yağı, mısır nişastası, konserve, cips, çerez, hayvan yemi, tatlandırıcı, otomativ sanayi, tekstil ve kozmetik sanayi ve adsorban madde olarak çok fazla kullanım alanına sahiptir.

Mısır koçanı endüstride adsorpsiyon veya aşındırıcılık gerektiren uygulamalarda hassas yüzeylerin temizliğinde kullanılan iri taneli çevreye ve sağlığa zarar vermeyen bir malzemedir. Biyobozunuma sahip, doğal ve ısı yardımı ile kurutulan bir malzemedir. İyi emme özelliğine sahip olma, parçalanmaya dirençli ve toksik açıdan güvenli bir madde olmasından dolayı adsorban olarak kullanılabilmektedir [40]. Şekil 4.1'de mısır koçanlarının parçacıklı yapısı gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Mısır koçanı

4.1.5.2 Muz Kabuğu

Muz, iyi toprak yapısına sahip, nemin yüksek ve iklimin ılıman olduğu koşullarda yetişen bir meyvedir. Dünyada 10 muzdan 8'i ihraç edilmektedir. Latin Amerika muz ihracatında en geniş yere sahiptir. Muz yiyecek meyve, dondurulmuş meyve, meyve konsantresi, meyve püresi, kızartılmış atıştırmalıklar, un, maya, hayvan yemi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Şekil 4.2'de atık halinde bulunan muz kabukları gösterilmektedir [41].



Şekil 4.2 Muz kabuğu [41]

Muz besin maddesi olmasının dışında, gıdada, tıpta, hayvan yemi gibi çeşitli sektörlerde birçok ürün elde edilmektedir. Muz kabukları ciddi çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bunun önüne geçmek için tarımsal atık olan muz kabukları kurutularak tekrar değerlendirilmekte ve her geçen gün bu yöntem yaygınlaşmaktadır. Dünyada çeşitli üniversitelerde muz kabuklarının geri dönüşümü üzerine çeşitli araştırmalar ve çalışmalar yapılmaktadır [42].

4.2 Adsorpsiyon Yöntemleri

Adsorpsiyon yöntemleri Fiziksel, Kimyasal, Biyolojik ve Elektrostatik Adsorpsiyon olmak üzere 4'e ayrılır.

4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası zayıf çekim gücüne veya bir yüzeydeki denge halinde olmayan Van der Waals çekim kuvvetlerine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon çeşididir. Adsorbat veya adsorbe olan moleküller yüzeyde hareketli haldedirler ve katının yüzeyine tutunamamaktadırlar. Adsorbe olan molekül adsorbanın yüzeyinde esnek bir tabaka oluşturur ve yüzeyde birikmeye başlar. Bu sayede katı yüzey alanı belirlenebilir. Fiziksel adsorpsiyon gerçekleşirken desorpsiyon da olabilmektedir bu yüzden bu proses tersinirdir [43].

Fiziksel adsorpsiyon, düşük konsantrasyona sahip maddelerin ayırma işlemlerinde endüstride sıkça kullanılan adsorpsiyon türlerindendir. Fiziksel adsorpsiyonun temel amacı çözelti içerindeki maddelerin bir katı yardımıyla ayrılmasıdır. Genel olarak havadan su buharının uzaklaştırılması, karbondioksit gibi gazların endüstriyel gazların içeriğinden giderilmesi, istenmeyen kokuların çözeltilerden uzaklaştırılması gibi çeşitli işlemlerde kullanılmaktadır [44].

4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile yüzey üzerindeki moleküllerin değerlik elektronları bir kimyasal bağ oluşturmaktadır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey üzerinde bir molekül boyutunda bir tabaka meydana gelmekte ve moleküller yüzey üzerinde sabit şekilde durmaktadırlar. Mono moleküller adsorban yüzeyinin tamamını kapladığında, adsorpsiyon tamamlanmaktadır. Bu adsorpsiyon genellikle tersinirdir. Yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması durumunda adsorplanan madde rejenerasyona uğrayabilir [43].

4.2.3 Biyolojik Adsorpsiyon

Çözelti içerisinde yer alan moleküllerin bir solvent içerisindeki mikroorganizmalar tarafından adsorplandığı ve biyobozunumun gerçekleştiği yönteme verilen isimdir. Biyolojik adsorpsiyonda, artık bir maddenin yüzeyinde mikroorganizmaların hareket etmesine bağlı olarak fiziksel arıtımın ve biyobozunumun aynı anda gerçekleşmesine

bağlı olarak oluşmaktadır. Mikroorganizma cinsi, sıcaklık, adsorpsiyon ısısı bu adsorpsiyona etki eden etmenlerdir [43].

4.2.4 Elektrostatik Adsorpsiyon

Diğer bir ismi değişim adsorpsiyonudur. Adsorplanan madde ile yüzey arasındaki elektriksel kuvvet nedeniyle meydana gelmektedir. İyon değişimi de bu adsorpsiyona neden olmaktadır. Zıt elektrik yüklerine sahip adsorplanan madde ve adsorban yüzeyinin birbirlerine elektriksel çekim kuvveti uygulması sonucu oluşmaktadır. İyonların elektrik yükünün fazla olması ve aynı zamanda çapının küçük olması daha iyi adsorbe olmalarına neden olmaktadır [43].

4.3 Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler

4.3.1 Çözelti pH'ı

Çözelti pH'ı boyar madde gideriminde önemli parametrelerden biridir. Adsorpsiyon sırasında çözeltinin ph değeri adsorbentin yüzey yüküne ve adsorbatın iyonlaşma derecesi üzerinde etkilidir ve buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesine etki etmektedir [45].

4.3.2 Başlangıç Boya Konsantrasyonu

Boyar madde konsantrasyonu arttıkça boyar madde giderimi azalmaktadır. Boyar madde konsatrasyonunun artması moleküllerin solüsyondan adsorban yüzeyine geçmesine karşı direnç oluşturmaktadır. Yani başlangıç boya konsantrasyonunun yükselmesi moleküller ile adsorban arasında etkileşimi engellemektedir. Normal bir tekstil atıksuyunda boyar madde konsantrasyonu 100 ve 200 ppm (mg/L) arasında değişmektedir [46].

4.3.3 Sıcaklık

Adsorpsiyon sırasında boyar madde yapısında ve adsorbentin yapısında çeşitli değişiklikler meydana gelmektedir. Adsorbentin termodinamik parametreleri $\Delta G°$, $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ gibi parametreler adsorpsiyon kapasitesiyle ilgilidir [47].

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Endotermik olduğu proseslerde bulunmaktadır. Genellikle ekzotermik olduğu için buna bağlı olarak sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [48].

4.3.4 Temas Süresi

Boyar madde gideriminde temas süresi arttıkça giderim de artmaktadır. Pratik açıdan bakıldığında temas süresi adsorpsiyon için önemli parametrelerden biridir. Temas süresi arttıkça ekipman büyüklüğü de artması gerekmektedir bu da işletme açısından maliyeti arttırmaktadır [46].

4.3.5 Adsorban Miktarı ve Karakterizasyonu

Adsorbanın yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı adsorpsiyon kapasitesi için önemli parametrelerdir. Adsorban miktarı arttıkça gözenek boyutu ve adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanı artmakta bu da giderilen madde miktarını ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır [48].

4.4 Adsorpsiyon Kapasitesi

Adsorpsiyon süresince çözelti veya gaz fazında kalan madde ile katı fazda adsorbe edilen madde arasında dinamik bir denge kurulur. Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde ile adsorban arasındaki denge fazı ve konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon olayındaki davranışlarına adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Adsorpsiyon izotermi birçok parametreden etkilenmektedir [49].

Adsorbanın birim kütlesinin denge zamanındaki miktarı:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \tag{4.1}$$

Yüzde Giderim:

$$\text{Giderim (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100 \tag{4.2}$$

Burada,C_0 ve C_e adsorbatın başlangıç ve denge zamanlarındaki konsantrasyonlarıdır (mg/L). *V* çözeltinin hacmi (L) , *W* adsorbanın kütlesi (g) ve q_e (mg / g) adsorbanın birim kütlesinin denge zamanındaki miktarıdır [48].

4.5 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izoterm modelleri teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim hakkında bilgiler verir. Birçok araştırmacı farklı izoterm eğrilerinden yola çıkarak birçok izoterm denklemi keşfetmişlerdir. Langmuir ve Freundlich Modelleri yaygın olarak bilinmektedir. Langmuir İzoterm sorbat için adsorplanmış tek katmanların yapısına göre tüm bağlayıcı bölgelerin eşit affiniteye sahip olduğunu kabul eder. Diğer bir yandan ise Freudlich İzoterm ise heterojen yüzey alanlarının çeşitli affiniteye sahip olduğunu kanıtlar. Branauer Emmett Teller İzotermi (BET), Tempkin İzotermi, Dubinin Radushkevich İzotermi ve Clausius Clapeyron İzotermleri olmak üzere başka izotermler de bulunmaktadır [4].

Bir adsorpsiyon sistemi oluşturabilmek için adsorpsiyon izotermlerini belirlemek temel kuraldır. Adsorpsiyon olayı yüzeyler arası gerçekleştiği için her çeşit fazdan faza geçişlerde ve denge fazındaki kinetik ve mekanik davranışlar iyi bir şekilde belirlenmelidir. Adsorpsiyon izotermlerinin adsorpsiyon prosesinde kullanılma nedenlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Çalışılan maddeler arasından en uygun adsorbenti seçmek,
- Kullanılan adsorbentin ömrünü belirlemek
- Adsorbentin kullanımdan sonra adsorpsiyon kapasitesini belirlemek

4.5.1 Langmuir İzotermi

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi, kullanılan adsorbanın sıvı faz ve katı faz adsorpsiyonlarını açıklamak üzere geliştirilmiş olup, genellikle farklı çeşitteki adsorbanların performansını karşılaştırmak ve miktarını belirlemek için kullanıla gelmektedir [50].

Langmuir izoterminde moleküllerin tek tabakada adsorbe olduğunu ve yüzeyin homojen olduğu varsayılmaktadır. Adsorpsiyon dengesi kurulana kadar homojen yüzey dolar. Denge anında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılır [4].

Langmuir Adsorpsiyon Denklemi aşağıdaki gibidir (4.3) ;

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \tag{4.3}$$

x/m = q_e= birim adsorban yüzeyi üzerinde tutulan madde miktarını

(mg adsorbat/g adsorban)

b = Langmuir denge sabiti

C_e = adsorplanan maddenin derişimi (mg/L)

Langmuir izotermindeki sabitler yukarıdaki denklem kullanılarak C_e / q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilerek bulunabilir C_e'ye karşı C_e / q_e grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından adsorpsiyon kapasitesi ve denge sabitleri bulunabilir [51]. Eşitlik (4.4)' e göre doğrunun eğiminden adsorpsiyon kapasitesi, grafiği kesim noktasından Langmuir Denge Sabiti hesaplanabilir.

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e \tag{4.4}$$

Langmuir izoterminin esas karakteristiği boyutsuz ayırma faktörü (R_L) ile ifade edilir. Çizelge 4.1'de boyutsuz ayırma faktörünün uygunluğu verilmiştir. İzotermin durumunu belirlemek için aşağıdaki (4.5) eşitliği kullanılır.

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_0} \tag{4.5}$$

Burada;

b = Langmuir denge sabiti (1/mg)

C_0 = Adsorblanan molekülün sudaki ilk derişimi (mg/L)

R_L boyutsuz ayırma faktörü izotermin durumunu belirlenmektedir [33].

Çizelge 4.1 Boyutsuz ayırma faktörünün langmuir izotermine uygunluğu [33]

R_L Değeri	**Uygunluk**
$R_L > 1$	Uygun değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

4.5.2 Freundlich İzotermi

Freundlich İzotermi sıklıkla çözeltinin adsorplanması ve yüzey heterojenliği ile ilgili olup sorbentteki enerji ve üssel dağılımın deneysel tanımlamaların açıklanmasında kullanılır. Genellikle sıvı çözeltilerde kullanılır [50]. Freudlich İzotermi heterojen yüzey alanlarının çeşitli affiniteye sahip olduğunu kanıtlar [4]. Freundlich İzoterm Modelinde Langmuir İzoterm Modeli örnek alınarak bazı düzenlemeler yapılarak ilgili denklem ortaya çıkmıştır.

Freundlich izoterm denklemi eşitlik (4.6)'daki gibidir:

$$\frac{x}{m} = K_f\, C_e^{1/n} \tag{4.6}$$

x/m = q_e = birim adsorban yüzeyi üzerinde tutulan madde miktarını
(mg adsorbat/g adsorban)

K_f =Freundlich denge faktörü (mg absorbat/g adsorban) (L su/mg adsorban)$^{1/n}$

C_e = adsorplanan maddenin derişimi (mg/L)

$1/n$ =Freundlich yoğunluk parametresi

Freundlich izotermindeki sabitler yukarıdaki denklem kullanılarak log (x/m)'ye karşı log C_e grafiği çizilerek bulunabilir [51].

$$log\frac{x}{m} = logK_f + \frac{1}{n} logCe \tag{4.7}$$

ln Ce'ye karşı ln (x/m) 'in grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi 1/n'i, kesişimi ise $\ln K_f$ 'yi verir.

4.5.3 Temkin İzotermi

Temkin İzotermi, yüzeysel adsorpsiyon bağlanma bölgeleri üzerinde düzgün bir bağlanma enerjisi dağılımı göstermesi beklenir [45].

$$qe = \frac{RT}{b} (\ln AC_e) \quad (4.8)$$

$$qe = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (4.9)$$

$$qe = \beta \ln A + \beta \ln C_e \quad (4.10)$$

$$\beta = \frac{RT}{b} \quad (4.11)$$

β: Tempkin sabiti (J/mol)

R: Gaz sabiti (8.314 J/molK)

T: Sıcaklık (K)

q_e'ye karşı *ln* (C_e) grafiğinden A ve β sabitleri bulunabilir [52].

4.6 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Kinetik çalışmalar kesikli sistemde tüm alanlarda optimum koşulları belirlenmesi için önemlidir. Kinetik çalışmalar adsorpsiyon mekanizması ve hız kontrol basamaklarının kontrolü kütle transferi ve kimyasal reaksiyon prosesi ile ilgili bilgiler verir. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model ve Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model en çok kullanılmak üzere Weber-Moris, Elovich, Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Modelleri gibi çeşitli kinetik modeller de mevcuttur. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyonun oluşumu ve devamı, denge koşullarındaki adsorbentin ve adsorbatın yapısı hakkında bilgiler verir. Ayrıca prosesteki sıcaklık değişimleri hakkında da bilgiler verir [4].

4.6.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model Denklemi

Hız sabiti yüksek adsorpsiyon denklemlerinde kullanılır. Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Denklemi (4.12) eşitliğindeki gibidir.

$$log(q_e - q_t) = log q_e - \frac{k_1}{2.303}.t \qquad (4.12)$$

q_e =Denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t = t (dak) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_1 = yalancı birinci dereceden kinetik model hız sabiti (dak^{-1})

$log(q_e-q_t)$ e karşı *t* grafiğinden k_1 ve q_e hesaplanır [53].

4.6.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model Denklemi

Ho ve McKay tarafından bulunmuştur. Eşitlik (4.13)'te model denklem verilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}.t \qquad (4.13)$$

k_2 = Yalancı ikinci dereceden kinetik hız sabiti (g/mg.dak)

t/q_t 'e karşı t grafiğinden k_2 ve q_e hesaplanır [54].

4.6.3 Elovich Kinetik Denklemi

Elovich denklemleri genellikle kimyasal bağlanma kinetikleri için uygulanabilir. Adsorplanan yüzeyin heterojen olduğu sistemlerde bu denklem genellikle geçerlidir. Adsorpsiyon kinetiği Elovich Modeli ile (4.14), (4.15), (4.16) eşitlikleri ile aşağıdaki gibi açıklanabilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = aexp(-bq_t) \quad (4.14)$$

q_t=0, t=0 ve q_t= q_t, t=t olarak uygulandığında aşağıdaki gibi sonuçlanmaktadır.

$$q_t = \frac{1}{b}\ln (A_T b) + \frac{1}{b}\ln (t+t_0) \quad (4.15)$$

Elovich hız denkleminde t_0'ın 1/(ab) olduğunda a ve b parametrelerdir. Eğer ki abt >> 1 olursa denklem aşağıdaki gibi basitleştirilebilir.

$$q_t = \frac{1}{b}\ln (A_T b) + \frac{1}{b}\ln t \quad (4.16)$$

q_t ve lnt oranının grafiğinde (1/b)'nin eğimi ve 1/b ln(A_Tb)'nin kesişimi arasında lineer bir ilişki vardır [50].

4.6.4 Partikül içi Difüzyonu Kinetik Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir. Eşitlik (4.17)'te model denklem verilmektedir.

$$q_t = k_{id}.t^{1/2} + c \quad (4.17)$$

k_{id} = Partikül içi difüzyonu kinetik model hız sabiti (mg/g.dak$^{1/2}$)

c= Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı (mg/g)

q_t e karşı $t^{1/2}$ grafiğinden k_{id} ve c hesaplanır [55].

4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Arrhenius Denklemi'ne göre (4.18);

$$lnk = lnA - \frac{E_a}{RT} \tag{4.18}$$

E_a = Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi (KJ/mol)

k = Adsorsorpsiyon hız sabiti

A: Bağımsız sıcaklık faktörü (g/mg.dak)

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

Adsorpsiyon hız sabiti k; k_1 (Pseudo-birinci derece kinetik modeli) veya k_2 (Pseudo-ikinci derece kinetik modeli) en uygun kinetik model seçilerek hesaplanır. ln k ya karşı 1/T grafiğinden E_a hesaplanır.

E_a'nın büyüklüğü Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonlar için farklılık gösterir. Fiziksel adsorpsiyon reaksiyonları tersinirdir, dengeye ulaşılması hızlıdır ve böylece enerji gereksinimleri daha küçüktür (5-40 kJ /mol). Kimyasal adsorpsiyon reaksiyonları spesifiktir, bağlar arası çekim daha kuvvetlidir bu yüzden yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir (40–800 kJ/mol) [56].

Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG), Entalpi Değişimi(ΔH) ve Entropi Değişimi (ΔS) aşağıdaki denklemler yardımı ile hesaplanabilir [57].

$$\Delta G = -RT\ln\left(\frac{C_{Ae}}{C_e}\right) \tag{4.19}$$

$$log\left(\frac{C_{Ae}}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \tag{4.20}$$

BÖLÜM 5

DENEYSEL TASARIM

Adsorpsiyon prosesinde adsorban ile adsorbat arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermleri ve kinetikleri gibi klasik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Bu klasik yöntemler ile çok fazla deney ile çalışılmakta ve az bilgiye ulaşılmaktadır. Ayrıca çalışılan şartlar değiştiği takdirde verim hesabı yeni denemelerle belirlenmektedir. Bu yüzden son yıllarda klasik optimizasyon yerine matematiksel metodlar ile değişkenler belirlenerek deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak daha uygun koşullara ulaşıldığı belirlenmiştir. İstatiksel analizlerle beraber bağımsız değişkenler belirlenmekte ve bu değişkenlerin etkileşimleri de göz önünde bulundurularak model eşitlikleri analiz edilmektedir [58].

5.1 Optimizasyon Nedir?

Bir prosesin hedefine bağlı olarak, bağımsız değişkenlerin birbirleri ile ilişkileri ve bu değişkenlerin hedefe olan etkileri değerlendirilerek birlikte uygulanma yöntemine optimizasyon denilmektedir. Önceden belirlenmiş hedef kriterlerine göre prosesi maksimize veya minimize etmek için bağımsız değişkenlerin durumlarını değiştirmek amaçlanır. Optimizasyonun amacı proses tasarımlarını verimli hale getirmek, maliyeti minimuma indirmektir. Bilgisayar yazılımları sayesinde son yıllarda mühendislik uygulamaları ve sayısal analiz uygulamalarında teknoloji hızla gelişmektedir [59].

5.2 Deneysel Tasarım Nedir?

Tarihte ilk olarak Genetikçi ve Matematikçi Fisher tarafından bulunmuştur. Günümüzde hala bilim dünyasında ve iş alanlarında Fisher tarafından bulunan analiz ve tasarım metodları kullanılmaktadır.

Deneysel tasarımda amaç bütün değişkenleri ele alarak, değişken faktörlerin algılanması, aralarındaki ilişkilerin belirlenmesine bağlı olarak geniş aralıklarda tahmin yürütmektir.

Deneysel tasarım sonucunda, elde edilen veriler analiz edilerek optimum koşullar belirlenerek optimizasyon yapılmaktadır. Bunların yanında deneysel tasarımda faktörler arasındaki bağlantıların sonuçlar ile ilgili olup olmadığı da belirlenmektedir.

Deneyler yapılmadan önce bilgiler toplanarak teorik modeller belirlenilmektedir. Bu sayede verim arttırılır, bilgi sağlanır ve kısa yoldan araştırma yapılması istenen konuya yoğunlaşılır.

Deneysel tasarımda izlenen yollar aşağıdaki gibidir;

- Hedef belirlenir.
- Araştırılacak konunun iyi anlaşılması sağlanır.
- Az öneme sahip konular bulunur.
- Optimum koşullar belirlenir.
- Deney esnasında analiz edilen değişkenler, değişkenlerin seviyeleri ve varyasyon aralıkları belirlenir.
- Deney sonucunda ölçülebilir değişkenler ve bu değişkenlerin sonuca olan etkileri belirtilir.
- Tüm tasarımlar arasında hedefe en uygun tasarım seçilir [60].

Deneysel tasarım sırasında değişkenlerin seviyeleri, değişkenler için kaç tekrar yapılacağı, veri analiz teknikleri, girdi değişkeni değiştiği takdirde cevap değişkeni üzerindeki etkilerin incelenmesi gibi çeşitli bilgiler elde edilir ve yorumlanır [61].

5.3 Deneysel Tasarım Yöntemleri

5.3.1 Klasik Deneysel Tasarım

Klasik deneysel tasarımda etkileşimlerin tümü yok sayılmadığı takdirde ana etkilerin tahminlerine ulaşılmada bilgiye ulaşmada zorluk yaşanmaktadır. Klasik yöntemde bir değişken değiştirilip diğer değişkenler sabit tutulmaktadır. Buna göre değiştirilen parametreye göre sistemde etkiler belirlenmektedir. Sabit tutulan kontrol edilmeyen değişkenler ile ilgili pek fazla bilgiye ulaşılamaz. Klasik yöntemler sonucunda çok fazla sapmalar oluşmaktadır. Ayrıca diğer yöntemlere göre klasik yöntemde fazla zaman harcandığına ve ekonomik açıdan maliyetli olduğuna varılmıştır. Bu yüzden klasik yöntemler yerine günümüzde daha verimli istatiksel yöntemler kullanılmaktadır [62].

5.3.2 İstatiksel Yöntem ile Deney Tasarımı

Klasik deneysel tasarım yöntemlerinin verimsiz olmasından dolayı regresyon ve varyans istatiksel analiz yöntemlerine ilginin artmasına neden olmuştur.

5.3.2.1 Varyans Analizi

Varyans Analizi diğer bir adı ANOVA olan istatiksel modellerin ve bu modellere bağlı olan diğer işlemlerin biraraya gelerek oluşturdukları istatiksel modellerdir. Varyans ortalamanın örneklem değerlerden çıkarılması ile elde edilen sapmaların karelerinin ortalamasıdır. Ortalama değerin etrafındaki niceliklerin ölçülmesinde varyans ve varyansın karekökü ile yapılan standart sapmalar kullanılır [60].

5.3.2.2. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)

Cevap Yüzey Yöntemi eleme denemeleri, bölge araştırması ve ürünün optimizasyonu olmak üzere 3 aşamadan oluşmaktadır. Eleme denemelerinin amacı az sayıda ve verimli olarak denemelerin yapılmasına olanak vermektedir. Bölge araştırmasının amacı eleme denemelerinde belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin hedefinde oluşturdukları sonuçların optimum koşullara uygun olup olmadığının kontrol edilmesidir. Üçüncü aşama ise optimum koşullara ulaşıldığında başlamaktadır. Gerçek hedef fonksiyonu optimum noktada eğrilik gösterir, bu eğrilerin tahmininde doğrusal

olmayan modeller, ikinci dereceden polinomiyal modeller, eksponensiyel modeller ve üssel modeller kullanılır. Cevap Yüzey Yöntemi'nde cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki bilinmediği için matematiksel denklemler tahmin edilmesi gerekmektedir. Sistemin cevabı doğrusal fonksiyon ile uyumlu ise birinci dereceden polinomiyal denklem model, eğer cevap yüzeyinde eğrilik var ise ikinci dereceden polinomiyal denklem veya yüksek dereceli polinomiyal denklemler kullanılabilir [63].

Cevap Yüzey Yönteminde bağımsız değişkenlerin özel kombinasyonlarından elde edilen hedef değişkenine bağlı olarak perfomans değerlendirilmesi yapılabilir. Bu yüzden bağımsız değişkenin gerçek değeri olan X_i, bağımsız değişkenin merkez noktasındaki değeri olan x_o, bağımsız değişkenin boyutsuz değeri x_i kullanılarak ve aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir [60].

$$\mathrm{Xi} = \frac{Xi - Xo}{\Delta\,\mathrm{Xi}}, i = 1, 2, 3, \ldots .. k \qquad (5.1)$$

5.3.2.3 Box Behnken Deneysel Tasarım (BBDT)

Box ve Behnken tarafından 1980 yılında bulunmuştur. İkinci dereceden cevap yüzey denklem modelleri arasında en çok kullanışlı modeldir. En az 3 adet bağımsız değişkene sahip olması gerekmektedir. Faktörlerden biri merkez seviyede sabit tutularak diğer faktörler üzerinde etkiler araştırılmaktadır. Çizelge 5. 1 incelendiğinde C faktörü sabit tutulduğunda A ve B faktörlerinde farklı kombinasyonlar kullanılmaktadır. Aynı şekilde A ve B faktörleri de sabit tutulup aynı prosedürler uygulanarak etkiler belirlenmektedir [64].

Çizelge 5.1 Box Behnken deneysel tasarım modeli [64]

Deney Sayısı	A	B	C
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

BÖLÜM 6

LİTERATÜR TARAMASI

Tekstil atıksuları genellikle doğada çok fazla problem yaratmaktadırlar. Bu konu hakkında günümüzde birçok araştırma yapılmakta ve çevre kirliliğinin önüne geçilmesi istenilmektedir. Tarımsal atıkların ve yan ürünlerinin fazla miktarda olması, birden fazla adsorpsiyon prosesinde kullanılabilmesi, basit, kolay ve ucuz olması literatür araştırmalarında da görüldüğü gibi tekstil atıksularının gideriminde bu maddelerin kullanımını arttırmıştır. Ayrıca yapılan literatür taramalarında deneysel tasarım yöntemine sıkça rastlanılmıştır. Buna göre tasarım yönteminin kullanımı optimum koşulların belirlenmesi, deneysel faktörlerin arasındaki bağlantıların sonuçlar ile ilgili olup olmadığının da sonucuna varılmasında çok büyük rol oynamaktadır. Bu bölümde literatürde yer alan çalışmalara yer verilmiş, atık sulardaki Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin giderimi için çeşitli adsorbanlar ile yapılan çalışmalar hakkında bilgiler sunulmuştur.

Nga vd. tarafından 2017'de yapılan çalışmada; Reaktif Mavi 19'un sulu çözeltilerden gideriminde yüksek performanslı etkenlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Hafif kurutma ile solvent kaplanmış Kitosan Filmler hazırlanmıştır. Kitosan Filmler, X-ray ışını kırınımı, Alan Salım Taramalı Elektron Mikroskobu ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. RM 19 gideriminde temas süresi, pH, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir.
Kesikli sistemde adsorpsiyon izotermleri, kinetiği ve desorpsiyonu belirlenmiştir. Çıkan sonuçlara göre Kitosan Filmler için optimum adsorpsiyon performansı ve en yüksek

adsorpsiyon kapasiteleri 20 ve 40 C^0 sıcaklıkta sırasıyla 799 ve 822.4 mg/g'dır. Adsorpsiyon kinetiğine en çok uyan model Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model olmuştur. Kitosan Filmler, pH 11'de 30 dakika içerisinde %80'inin desorpsiyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu çalışmada Kitosan Filmler atıksu içerisindeki RM 19 gideriminde etkili ve kolay bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır [46].

Mustafa vd. tarafından 2017'de yapılan çalışmada; beyaz çürükçül mantarlardan olan *Panus tigrinus* biyosorbent olarak kullanılarak Reaktif Mavi 19 giderilmesinde kullanılmıştır. Proses parametreleri olarak başlangıç boya konsantrasyonu (50-100 mg/L), temas süresi (30-90 dakika), ve pH (2-6) seçilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon prosesini açıklayan adsorpsiyon denge ve kinetiği belirlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında Azo boyar maddesi gideriminde beyaz çürükçül mantarların büyük bir potensiyel gösterdiğine varılmıştır. Maksimum giderimin pH 2, temas süresinin 90 dakika, başlangıç boya konsantrasyonunun 50 mg/L olduğu koşullarda %83.18 olduğu görülmüştür. Langmuir İzotermi'nin Reaktif Mavi 19 gideriminde en uygun izoterm olduğu belirlenmiş, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli'nin kinetik sonuçlara göre en uygun olduğu model olarak belirlenmiştir [65].

Dehvari vd. tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada; nar tohumu tozu kullanılarak Reaktif Mavi 19 içeriğine sahip tekstil atıksularının gideriminde adsorpsiyon izotermleri ve kinetikleri araştırılmıştır. Adsorban miktarı, pH ve temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri ayrıca Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli ve Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli analiz edilmiştir. Sonuç olarak adsorban miktarı, temas süresi ve karıştırma hızının boyar madde gideriminde direk etki ettiği görülmüştür. İlk 60 dakikada maksimum giderim gerçekleşmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın direk etkisi olmadığı görülmüştür. Freundlich İzotermi en uygun olan izoterm modeli olarak belirlenmiş ve Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model adsorpsiyon modeline en uygun olan kinetik model olarak belirlenmiştir. Deney sonucunda nar tohumlarının yeni bir doğal adsorban olarak seçilebileceği sonucuna varılmış. Ayrıca çevre temizliğinde adsorpsiyon kapasitesinin çok iyi olduğu görülmüştür [45].

Ciobanu vd. tarafından 2016'da yapılan çalışmada; Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin hidroksiapatit nanotozları ile adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Kesikli adsorpsiyon sisteminde adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkileri değerlendirilmiştir. 20 ^{0}C ve pH'ın 3 olduğu koşulda en yüksek boyar madde giderimi sırasıyla kireçlenmemiş nanohidroksiapatit için %95.58, kireçlenmiş nanohidroksiapatit için % 86.95 olduğu elde edilmiştir. Deneysel verilere göre kinetik çalışmalarda Yalanci İkinci Dereceden Kinetik Modelin, Langmuir İzoterm'inin de denge koşullarında uygun olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi kireçlenmemiş nanohidroksiapatit için 90.09 mg/g, kireçlenmiş nanohidroksiapatit için 74.97 mg/g olduğu bulunmuştur [66].

Balarak vd. tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada; *Lemna minör*'ün biyosorbent olarak kullanılarak Reaktif Mavi 19 boyar maddesi giderilmiştir. Ph, adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler üzerine çalışılmıştır. Langmuir, Freundlich, Temkin İzotermleri analiz edilmiştir. Boya konsantrasyonu 25 mg/L'den 200 mg/L 'ye yükselmesi ile denge kapasitesi 7.12 mg/g'dan 46.51 mg/g'a yükselmiştir. Langmuir İzoterm'i en uygun izoterm olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model olarak seçilmiştir. Gibbs Serbest Enerjisi, Entropi, Entalpi gibi termodinamik parametreler sorpsiyon prosesi için uygun ve ekzotermik olduğu belirlenmiştir. *Lemna Minor'*in tekstil sularının gideriminde adsorbent olarak kullanımı uygun bulunmuştur [67].

Devi vd. tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada; kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak tatlı su yosunları ve deniz yosunlarının potensiyelinin RM 19 giderimindeki etkisi belirlenmiştir. Çözelti Ph'ı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, adsorban miktarı, karıştırma hızı, parçacık boyutu ve sıcaklık gibi birçok deneysel parametre belirlenmiş ve optimum deneysel koşullar seçilmiştir. Asidik ortamda pH 1.5'ta biyokütle ve boya parçacıkları arasındaki elektriksel bağlanma kuvveti nedeniyle en yüksek giderim gerçekleşmiştir. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin İzotermleri adsorpsiyon davranışı için belirlenmiştir. Yalancı Birinci Dereceden

Kinetik Model, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, Elovich Model Ve Partikül İçi Difüzyon Modeli adsorpsiyon kinetiği için belirlenmiştir. Deneysel verilere göre Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model uygun görülmüştür. Temkin Adsorpsiyon İzotermi diğer modeller ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon verilerine ve konsantrasyonlarına en uygun model olarak seçilmiştir [50].

Radaei vd. tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada; Aktif karbon ile kaplanmış nar kabukları kullanılarak RM 19 adsorpsiyonunda Cevap Yüzey Yöntemi (CCY) uygulanarak optimize etmeyi amaçlamışlardır. 2^4 faktöriyel Merkez Kompozit Dizaynı (MKD) kullanılarak, pH, adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süresi etkilerinin boyar madde gideriminde verimi incelenmiştir. 500 ^oC'de havalandırılmış ortamda %50 fosforik asit ile aktive edilmiş aktif karbon hazırlanmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH geniş aralıklar arasında seçilmiştir. Temas süresi ve adsorban miktarı için deney öncesi testler yapılmıştır. 31 adet deney belirlenmiştir. MiniTab (16.1) programı regrasyon ve grafik analizi için kullanılmıştır. Sonuç olarak başlangıç boya konsantrasyonu azalıp, pH, adsorban miktarı ve temas süresi arttıkça giderimin arttığı görülmüştür. Varyans analizi (ANOVA) sonucunda R^2 değeri %99.17 bulunmuştur ve polinomiyal modelin uygun olduğu görülmüştür. Optimum koşullar pH 11, adsorban miktarı 1.025 g/L, başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L ve temas süresi 6.8 dakika olduğu görülmüştür. Beklenen giderim %98.1 iken yapılan deney sonucunda elde edilen giderim %98.7 olarak yaklaşık bir sonuç elde edilmiştir [68].

Khoo vd. tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada; boyar madde gideriminde tarımsal bir atık olan şeker kamışı küspesi kullanılarak belirli faktörlerin etkileri belirlenerek Plackett Burman Deneysel Tasarım (PBDT) yöntemi kullanılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorban miktarının Bazik Mavi 3 ve Metilen Mavisi çözeltilerindeki etkileri araştırılmıştır. Aynı zamanda bu parametreler ile Bazik Sarı 11 üzerinde de çalışılmış ama parametrelerin hiçbir etkisi olmadığı görülmüştür. Maksimum boyar madde gideriminin olduğu optimum koşullar ve parametreler arasındaki bağlantılar Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Her iki boyar madde için korelasyon faktörü (R^2) 0.9947 ve 0.9967 bulunmuştur. Bazik Mavi 3 için en

yüksek giderim %98.59, 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve 0.13 g adsorban miktarı olduğu görülmüştür. Metilen Mavisi için ise optimum koşullar 72 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve 0.18 g adsorban miktarının %95.19 giderimin olduğu koşullar belirtilmiştir. Deneysel verilere göre %3'ten az hata payı olduğu sonucuna varılmıştır [2].

Asgher vd. tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada; pahalı olmayan ve çevrede kolayca bulunan linyoselülozik atık olan *Citrus sinensis* biyolomateryali kullanılarak sulu çözelti içerisindeki reaktif antrakinon boyar maddesinin giderimini sağlamaktır. Boyar maddenin giderilmesinde biyosorbentin immobilizasyonu ve kimyasal arıtmanın etkileri araştırılmıştır. Biyosorbent asetik asit kullanılarak organik ve inorganik maddelerle kimyasal işlem görerek Reaktif Mavi 19 Ve Reaktif Mavi 49 boyar maddelerinin gideriminde 60 dakikada dengeye erişerek sorpsiyon kapasiteleri arttırılmıştır. İmmobilizasyon sırasında biyosorbentin kalsiyum aljinat boncuklarına girmesi sorpsiyon kapasitesini düşürmüş dengeye ulaşma zamanı 120 dakikaya uzamıştır. Ortam pH'ı 2 olduğunda maksimum giderim elde edilmiştir. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model hız denkleminde proses en hızlı düzeyde olmuştur (R^2=0.99). Ayrıca denge verileri Freundlich, Langmuir ve Temkin izotermlerine uygunluk sağlamıştır. Biyosorbentteki fonksiyonel gruplar ve biyokütle yüzeyindeki morfolojik değişiklikleri incelemek için FTIR analizi ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda *C.sinensis* biyosorbenti hammadde olarak ve asetik asit ile kimyasal işlem görerek immobilize edilmiş olarak Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Mavi 49 boyar maddelerinin gideriminde kullanılabilir sonucuna varılmış. Langmuir, Freudlish ve Temkin izotermleri sorpsiyon prosesine uyduğu görülmüştür. Asetik asit ile işlem görmüş biyosorbenti kullanılarak, Reaktif Mavi 19 için maksimum sorpsiyon kapasitesi 75.19 mg/g, Reaktif Mavi 49 için maksimum sorpsiyon kapasitesi 232.56 mg/g olarak bulunmuştur [69].

Ahmed vd. tarafından 2012 yılından yapılan çalışmada; portakal kabuğu varlığında anyonik yapıda olan Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin sorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. İşlem görmemiş portakal kabuğu, katyonik yüzey aktif madde olan Setrimetilamonyum bromür kullanılarak modifiye edilen portakal kabuğu, sodyum

hidroksit ile işlem gören portakal kabuğu ve Setrimetilamonyum bromür kullanılarak sodyum hidroksit modifiyeli portakal kabuğu olmak üzere 4 farklı adsorban kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Çeşitli adsorbanların kullanıldığı RB 19 gideriminde farklı pH ve sıcaklıklarda farklı adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Proses süresinde hız sabitleri ve hız dereceleri belirlenmiştir. Setrimetilamonyum bromür modifiyeli formdaki portakal kabukları pH'ın 4 olduğu durumda en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca denge bilgileri Langmuir ve Tempkin izotermlerine ve birinci derece kinetik hız denklemine uygun olduğu görülmüştür [7].

Azizi vd. tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada; başlangıç pH'ı, adsorban miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonlarının Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin gideriminde 3 farklı değişken kullanılarak Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılarak optimize edilmiştir. Optimum koşul olarak pH için 3.06, adsorban miktarı için 9.34 g/L ve başlangıç boya konsantrasyonu için 97.65 mg/L sonucuna varılmıştır. Cevap Yüzey Yöntemi'ne göre teorik giderimin %95 olduğu tasarımda adsorpsiyon kapasitesi %94.47 bulunarak teorik değere yaklaşıldığı belirlenmiştir. Kağıt ve Kabuk Atıkları kullanılarak Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin adsorpsiyon prosesinde ANOVA sonuçlarına göre R^2 değeri 0.995 bulunmuştur. Gerçek tekstil suyundan (RM 19 içeren örnek) alınan örnekte optimum koşullarda giderimin %77.67 olduğu görülmüştür [52].

Çiçek vd. tarafından 2007 yılından yapılan çalışmada; Reaktif Mavi 19 (RM 19), Reaktif Kırmızı 195 (RK 195) ve Reaktif Sarı 145 (RS145) boyar maddeleri kullanılarak un fabrikasından yan ürün olarak elde edilen buğday sapları ile adsorpsiyonunun başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban konsantrasyonu ve adsorban boyutunun etkisi incelenmiştir. RM 19, RK 195 ve RS 145 boyar maddelerinin buğday sapındaki adsorpsiyon kapasitesi, sıcaklık ve başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça artmış. Başlangıç pH'ı ve adsorban konsantrasyonu arttıkça RB 19, RK 195 and RS 145 maddelerinin buğday sapındaki adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermleri uygulanarak doğrusal deneysel denge sabitlerine bağlı olarak analiz yöntemleri kullanılarak deneysel sıcaklık ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Reaktif boyar maddelerin buğday sapı kullanılarak giderimindeki verimi azalarak RS 145 >RM 19 >RK 195 şeklinde sıralanmıştır. Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli ve Weber–Morris Kinetik Modeli kullanılarak deneysel verileri ve ayrıca Parçacık İçi Difüzyonu Modeli kullanılarak yüzey adsorpsiyonu bulunmuştur. Regresyon sabiti (R^2) Yalancı İkinci Derece Kinetik Denklemi için 0.99'dan daha yüksek bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar kullanılan reaktif boyar maddeler için adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir [70].

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMA

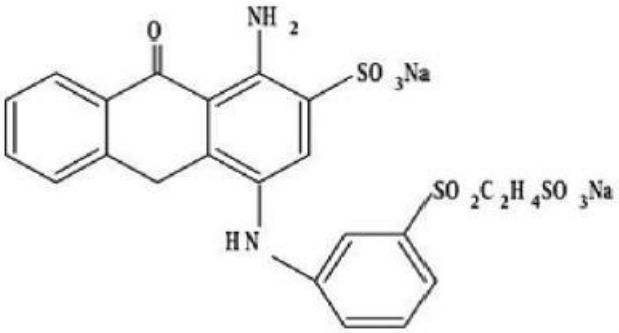
7.1 Kullanılan Malzemeler

7.1.1 Reaktif Mavi 19 (RM 19)

Reaktif Mavi 19 (RM 19)'un adsorpsiyon proseslerinde kullanılması verimi arttırdığı ayrıca ekonomik yönden de uygun bir boyar madde olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden yapılan deneyde Reaktif Mavi 19 boyar maddesi kullanılmıştır. Deney sırasında kullanılan boyar madde Gülerçin Kimya A.Ş.'den tedarik edilmiştir. Reaktif Mavi 19 boyar maddesine ait yapısal özellikler Çizelge 7.1'de belirtilmiştir. Şekil 7.1'de kimyasal yapısı gösterilmiştir.

Çizelge 7.1 Reaktif Mavi 19'un yapısal özellikleri

Kimyasal İsmi	Reactive Blue 19 /Remazol brilliant blue R
IUPAC İsmi	disodium;1-amino-9,10-dioxo-4-[3-(2-sulfonatooxyethylsulfonyl)anilino]anthracene-2-sulfonate
Molekül Formülü	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$
Molekül Ağırlığı	626.533 g/mol
CAS No	2580-78-1
EC No	219-949-9
λ_{max}	595 nm



Şekil 7.1 RM 19'un kimyasal yapısı [45]

7.1.2 Kullanılan Adsorbanlar

Günümüzde kullanılan adsorbanların üretim ve işletme maliyetlerinin fazla oluşundan dolayı geleneksel olmayan ve uygun adsorban kullanımı hızla artmıştır. Tarımsal atıkların ve yan ürünlerinin fazla miktarda olması, birden fazla adsorpsiyon prosesinde kullanılabilmesi, basit, kolay ve ucuz olmasından dolayı Mısır Koçanı ve Muz Kabuğu adsorban olarak kullanılmıştır.

7.1.2.1 Mısır Koçanı

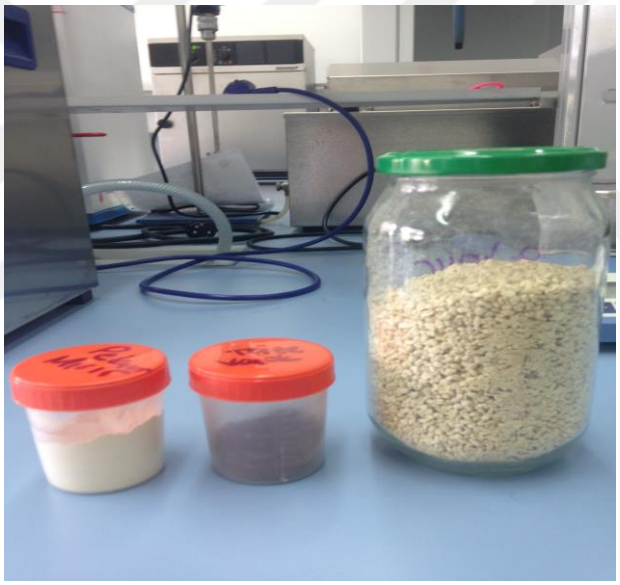
Buğday ve arpadan sonra en çok tüketilen bitki olarak mısır tüketilmektedir. Mısır Koçanı'nın iyi emme özelliğinin olması, parçalanmaya karşı dirençli olması ve çevreye ve sağlığa zarar vermeyen bir madde olmasından dolayı adsorban madde olarak seçilmiştir.

Mısır Koçanları, Pendik'te hayvan yemi satan yerel bir marketten alınmıştır. Mısır koçanları ilk önce içerisindeki olası yabancı maddelerden kurtarmak için distile su ile yıkanmıştır. Ardından nemi uzaklaştırmak için 70 ^{o}C sıcaklıktaki etüvde 72 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş mısır koçanları mikserden geçirilip ASTM standart eleklerinin yardımıyla -50+100 mesh boyutuna getirilerek Şekil 7. 2'te kullanılan kaplar içerisine yerleştirilmiştir.

7.1.2.2 Muz Kabukları

Muz meyvesi tüketildikten sonra ciddi çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu yüzden tarımsal atık olan muz kabukları kurutularak tekrar değerlendirilmekte ve her geçen gün bu yöntem yaygınlaşmaktır. Tarımsal bir atık olan muz kabuğu adsorban madde olarak bu çalışmada seçilmiştir.

Muz kabukları Kocaeli'de yerel bir manavdan alınan muzlardan elde edilmiştir. Muz kabuğu olası kirliliğe karşı distile su ile iyice yıkanmıştır ve kurutma işleminden önce 0.5 - 1 cm boyutlarında küçük parçalara ayrılmıştır. Ardından nemi uzaklaştırmak için 70 ^{o}C'de olan etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş muz kabukları mikserden geçirilip ASTM standart eleklerinin yardımıyla -50+100 mesh boyutuna getirilerek Şekil 7.2'te kullanılan kaplar içerisine yerleştirilmiştir.



Şekil 7.2 Öğütülmüş mısır koçanı ve muz kabukları

7.2 Kullanılan Cihazlar

7.2.1 Etüv

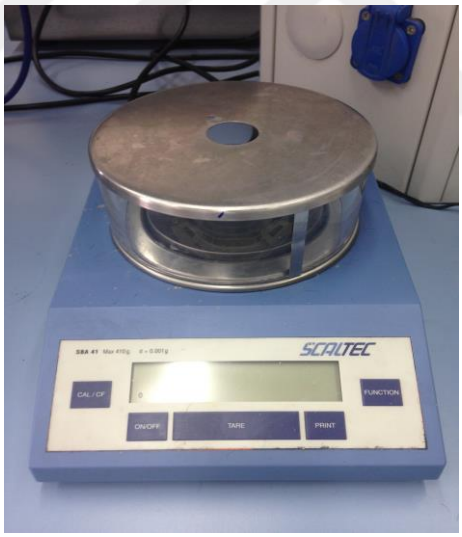
Adsorpsiyon işleminden önce olası kirlenmeye karşı distile su ile yıkanan mısır koçanı ve muz kabukları 70˚C sabit sıcaklıktaki Memmert UM 400 marka etüvde kurutulmuştur.



Şekil 7.3 Memmert UM 400 marka etüv

7.2.2 Terazi

Deneylerde kullanılan malzemelerin tartılması amacı için, 0.001 g hassaslığındaki, 0-410 g tartım kapasitesine sahip SCALTEC SBA 41 cihazı kullanılmıştır.



Şekil 7.4 SCALTEC SBA 41 marka terazi

7.2.3 pH Metre

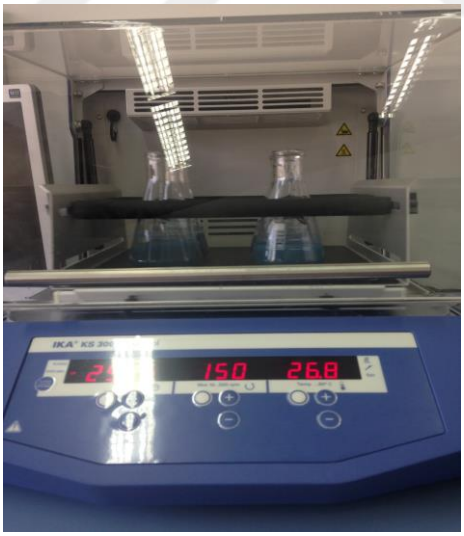
pH ölçümlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla pH aralığı 0-14 olan ve 0.01 doğruluk hassasiyetine sahip WTW–pH 340 cihazı kullanılmıştır.



Şekil 7.5 WTW–pH 340 marka pH metre

7.2.4 Orbital Çalkalayıcı

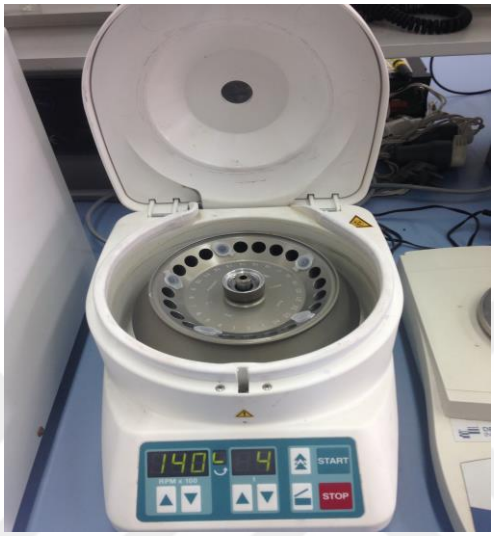
Adsorpsiyon deneyleri IKA KS 4000 IC markalı, maksimum 500 rpm ve 80˚C'ye ayarlanabilen orbital çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler süresince 25˚C sabit sıcaklıkta ve 150 rpm sabit hızında çalışılmıştır.



Şekil 7.6 IKA KS 4000 IC markalı orbital çalkalayıcı

7.2.5 Mikro Santrifüj

Spektrofotometrik analizler öncesinde deneylerde kullanılan 0.25 ml hacmine sahip Reaktif Mavi 19 çözeltisini hazırlamak için 0-14000 devir/dakika ayarlanabilir HETTICH marka mikro santrifüj cihazı kullanılmıştır.



Şekil 7.7 HETTICH marka mikro santrifüj cihazı

7.2.6 UV Spektrofotometre

Çözeltilerin boyar madde konsantrasyonlarını ölçmek için 200-1100 nm aralığında okuma yapabilen, SHIMADZU marka UV-150-02 çift ışınlı cihazı kullanılmıştır. Tüm deneylerde 595 nm değerine ayarlanarak gerekli ölçümler yapılmıştır.



Şekil 7.8 SHIMADZU marka UV-150-02 çift ışınlı cihazı

7.3 Deneysel Çalışmaların Planlanması

Deneysel tasarımdan önce yapılan litaratür taramasına uygun olarak 25^{o}C, 35^{o}C ve 45^{o}C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Bu çalışmalar ile mısır koçanı ve muz kabuğu kullanılarak yapılan boyar madde giderim prosesinde sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde çok önemli etkisi olmadığı belirlenmiştir. Bu yüzden tüm deneyler 25^{o}C'de uygulanmıştır. Yapılan literatür taramasına uygun olarak farklı boya derişimleri, farklı adsorban miktarları ve farklı pH'larda ön çalışmalar yapılmıştır. Harcanan zamanı ve enerjiyi minimuma indirmek amacıyla deneysel tasarıma başvurulmuş ve Design Expert 7.0 programı kullanılarak ANOVA analizi yapılmıştır. Buna göre deneysel parametre olarak çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkin parametreler olduğu sonucuna varılmıştır. İncelenecek olan parametreler için seçilen tasarım yöntemine göre birbirine eşit uzaklıktaki faktörler seçilmiştir. Yapılan tasarım yöntemine göre 5'i aynı parametrelere sahip 17 deneyin yapılması belirlenmiştir. Çalışmalar adsorban olarak seçilen mısır koçanı ve muz kabuğu için ayrı ayrı uygulanmıştır. Çizelge 7.2'de deney parametreleri, Çizelge 7.3'te ise Box-Behnken Deney Tasarımına göre incelenen parametre değerleri verilmektedir.

Çizelge 7.2 Deney parametreleri

pH	2	4	6
Boyar Madde Konsantrasyonu(ppm)	100	200	300
Adsorban Miktarı (g/ 100 ml)	1	3	5

Çizelge 7.3 Deneysel tasarım ile incelenen parametre değerleri

Deney	**Faktör 1: pH**	**Faktör 2: Boyar Madde Konsantrasyonu (mg/L)(ppm)**	**Faktör 3: Adsorban Miktarı (g/100 ml)**
1	4	200	3
2	6	300	3
3	4	200	3
4	6	200	5
5	4	100	1
6	4	200	3
7	4	100	5
8	2	200	1
9	2	200	5
10	2	100	3
11	2	300	3
12	4	300	1
13	4	200	3
14	6	100	3
15	6	200	1
16	4	200	3
17	4	300	5

7.4 Deney Düzeneği ve Deneylerin Yapılışı

Deney düzeneği; boyar maddeler 1 litrelik distile su içeren balon jojelere 100 mg, 200 mg ve 300 mg olmak üzere Reaktif Mavi 19 konularak 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm'lik çözeltiler hazırlanarak elde edilmiştir.

Deneyler yapılırken; farklı konsantrasyonlardaki adsorbat olarak kullanılan Reaktif Mavi 19 boyar maddesi içeren çözeltiler kullanılarak hazırlanan 100 ml'lik bir cam erlenmayer içerisine her deney için farklı çözeltiler konulmuştur. Adsorbent olarak kullanılan mısır koçanı ve muz kabukları boyar madde çözeltilerine 1 g, 3 g ve 5 g olmak üzere farklı miktarlarda ilave edilmiştir. Deneyler için belirlenen 2, 4 ve 6 farklı pH değerlerine sahip çözeltiler ayarlanmıştır. Adsorpsiyon işlemine başlamadan önce farklı parametre değerlerine sahip erlenmayerler içerisindeki çözeltiler için t=0 anında örnek alınarak 595 nm dalga boyunda ayarlı UV – spektrofotometrede boyar madde çözeltilerine ait ölçümler yapılmıştır. Hazırlanan 100 m'lik çözeltiler 25^{o}C sabit sıcaklıktaki 150 rpm çalkalama hızına sahip orbital çalkalayıcının içine yerleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi optimum boya konsantrasyonunu, optimum adsorban miktarını ve optimum pH'ı belirlemek amacı ile farklı boya konsantrasyonu, farklı adsorpsiyon miktarı ve farklı pH'larda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun başlaması ile birlikte çözeltiden ilk yarım saat 10 dakika aralıklarla, sonraki yarım saat 15 dakika aralıklarla örnekler alınarak 60 dakika boyunca adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Zaman aralıklarında alınan çözeltiler epindorf tüplerine doldurulmuştur. Bu örnek çözelti tüpleri 14000 rpm sabit hızda çalıştırılan mikro santrifüjde 4 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüjden alınan boyar madde içeren örnekler 0.5 ml'lik otomatik deney tüplerine konulmuştur. Distile su ile seyreltilen çözelti örnekleri 595 nm dalga boyundaki çift ışınlı UV spektrofotometrede boyar madde konsantrasyonu ölçülerek sonuçlar elde edilmiştir.

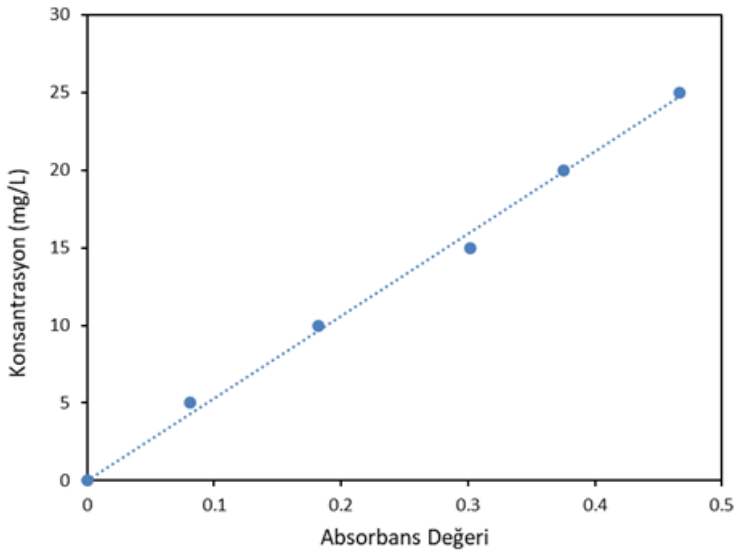
7.5 Kalibrasyon Eğrisi

Adsorplanan Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla tampon çözeltilere ait örnekler alınmış ve bu örneklere ait adsorbans değerleri 595 nm dalga boyundaki UV spektrofotometrede okunmuştur. RM 19 boyar

maddesine ait absorbans değerleri Çizelge 7.4 ‘te verilmiş olup, Şekil 7.9’da kalibrasyon eğrisi belirtilmiştir.

Çizelge 7.4 Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin kalibrasyon verileri

Konsantrasyon (mg/L)	Absorbans
0	0
5	0.081
10	0.142
15	0.302
20	0.375
25	0.467



Şekil 7.9 Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin kalibrasyon eğrisi

7.6 Yapılan Hesaplamalar

Yapılan deneylerin sonucunda çözeltilere ait konsantrasyon değerleri ölçülmüş, seyreltme faktörü de değerlendirilerek, Eşitlik (7.1) kullanılarak % boyar madde giderim değerleri belirlenmiştir.

% Giderim= $\frac{(C_0 - C)}{C_0}$ X100 (7.1)

C_0=adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C= adsorbatın herhangi bir andaki konsantrasyonu (mg/L)

Adsorpsiyon Kapasitesi

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (7.2)$$

V: çözeltinin hacmi (L)

W: adsorbanın kütlesi (g)

q_e: adsorbanın birim kütlesinin denge zamanındaki adsorpladığı boyar madde miktarıdır (mg boyar madde / g adsorban)

7.6.1 Adsorpsiyon İzotermleri için Yapılan Hesaplamalar

Adsorpsiyon izotermleri için yapılan hesaplamalarda Çizelge 7.5'te yer alan eşitlikler kullanılmıştır.

Çizelge 7.5 Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

İzoterm Modeli	**Model Denklem**	**Grafik**	**Parametreler**
Langmuir İzotermi	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q*b*C_e} + \frac{1}{Q}$	C_e vs C_e / q_e	q_e ve b
Freundlich İzotermi	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	Lnq_e vs lnC_e	K_F ve n
Temkin İzotermi	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_t + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	q_e vs lnC_e	B_T ve A_T

7.6.2 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri için Yapılan Hesaplamalar

Adsorpsiyon kinetik modelleri için yapılan hesaplamalarda Çizelge 7.6'da yer alan eşitlikler kullanılmıştır.

Çizelge 7.6 Adsorpsiyon Kinetik Model Denklemleri

Kinetik Model	**Model Denklem**	**Grafik**	**Parametreler**
Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli	$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t}$	q_s vs t	k_1 (dak^{-1})
Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^{\,2}} + \frac{t}{q_e}$	t/q_t vs t	k_2 (g.mg^{-1}.dak^{-1})
Elovich Modeli	$q_t = \frac{1}{\beta}\ln \alpha\beta + \frac{1}{\beta}\ln t$	q_e vs lnt	α(mg.g^{-1}.dak) β(g.mg^{-1})
Partikül İçi Difüzyonu Modeli	$q_t = k_i t^{0.5} + C_i$	q_t vs $t^{0.5}$	k_i (mg.g^{-1}dak^{-1}) C_i (mg.g^{-1})

BÖLÜM 8

ARAŞTIRMA BULGULARININ İNCELENMESİ

8.1 Box-Behnken Deneysel Tasarımın Uygulanması

Cevap Yüzey Yöntemi'nde en sık uygulanan ve en verimli olan Box- Behnken Deneysel Tasarımı tercih edilmiştir. Box- Behnken Deneysel Tasarımı Metodu'na göre deneysel veriler analiz edilmiştir. Box-Behnken Tasarımında faktörler 3 seviyede yürütülmüş ve merkez seviyesinde +1 ve -1 seviyelerde kodlanmıştır. Çizelge 8.1'de Reaktif Mavi 19'un mısır koçanı ve muz kabuğu kullanılması ile gerçekleşen adsorpsiyon prosesinde incelenen faktörlerin seviye değerleri gösterilmektedir. RM 19 adsorpsiyon prosesinde mısır koçanı ve muz kabuğu kullanılarak bağımsız faktörler olan pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve adsorban miktarının eş zamanlı incelenmesi, sonuca etkileri ve birbiriyle olan ilişkilerinin incelenmesi için Design Expert 7.0 programı yardımı ile önceden belirlenen deney parametreleri ile gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken tasarım metoduna göre çıkan sonuçlarda en uygun model seçilmiştir. Uygun bulunan model için deney parametrelerinin birbirleri ile olan ilişkileri ve hedef üzerindeki etkileşimlerini belirten 3-D boyutlu grafikler oluşturulmuştur.

Çizelge 8.1 Deneysel parametreler

Bağımsız Faktörler	-1	0	+1
pH	2	4	6
Boyar Madde Konsantrasyonu (ppm)	100	200	300
Adsorban Miktarı (g/100 ml)	1	3	5

8.1.1 Box- Behnken Deneysel Tasarım'ında Mısır Koçanına ait Sonuçlar

8.1.1.1 Box- Behnken Deneysel Tasarım'ında Mısır Koçanına ait Deneysel Veriler

Mısır koçanı kullanılarak Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin giderim sürecinde belirlenen bağımsız faktörler olan pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorban miktarlarına göre 5'i aynı olan tekrar deneyleri olmak üzere toplam 17 adet deney yapılmıştır. Bu deneylere göre faktör 1 (X_1) pH, faktör 2 (X_2) başlangıç boya konsantrasyonu, faktör 3 (X_3) adsorban miktarı olarak belirtilmiştir. Çizelge 8.2'ye göre incelenen parametreler ve o parametrelerdeki % deneysel giderim miktarları ve model denklem yardımı ile belirlenen % teorik giderim belirtilmiştir.

Çizelge 8.2 incelendiğinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 2 pH değerinde, 100 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda ve 3 g adsorban kullanılan deneyde % 86.10 değerinde olduğu görülmüştür. Model denklem yardımı ile belirlenen teorik giderimin %85.24 olduğu görülmüştür. Deneysel veriler ile teorik verilerin birbirlerine yakın olduğu belirlenmiştir. En düşük adsorpsiyon kapasitesi ise 6 pH değerinde, 200 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda ve 1 g adsorban kullanılan deneyde %27.10 olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca yapılan 5 adet tekrar deneyinin % giderim sonuçlarının birbirine yakın sonuçlar olduğu görülmüştür buna göre deneysel hataların az olduğu saptanmıştır.

Çizelge 8.2 Mısır koçanına ait Box Behnken deney parametreleri ve deneysel ve teorik giderim yüzdeleri

DENEY	FAKTÖR 1: X_1 pH	FAKTÖR 2: X_2 Boyar Madde Kons.(ppm)	FAKTÖR 3: X_3 Adsorban Miktarı (g/100ml)	Deneysel % Giderim	Teorik % Giderim
1	4	200	3	63.46	58.97
2	6	300	3	57.27	44.02
3	4	200	3	64.44	58.97
4	6	200	5	74.75	70.79
5	4	100	1	42.86	42.62
6	4	200	3	65.89	58.97
7	4	100	5	83.21	81.89
8	2	200	1	60.64	53.29
9	2	200	5	83.96	77.68
10	2	100	3	86.13	85.24
11	2	300	3	72.26	61.33
12	4	300	1	35.98	23.16
13	4	200	3	65.87	58.97
14	6	100	3	67.69	64.48
15	6	200	1	27.12	22.09
16	4	200	3	63.45	58.97
17	4	300	5	70.87	56.97

8.1.1.2 Box- Behnken Deneysel Tasarım'ında Mısır Koçanına ait Model Denklemin Geliştirilmesi

Deney sonuçlarının istatiksel olarak değerlendirilmesi Design Expert 7.0 programı yardımı ile Quadratik model seçilerek yapılmış ve varyans analiz (ANOVA) sonuçları Çizelge 8.3'de verilmiştir.

Çizelge 8.3 Mısır koçanına ait ANOVA sonuçları

Model Kaynakları	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F Değeri	Prob>F	
Model	4135.84	9	459.59	144.59	<0.0001	Anlamlı
A-pH	725.04	1	725.04	228.13	<0.0001	
B-Boyar Madde Kons.	236.64	1	236.64	74.46	<0.0001	
C-Adsorban Miktarı	2671.44	1	2671.44	840.56	<0.0001	
AB	2.98	1	2.98	0.94	0.3655	
AC	147.74	1	147.74	46.49	0.0002	
BC	7.45	1	7.45	2.35	0.1695	
A^2	97.07	1	97.07	30.54	0.0009	
B^2	8.42	1	8.42	2.65	0.1476	
C^2	256.56	1	256.56	80.73	<0.0001	
Kalan	22.25	7	3.18			
Toplam	4158.09	16				
Adj R^2	**=0.9878**					

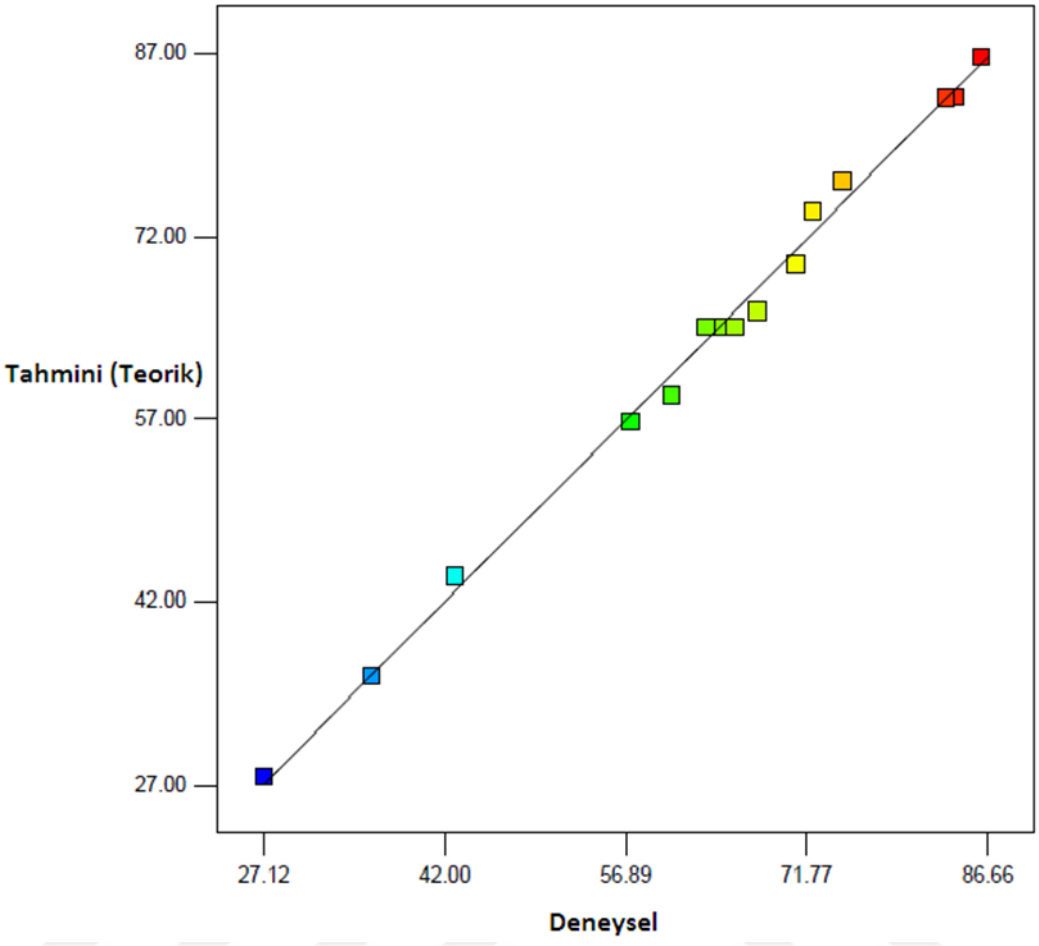
Box-Behnken Deneysel Tasarım Yöntemi'ne göre elde edilen doğrusal eşitliğin istatiksel özellikleri F-testi ile kontrol edilmiştir. Sonuçların kontrolü yapılırken Prob>F olarak

ifade edilen değerin 0.05'ten küçük olması gerekmektedir. 0.10'dan büyük olan değerler model cevap değişkenleri için önemli değildir. ANOVA sonuçlarına göre model denkleme bakıldığında F-değer ve Prob >F değerlerine bakıldığında model anlamlıdır. R^2 değerine bakıldığında yani model uyum derecesi çoklu korelasyon katsayısı %98.78 olduğu görülmektedir. Buna göre önerilen doğrusal modelin cevap değişkenleri üzerindeki etkisi yüksek orandadır ve 1 değerine yakındır. İncelenen parametrelerden A-başlangıç pH'ı, B-başlangıç boyar madde konsantrasyonu, C-adsorban miktarı, AC-başlangıç pH'ı ve adsorban miktarı, A^2-başlangıç pH'ının üssel fonksiyonu ve B^2-başlangıç boyar madde konsantrasyonunun üssel fonksiyonunun %95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmektedir. Bu parametrelerde meydana gelecek değişikliklerin cevap üzerindeki etkileşiminin önemli olduğu belirtilmektedir. Model denklemi için aşağıdaki eşitlik (8.1) elde edilmiştir.

$$Y_{\text{Reaktif Mavi 19}} = 92.01487 - 19.78362*X_1 - 0.10772 *X_2 + 16.13337 *X_3 + 0.0043125*X_1*X_2 + 1.51937*X_1*X_3 - 0.006825*X_2*X_3 + 1.20037*X_1^2 - 1.9515*X_3^2 \quad (8.1)$$

Eşitlik 8.1 incelendiğinde, başlangıç pH'ı ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu parametrelerinin azalması ile % giderim artmaktadır, aynı zamanda adsorban miktarının artması ile % giderim değeri azalmaktadır. Bunların yanında denklem katsayıları incelendiğinde (başlangıç pH'ı*başlangıç boyar madde konsantrasyonu) ve (başlangıç pH'ı*adsorban miktarı) değerlerinin artması ile % boya gideriminin azaldığı, (adsorban miktarı*başlangıç boyar madde konsantrasyon) değerinin azalması ile % gideriminin arttığı görülmektedir. Ayrıca başlangıç pH'ın üssel fonksiyonu arttıkça % giderimin azalması, adsorban miktarının üssel fonksiyonu azaldıkça % giderimin artması beklenmektedir.

Şekil 8.1'de Box-Behnken tasarım metodu uygulanan % adsorpsiyon deney sonuçlarını ile model denklem kullanılarak hesaplanan t ahmini teorik % adsorpsiyon değerleri karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.



Şekil 8.1 Mısır koçanına ait deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması

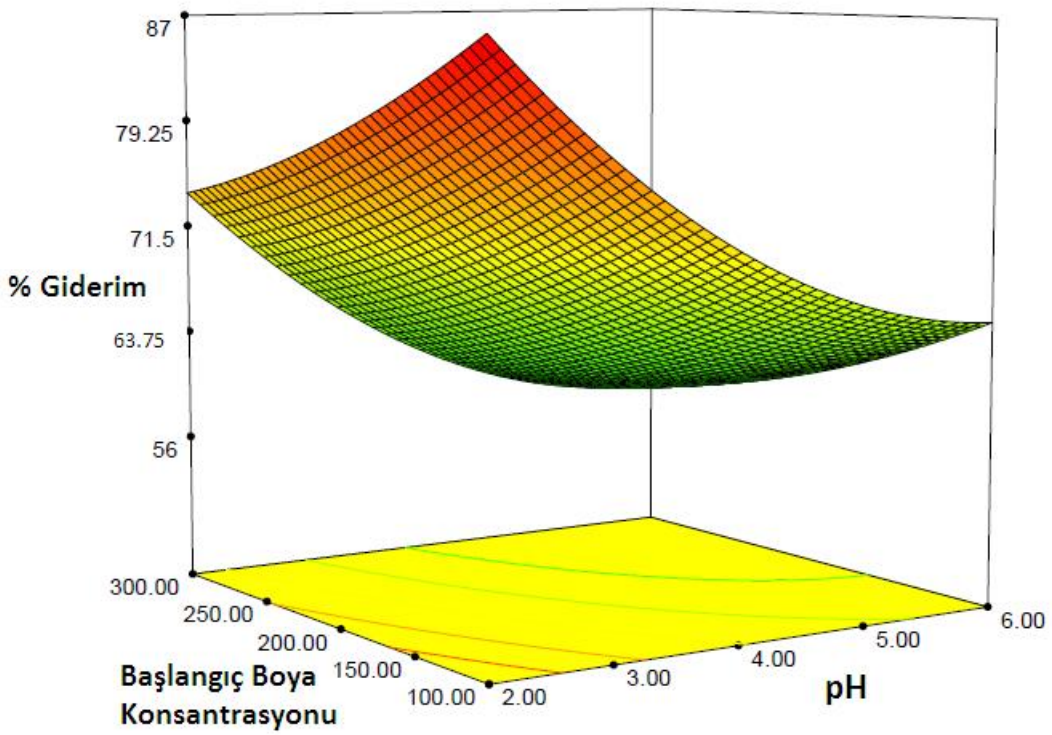
Box- Behnken Tasarım Yönteminden yararlanılarak gerçekleştirilen mısır koçanı kullanılarak Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin giderim prosesinde elde edilen maksimum % adsorpsiyon sonuçları ve optimum koşullar Çizelge8.4'te belirtilmektedir.

Çizelge 8.4 Mısır koçanına ait optimum koşullar ve deneysel ve teorik % giderim sonuçları

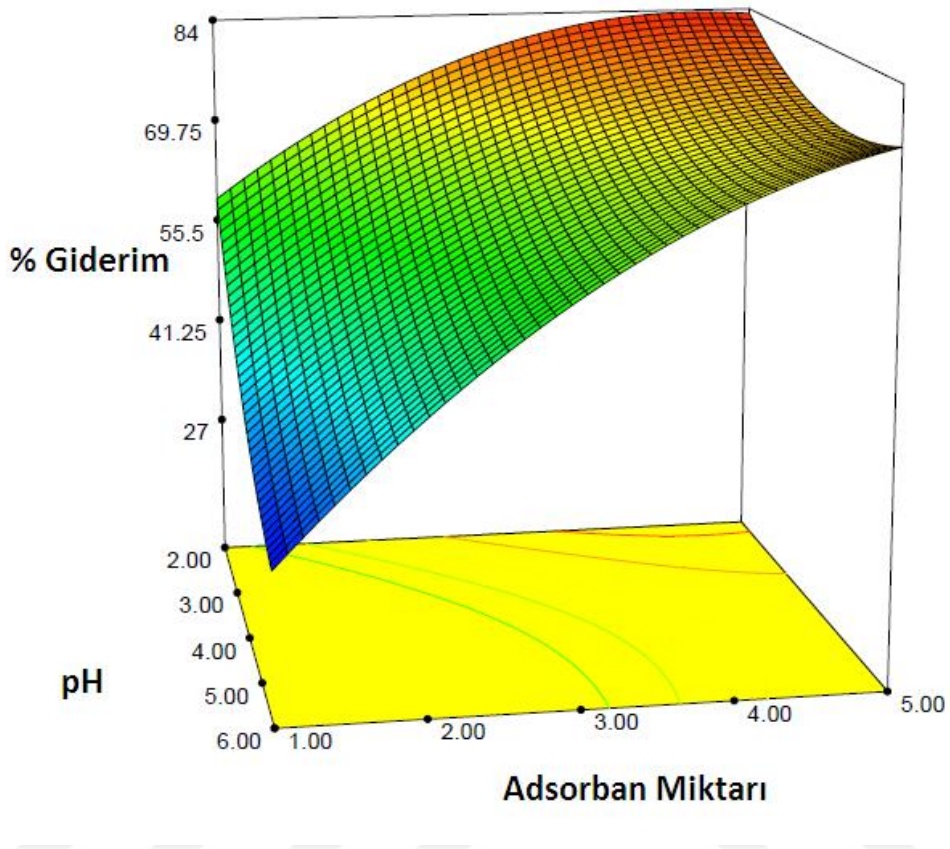
Parametre Adı	Parametre Değeri	Deneysel % Giderimi	Teorik % Giderimi
pH	2	86.10	85.24
Adsorban miktarı (g/100 ml)	3		
Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu (ppm)	100		

8.1.1.3 Box Behnken Deneysel Tasarım'ında Mısır Koçanına ait 3-D Cevap Yüzey Grafikleri

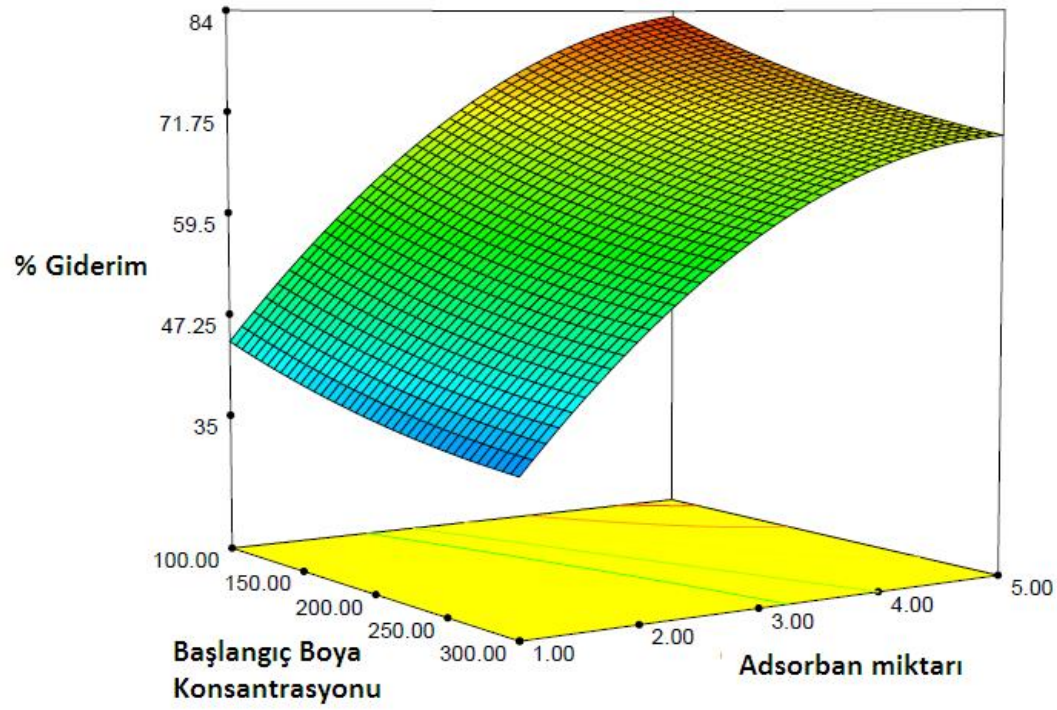
ANOVA analiz sonuçlarına göre kullanılan parametrelerin % giderime olan etkileri 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri yardımı ile belirtilmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır. Bu sonuçlara göre optimum koşullar için parametrelerin birbirleri ve adsorpsiyon verimi için etkileri Şekil 8.2, Şekil 8.3, Şekil 8.4'te gösterilmektedir. Buna göre optimum koşullarda giderimin %85'in üzerinde olduğu belirtilmektir. Şekil 8.2 incelendiğinde boyar madde konsantrasyonu ve başlangıç pH'ı azaldıkça % giderim artmaktadır. Şekil 8.3'e göre adsorban miktarı arttıkça ve başlangıç pH'ı azaldıkça % giderim artmaktadır. Şekil 8.4'te ise başlangıç boya konsantrasyonu azaldıkça ve adsorban miktarı arttıkça % giderim artmaktadır.



Şekil 8.2 Mısır koçanına ait başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve başlangıç pH'ı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği



Şekil 8.3 Mısır koçanına ait adsorban miktarı ve başlangıç pH'ı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği



Şekil 8.4 Mısır koçanına ait başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve adsorban miktarı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği

8.1.2 Box- Behnken Deneysel Tasarım'ında Muz Kabuğuna ait Sonuçlar

8.1.2.1 Box- Behnken Deneysel Tasarım'ında Muz Kabuğuna ait Deneysel Veriler

Muz kabuğu kullanılarak Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin giderim sürecinde belirlenen bağımsız faktörler olan pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorban miktarlarına göre 5'i aynı olan tekrar deneyleri olmak üzere toplam 17 adet deney yapılmıştır. Bu deneylere göre faktör 1 (X_1) pH, faktör 2 (X_2) başlangıç boyar madde konsantrasyonu, faktör 3 (X_3) adsorban miktarı olarak belirtilmiştir. Çizelge 8.5'te incelenen parametreler ve o parametrelerdeki % deneysel giderim değerleri ve model denklem yardımı ile belirlenen % teorik giderim değerleri belirtilmiştir.

Çizelge 8.5 incelendiğinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 2 pH değerinde, 100 ppm başlangıç boyar madde konsantrasyonunda ve 3 g adsorban kullanılan deneyde % 82.29 değerinde olduğu görülmüştür. Model denklem yardımı ile belirlenen teorik

giderimin %78.34 olduğu görülmüştür. Deneysel veriler ile teorik verilerin birbirlerine yakın olduğu belirlenmiştir. En düşük adsorpsiyon kapasitesi ise 6 pH değerinde, 200 ppm başlangıç boyar madde konsantrasyonunda ve 1 g adsorban kullanılan deneyde %17.28 olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca yapılan 5 adet tekrar deneyinin % giderim sonuçlarının birbirine yakın sonuçlar olduğu görülmüştür buna göre deneysel hataların az olduğu saptanmıştır.

Çizelge 8.5 Muz kabuğuna ait Box Behnken deney parametreleri ve deneysel ve teorik giderim yüzdeleri

DENEY	**FAKTÖR 1: X_1 pH**	**FAKTÖR 2: X_2 Boyar Madde Kons.(ppm)**	**FAKTÖR 3: X_3 Adsorban Miktarı (g/100ml)**	**Deneysel % Giderim**	**Teorik % Giderim**
1	4	200	3	48.34	47.30
2	6	300	3	34.84	38.79
3	4	200	3	46.61	47.30
4	6	200	5	61.92	60.84
5	4	100	1	32.04	34.90
6	4	200	3	47.16	47.30
7	4	100	5	80.07	81.87
8	2	200	1	36.03	37.11
9	2	200	5	77.44	79.59
10	2	100	3	82.29	78.34
11	2	300	3	49.54	50.26
12	4	300	1	20.39	18.59
13	4	200	3	46.94	47.30
14	6	100	3	49.80	49.08
15	6	200	1	17.28	15.13
16	4	200	3	47.45	47.30
17	4	300	5	62.67	59.80

8.1.2.2 Box Behnken Deneysel Tasarım'ında Muz Kabuğuna ait Model Denklemin Geliştirilmesi

Deney sonuçlarının istatiksel olarak değerlendirilmesi Design Expert 7.0 programı yardımı ile Quadratik model seçilerek yapılmış ve varyans analiz (ANOVA) sonuçları Çizelge 8.6'da verilmiştir.

Çizelge 8.6 Muz kabuğuna ait ANOVA sonuçları

Model Kaynakları	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F Değeri	Prob>F	
Model	5662.39	9	629.15	64.40	<0.0001	Anlamlı
A-pH	829.47	1	829.47	84.90	<0.0001	
B-Boyar Madde Kons.	736.51	1	736.51	75.39	<0.0001	
C-Adsrban Miktarı	3887.86	1	3887.86	397.95	<0.0001	
AB	79.12	1	79.12	8.10	0.0248	
AC	2.61	1	2.61	0.27	0.6213	
BC	8.27	1	8.27	0.85	0.3883	
A^2	40.37	1	40.37	4.13	0.0816	
B^2	58.31	1	58.31	5.97	0.0446	
C^2	20.92	1	20.92	2.14	0.1868	
Kalan	68.39	7	9.77			
Toplam	5730.78	16				
Adj R^2	**=0.9727**					

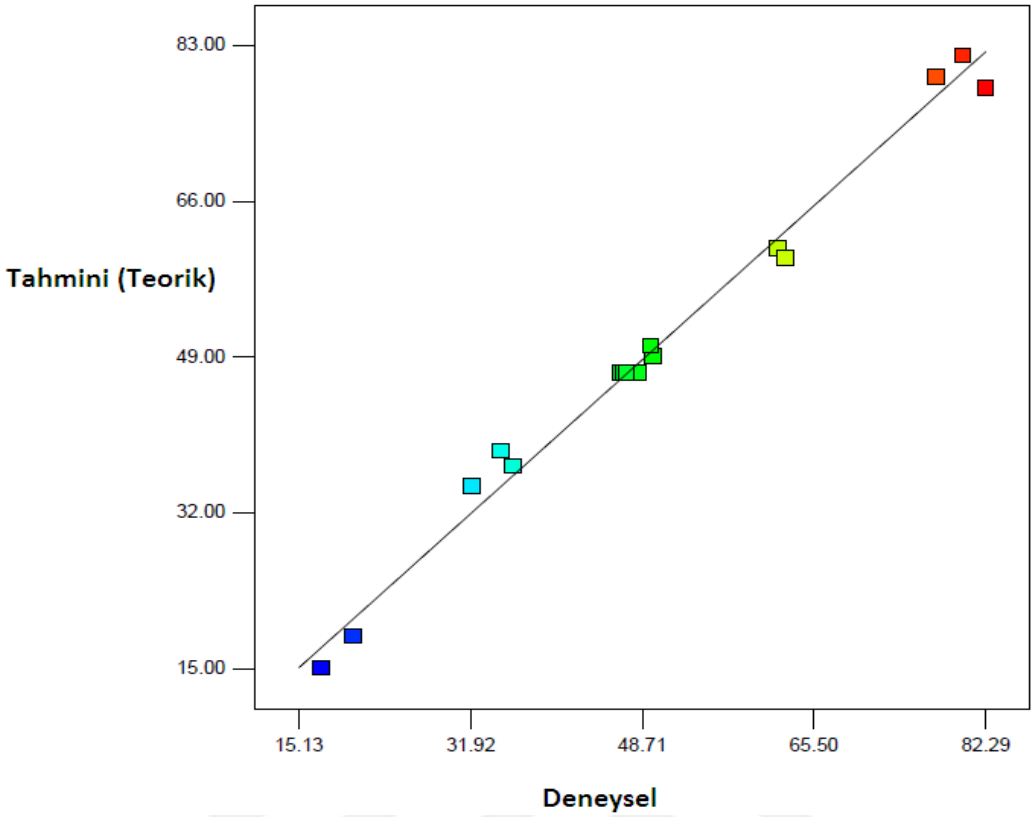
Box- Behnken Tasarım Yöntemine göre elde edilen doğrusal eşitliğin istatiksel özellikleri F-testi ile kontrol edilmiştir. Sonuçların kontrolü yapılırken Prob>F olarak ifade edilen değerin 0.05'ten küçük olması gerekmektedir. 0.10'dan büyük olan değerler model cevap değişkenleri için önemli değildir. ANOVA sonuçlarına göre Model denkleme bakıldığında F-değer ve Prob >F değerlerine bakıldığında model anlamlıdır. R^2 değerine bakıldığında yani model uyum derecesi çoklu korelasyon katsayısı %97.27

olduğu görülmektedir. Buna göre önerilen doğrusal modelin cevap değişkenleri üzerindeki etkisi yüksek orandadır ve 1 değerine yakındır. İncelenen parametrelerden A-başlangıç pH'ı, B-başlangıç boyar madde konsantrasyonu, C-adsorban miktarı, AB-başlangıç pH'ı ve başlangıç boya konsantrasyonu, A^2-başlangıç pH'ının üssel fonksiyonu ve B^2- başlangıç boyar madde konsantrasyonunun üssel fonksiyonunun %95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmektedir. Bu parametrelerde meydana gelecek değişikliklerin cevap üzerindeki etkileşiminin önemli olduğu belirtilmektedir. Model denklemi için aşağıdaki (8.2) eşitliği elde edilmiştir.

$$Y_{\text{Reaktif Mavi 19}} = 91.94281 - 16.33687*X_1 - 0.31219*X_2 + 14.99562*X_3 + 0.022237*X_1*X_2 + 0.20187*X_1*X_3 - 0.0071875*X_2*X_3 + 0.77406*X_1^2 + 0.000372125*X_2^2 - 0.55719*X_3^2 \quad (8.2)$$

Eşitlik (8.2) incelendiğinde, başlangıç pH'ı ve başlangıç boya konsantrasyonu parametrelerinin azalması ile % giderim artmaktadır aynı zamanda adsorban miktarının artması ile % giderim değeri azalmaktadır. Bunların yanında denklem katsayıları incelendiğinde (başlangıç pH'ı*başlangıç boyar madde konsantrasyonu) ve (başlangıç pH'ı*adsorban miktarı) değerlerinin artması ile % gideriminin azaldığı, (başlangıç boyar madde konsantrasyonu*adsorban miktarı) değerinin azalması ile % giderimin arttığı görülmektedir. Ayrıca başlangıç pH üssel fonksiyonu ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu üssel fonksiyonu arttıkça % giderimin azalması, adsorban miktarının üssel fonksiyonu azaldıkça % giderimin artması beklenmektedir.

Şekil 8.6'da Box-Behnken tasarım metodu uygulanan % adsorpsiyon deney sonuçlarını ile model denklem kullanılarak hesaplanan t ahmini teorik % adsorpsiyon değerleri karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.



Şekil 8.5 Muz kabuğuna ait deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması

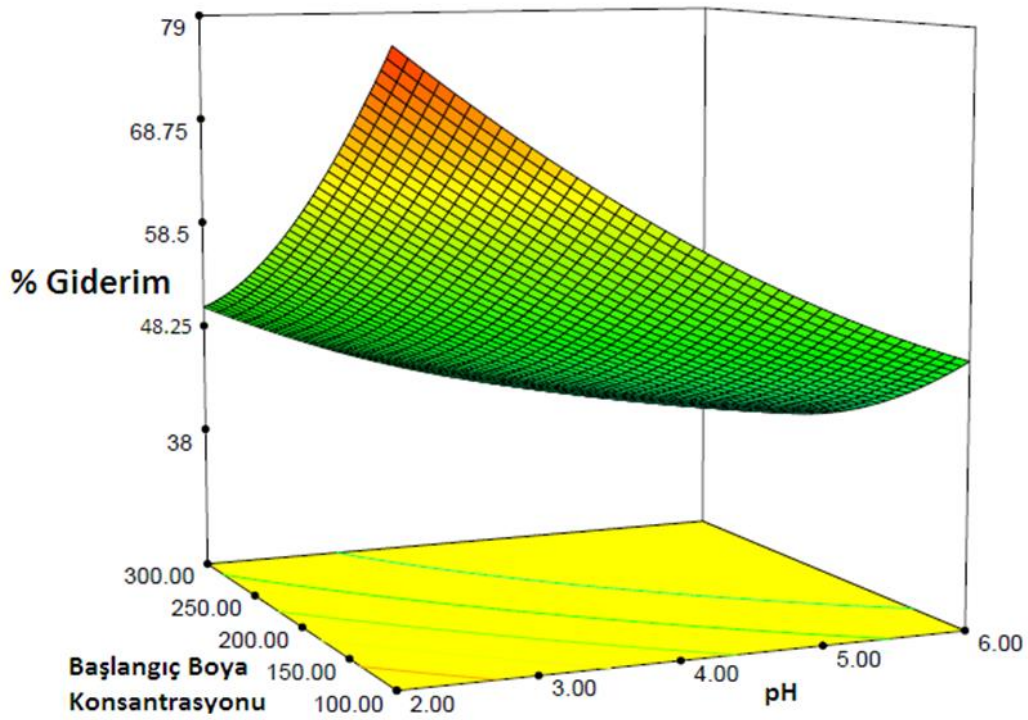
Box- Behnken Tasarım Yönteminden yararlanılarak gerçekleştirilen tarımsal atık olan muz kabuğu kullanılarak Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin giderim prosesinde elde edilen maksimum % adsorpsiyon sonuçları ve optimum koşullar aşağıdaki Çizelge 8.7'de gibi belirtilmektedir.

Çizelge 8.7 Muz kabuğuna ait optimum koşullar ve deneysel ve teorik % giderim sonuçları

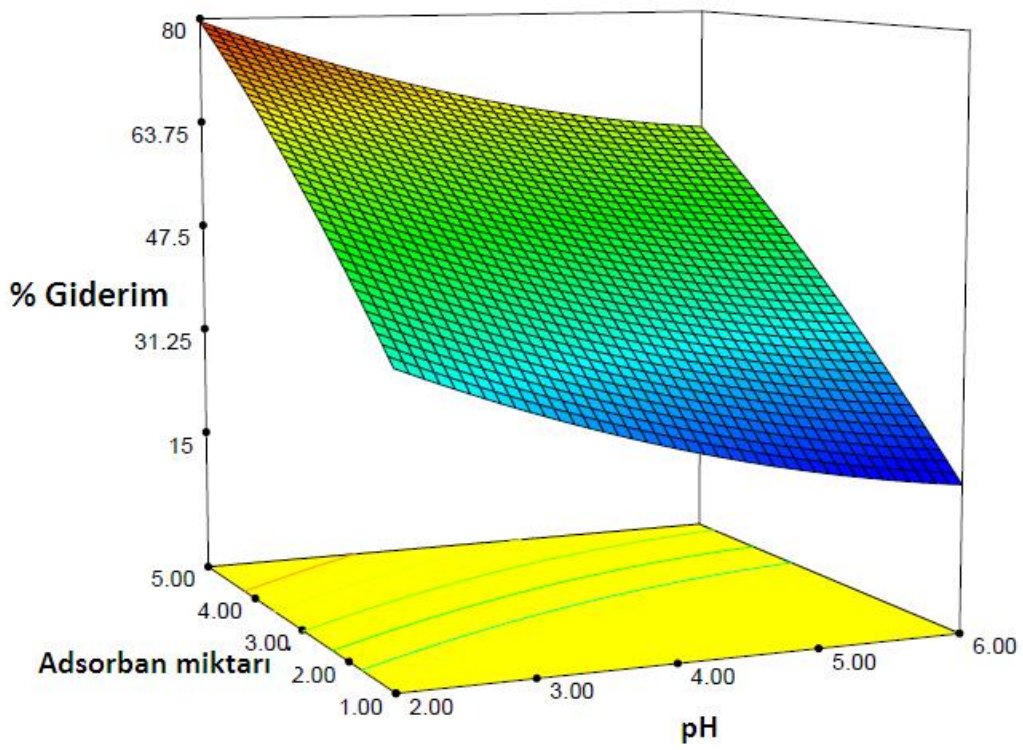
Parametre Adı	**Parametre Değeri**	**Deneysel % Boya Giderimi**	**Teorik % Boya Giderimi**
pH	2	82.29	78.34
Adsorban miktarı (g/100 ml)	3		
Başlangıç Boya Konsantrasyonu (ppm)	100		

8.1.2.3 Box Behnken Deneysel Tasarım'ında Muz Kabuğuna ait 3-D Cevap Yüzey Grafiği

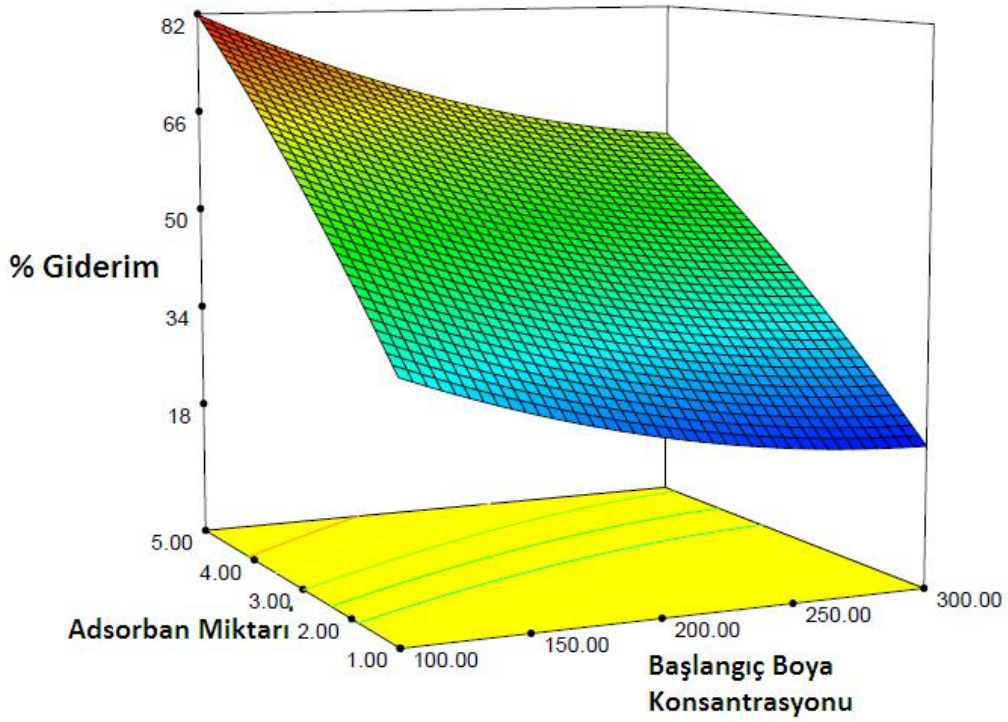
ANOVA analiz sonuçlarına göre kullanılan parametrelerin % giderime olan etkileri 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri yardımı ile belirtilmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır. Bu sonuçlara göre optimum koşullar için parametrelerin birbirleri ve adsorpsiyon verimi için etkileri Şekil 8.6, Şekil 8.7, Şekil 8.8 gösterilmektedir.. Buna göre optimum koşullarda giderimin %80'in üzerinde olduğu belirtilmektir. Şekil 8.6 incelendiğinde başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve başlangıç pH'ı azaldıkça % giderim artmaktadır. Şekil 8.7'e göre adsorban miktarı arttıkça ve başlangıç pH'ı azaldıkça % giderim artmaktadır. Şekil 8.8'da ise başlangıç boyar madde konsantrasyonu azaldıkça ve adsorban miktarı arttıkça % giderim artmaktadır.



Şekil 8.6 Muz kabuğuna ait başlangıç boya konsantrasyonu ve başlangıç pH'ı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği



Şekil 8.7 Muz kabuğuna ait adsorban miktarı ve başlangıç pH'ı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği



Şekil 8.8 Muz kabuğuna ait başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve adsorban miktarı parametrelerinin % giderimde etkilerine ait 3-D cevap yüzey yöntemi grafiği

8.2 Mısır Koçanına ait Adsorpsiyon İzotermleri ve Kinetikleri

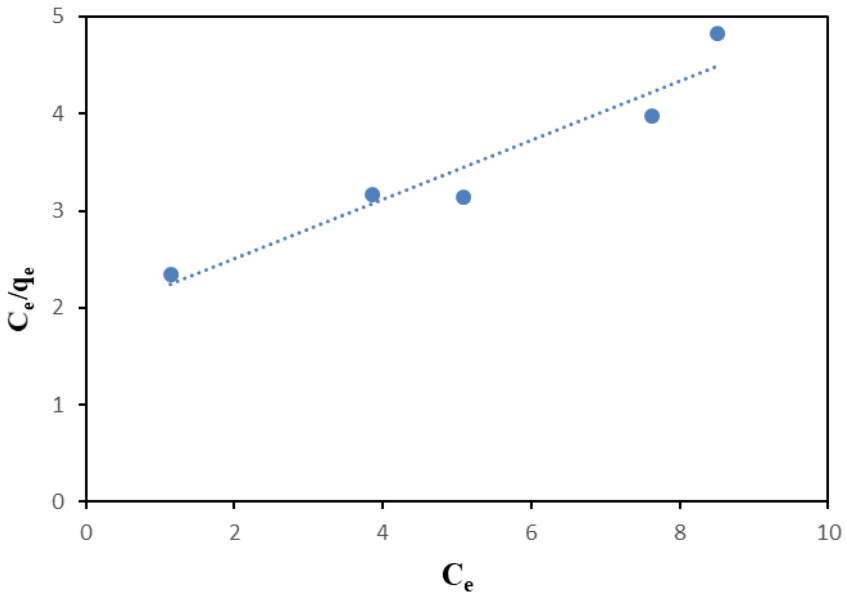
8.2.1 Mısır Koçanı'na Ait Adsorpsiyon İzotermleri

Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm grafiklerinin oluşturulması için optimum şartlarda, 25^{o}C sıcaklıkta, pH 2'de, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun 100 ppm, farklı adsorban miktarlarındaki deneylerde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için C_e (denge konsantrasyonu; mg/L), Q_e (adsorplanan boyar madde miktarı; mg/g) Bölüm 7'de verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre deney verileri ile Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygun olarak deneysel sabitler hesaplanmış ve buna göre sonuçlar karşılaştırılmış en uygun izoterm modeli seçilmiştir. Ayrıca herbir izoterm modeli için deneysel sabitler ve standart sapma değerleri hesaplanmış Çizelge 8.8'de verilmiştir. Şekil 8.9, Şekil 8.10 ve Şekil 8.11'de herbir model için grafikler belirlenmiştir. Langmuir izoterminde R^2 değeri 0.959, Freundlich izoterminde R^2 değeri 0.986 ve Temkin izoterminde R^2 değeri 0.968

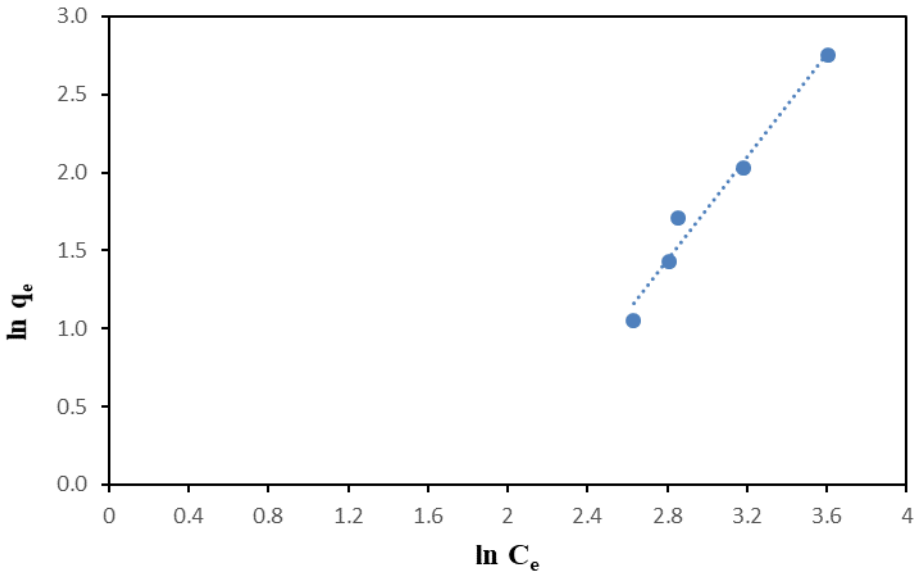
bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon prosesinde uygulanan izoterm modellerine ait R^2 katsayılarına göre değerlendirme yapılarak 1' e en yakın ve en düşük standart sapma (σ=0.124) değerine sahip olan Freundlich izotermi (R^2 = 0.986) uygun bulunmuştur.

Çizelge 8.8 Mısır koçanına ait adsorpsiyon izoterm modelleri deney sabitleri

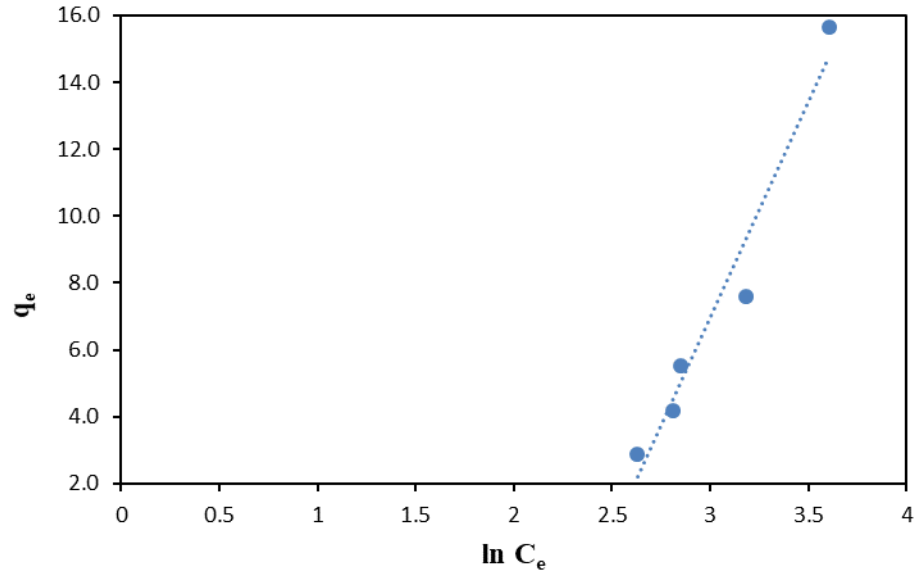
Langmuir İzotermi			
Q_{max} (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
3.27	0.161	0.959	0.31
Freundlich İzotermi			
K_F ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	**N**	**R^2**	**σ**
0.0415	0.606	0.986	0.124
Temkin İzotermi			
A_T	**b_T**	**R^2**	**σ**
0.0856	12.9	0.968	1.21



Şekil 8.9 Mısır koçanına ait Langmuir izoterm modeli



Şekil 8.10 Mısır koçanına ait Freundlich izoterm modeli



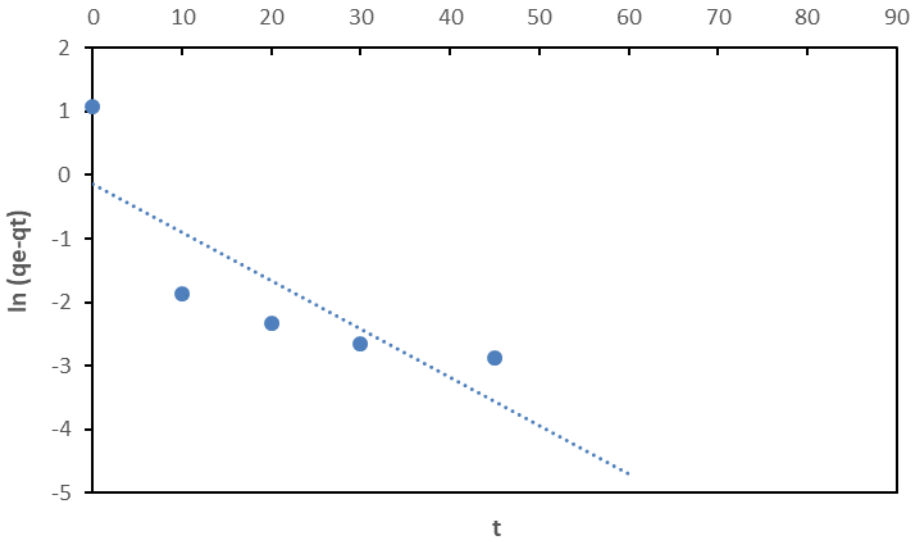
Şekil 8.11 Mısır koçanına ait Temkin izoterm modeli

8.2.2 Mısır Koçanı'na Ait Adsorpsiyon Kinetikleri

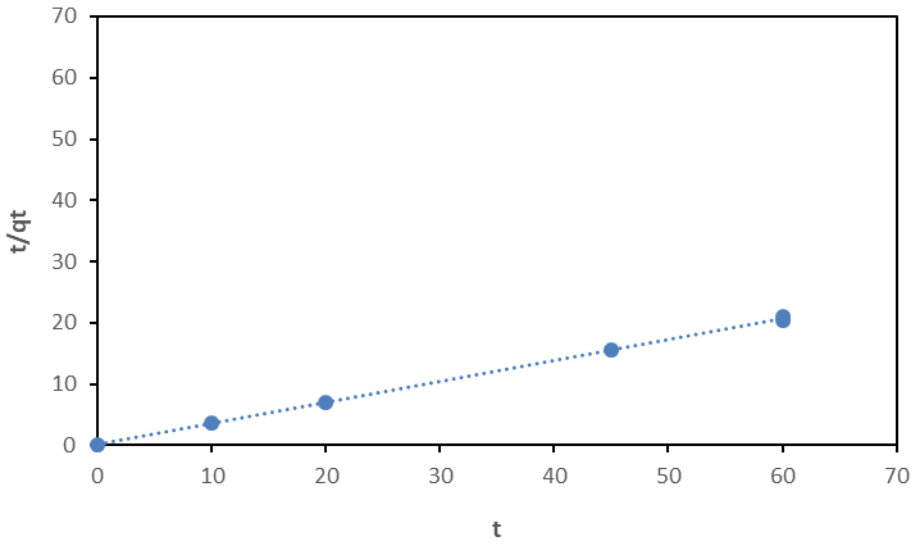
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, Elovich Kinetik Modeli, Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Modeli grafiklerinin çizilmesi için 25 ^{o}C sıcaklıkta, pH 2'de, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun 100 ppm olduğu durumda farklı adsorban miktarlarındaki deneylerde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için C_e (denge konsantrasyonu; mg/L), Q_e (adsorplanan boyar madde miktarı; mg/g) hesaplanmıştır. Bölüm 7'de verilen denklemler kullanılmıştır. Buna göre deney verileri ile Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, Elovich Kinetik Modeli, Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Modeli'ne modellerine uygun olarak deneysel sabitler hesaplanmış ve buna göre sonuçlar karşılaştırılmış en uygun kinetik modeli seçilmiştir. Ayrıca herbir izoterm modeli için deneysel sabitler sabitler ve standart sapma değerleri hesaplanmış, Çizelge 8.9'da verilmiştir. Şekil 8.12, Şekil 8.13, Şekil 8.14 ve Şekil 8.15'te her bir model için grafikler belirlenmiştir. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli için R^2 değeri 0.822, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli R^2 değeri 0.999, Elovich Kinetik Modeli'nde R^2 değeri 0,977 ve Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli'nde R^2 değeri 0,980 bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon prosesinde uygulanan kinetik modellere ait R^2 katsayılarına göre değerlendirme yapılarak 1' e en yakın ve en düşük standart sapma (σ=0,194) değerine sahip olan Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli (R^2 = 0.999) uygun bulunmuştur.

Çizelge 8.9 Mısır koçanına ait adsorpsiyon kinetik modelleri deney sabitleri

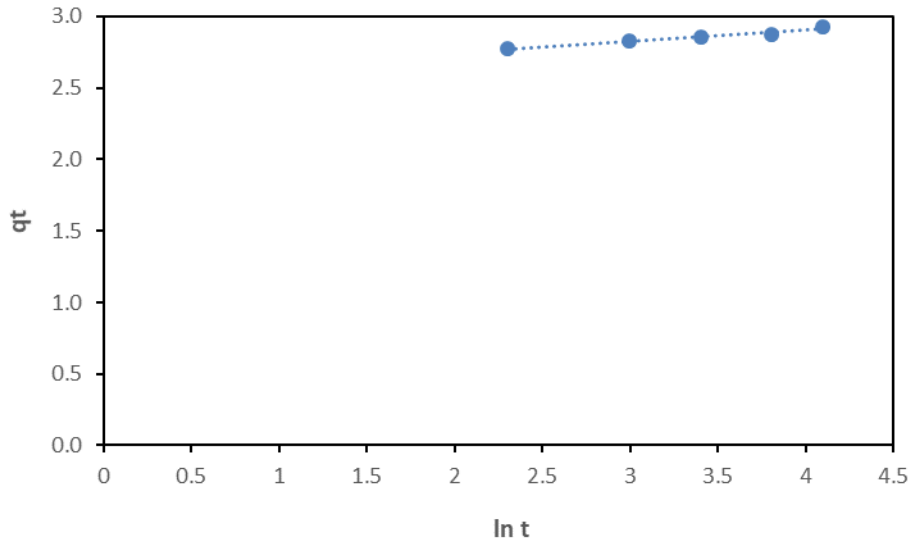
Yalancı 1. Derece Kinetik Model			
k_1 (1/dak)		**R^2**	**σ**
0.175		0.822	1.06
Yalancı 2. Derece Kinetik Model			
k_2 (g/mg.dak)		**R^2**	**σ**
1.124		0.999	0.194
Elovich Kinetik Model			
α (mg g^{-1}dak)	**β (g mg^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.081	0.385	0.977	0.238
Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Model			
k_i (mg g^{-1} dak^{-2})	**C_i (mg g^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.011	0.988	0.980	0.461



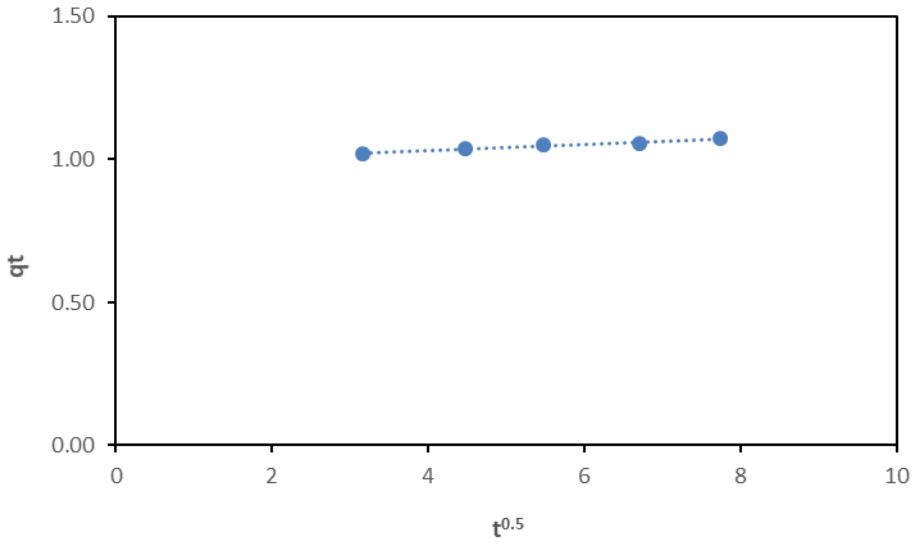
Şekil 8.12 Mısır koçanına ait Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli



Şekil 8.13 Mısır koçanına ait Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli



Şekil 8.14 Mısır koçanına ait Elovich Kinetik Modeli



Şekil 8.15 Mısır koçanına ait Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Modeli

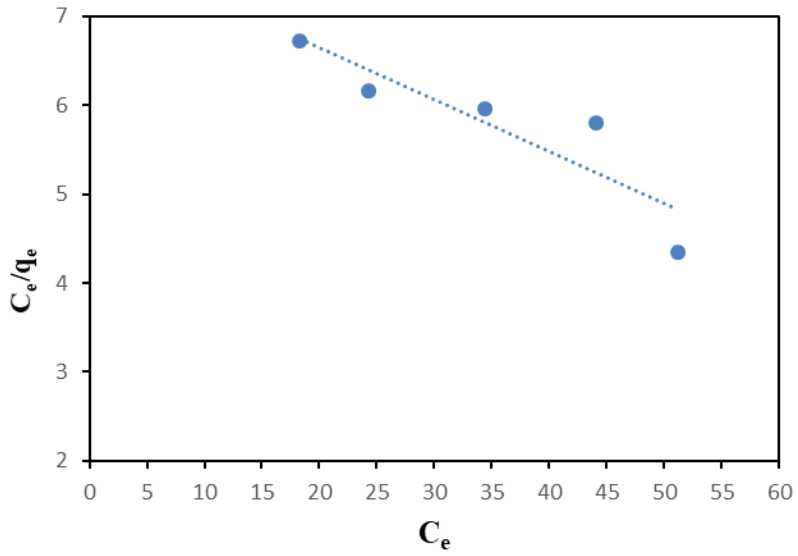
8.3 Muz Kabuğuna Ait Adsorpsiyon İzotermleri ve Kinetikleri

8.3.1 Muz Kabuğuna Ait Adsorpsiyon İzotermleri

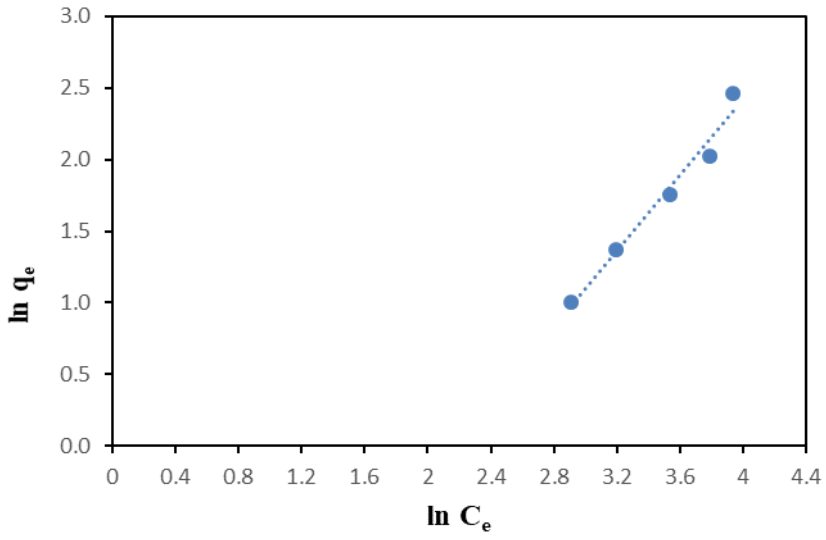
Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm grafiklerinin çizilmesi için 25 ^{o}C sıcaklıkta, pH 2'de, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun 100 ppm olduğu durumda farklı adsorban miktarlarındaki deneylerde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için C_e (denge konsantrasyonu; mg/L), Q_e (adsorplanan boyar madde miktarı; mg/g) hesaplanmıştır. Bölüm 7'de verilen denklemler kullanılmıştır. Deney verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygun olarak deneysel sabitler hesaplanmış ve buna göre sonuçlar karşılaştırılmış en uygun izoterm modeli seçilmiştir. Ayrıca herbir izoterm modeli için deneysel sabitler sabitler ve standart sapma değerleri hesaplanmış, Çizelge 8.10'da verilmiştir. Şekil 8.16, Şekil 8.17 ve Şekil 8.18'de herbir model için grafikler belirlenmiştir. Langmuir izoterminde R^2 değeri 0.894, Freundlich izoterminde R^2 değeri 0.987 ve Temkin izoterminde R^2 değeri 0.932 bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon prosesinde uygulanan izoterm modellerine ait R^2 katsayılarına göre değerlendirme yapılarak 1' e en yakın ve en düşük standart sapma (σ=0,106) değerine sahip olan Freundlich izotermi (R^2 = 0.987) uygun bulunmuştur.

Çizelge 8.10 Muz kabuğuna ait adsorpsiyon izoterm modelleri deney sabitleri

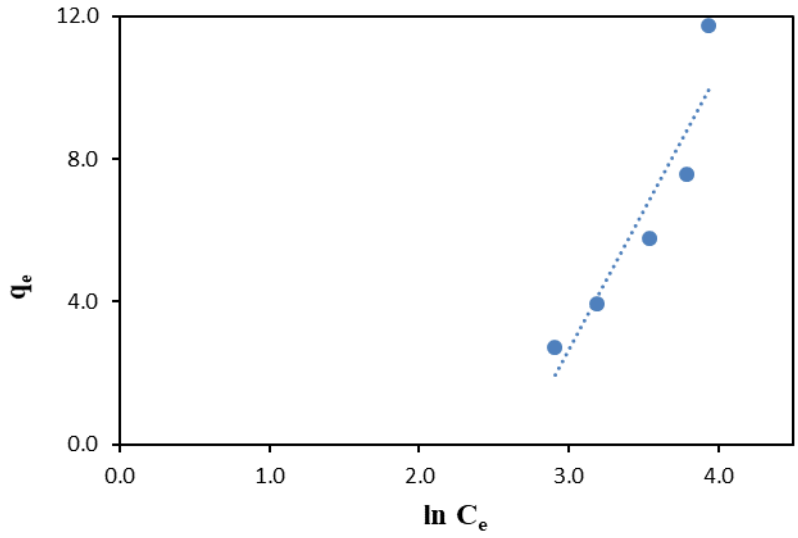
Langmuir İzotermi			
Q_{max} (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
17.21	0.0074	0.894	0.457
Freundlich İzotermi			
K_F ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	**n**	**R^2**	**σ**
0.057	0.756	0.987	0.106
Temkin İzotermi			
A_T	**b_T**	**R^2**	**σ**
0.070	7.795	0.932	1.48



Şekil 8.16 Muz Kabuğuna ait Langmuir izoterm modeli



Şekil 8.17 Muz kabuğuna ait Freundlich izoterm modeli



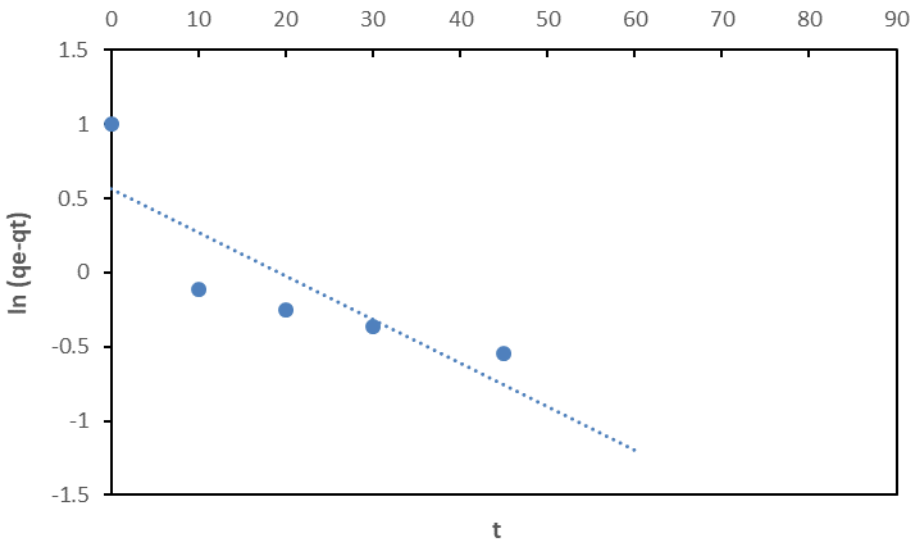
Şekil 8.18 Muz kabuğuna ait Temkin izoterm modeli

8.3.2 Muz Kabuğu'na Ait Adsorpsiyon Kinetikleri

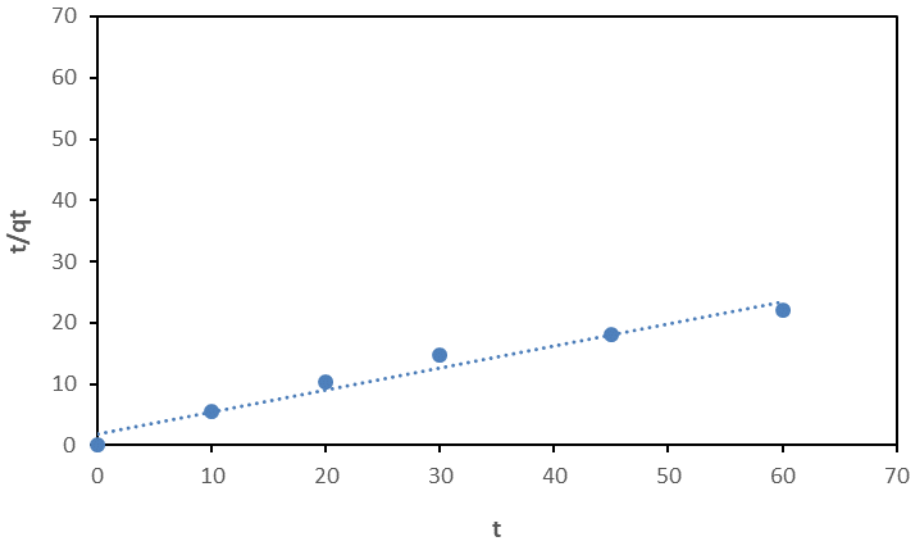
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, Elovich Kinetik Modeli, Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Modeli grafiklerinin çizilmesi için 25 ^{o}C sıcaklıkta, pH 2'de, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun 100 ppm olduğu durumda farklı adsorban miktarlarındaki deneylerde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için C_e (denge konsantrasyonu; mg/L), Q_e (adsorplanan boyar madde miktarı; mg/g) hesaplanmıştır. Bölüm 7'de verilen denklemler kullanılmıştır. Buna göre deney verileri Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, Elovich Kinetik Modeli, Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Modeli modellerine uygun olarak deneysel sabitler hesaplanmış ve buna göre sonuçlar karşılaştırılmış en uygun kinetik modeli seçilmiştir. Ayrıca herbir izoterm modeli için deneysel sabitler sabitler ve standart sapma değerleri hesaplanmış, Çizelge 8.11'de verilmiştir. Şekil 8.19, Şekil 8.20, Şekil 8.21 ve Şekil 8.22'de herbir model için grafikler belirlenmiştir. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli için R^2 değeri 0.841, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli R^2 değeri 0.982, Elovich Kinetik Modeli'nde R^2 değeri 0,838 ve Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli'nde R^2 değeri 0,891 bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon prosesinde uygulanan kinetik modellere ait R^2 katsayılarına göre değerlendirme yapılarak 1' e en yakın değer ve en düşük standart sapma(σ=0,170) değerine sahip olan Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli (R^2 = 0.982) uygun bulunmuştur.

Çizelge 8.11 Mısır koçanına ait adsorpsiyon kinetik modelleri deney sabitleri

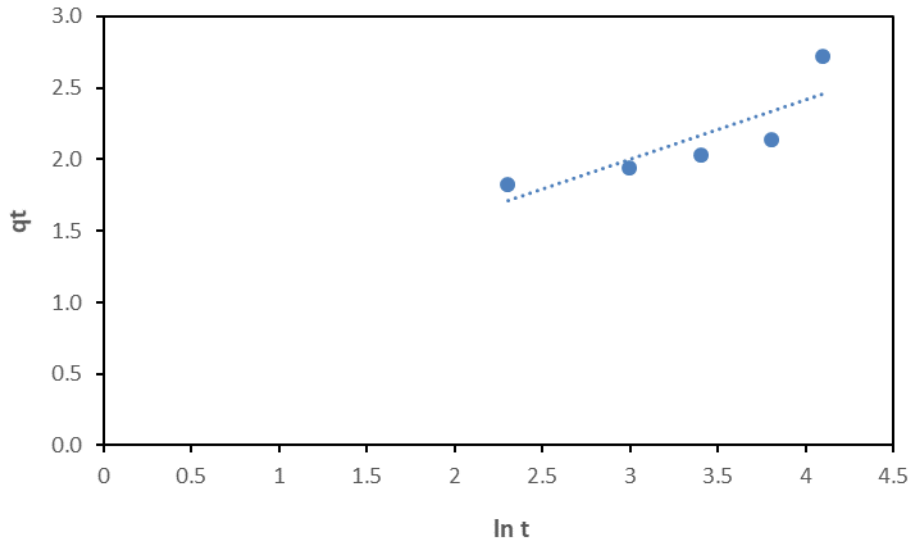
Yalancı 1. Derece Kinetik Model			
k_1 (1/dak)		**R^2**	**σ**
0.068		0.841	0.381
Yalancı 2. Derece Kinetik Model			
k_2 (g/mg.dak)		**R^2**	**σ**
0.069		0.982	0.170
Elovich Kinetik Model			
α (mg g^{-1}dak)	**β (g mg^{-1})**	**R^2**	**σ**
2.54	2.40	0.838	0.221
Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Model			
k_i (mg g^{-1} dak^{-2})	**C_i (mg g^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.173	1.181	0.891	0.284



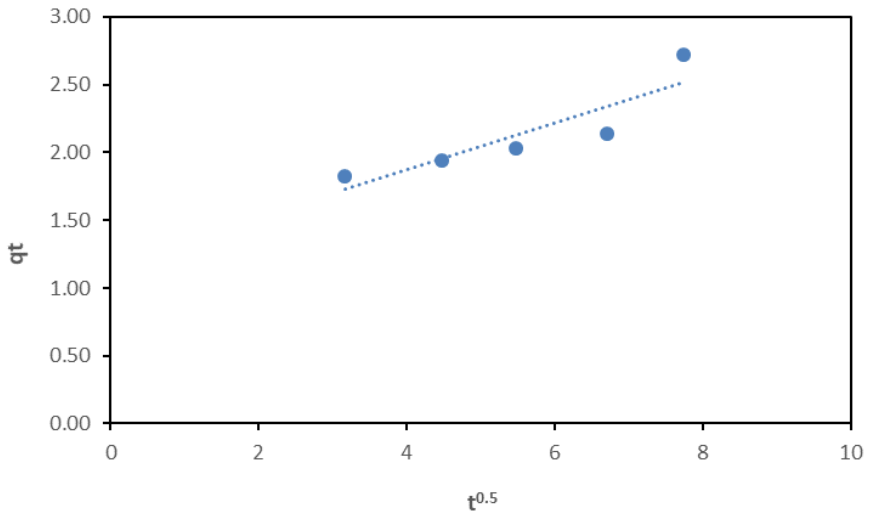
Şekil 8.19 Muz kabuğuna ait Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli



Şekil 8.20 Muz kabuğuna ait Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli



Şekil 8.21 Muz kabuğuna ait Elovich Kinetik Modeli



Şekil 8.22 Muz kabuğuna ait Partikül İçi Difüzyonu Kinetik Modeli

BÖLÜM 9

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; tekstil atıksularının içeriğinde bulunan Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin gideriminde tarımsal atık olan çevre dostu mısır koçanı ve muz kabuğu kullanılarak atık suyun giderilmesinde mısır koçanı ve muz kabuklarının adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. İncelenen parametreler sonucunda mısır koçanı ve muz kabuğunun etkin birer doğal adsorban olduğu görülmüştür.

Çeşitli parametrelerde gerçekleştirilen deneyler ile başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve adsorban miktarının Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin gideriminde etkileri belirlenmiştir. Bu amaç ile Box-Behnken deneysel tasarım tasarım yöntemi ile önceden belirlenen farklı pH (2, 4 ve 6), farklı adsorban miktarları (1 g, 3 g ve 5 g) ve farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları (100 ppm, 200 ppm, 300 ppm) parametreleri incelenerek adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

Maksimum adsorpsiyonun her iki adsorban olan mısır koçanı ve muz kabuğu için pH 2, 3.0 g adsorban miktarı ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun 100 ppm olduğu koşullarda gerçekleştiği görülmüştür. Mısır koçanı için maksimum giderimin %86.13, muz kabuğu için %82.29 olduğu görülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda en uygun adsorpsiyon izoterm ve kinetik modelleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm modellerine göre mısır koçanı için korelasyon sayısının (R^2) 0,986 ve muz kabuğu için korelasyon sayısının (R^2) 0,987 olarak hesaplanarak 1'e en yakın değer olduğu ve standart sapma değerlerinin en düşük olduğu Freundlich İzoterminin her iki adsorban için uygun olduğu görülmüştür. Her iki adsorban için yapılan kinetik çalışmalarda mısır koçanı için korelasyon sayısı 0,999 ve muz kabuğu için korelasyon sayısı 0,982 olarak hesaplandığı ve standart sapma değerlerinin en düşük olduğu Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli'nin her iki adsorban için en uygun kinetik model olduğu görülmüştür.

Ayrıca Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin gideriminde kullanılan tarımsal atık olan adsorbanların karşılaştırılmasında Mısır Koçanı'nın Muz Kabuğu'na göre daha yüksek giderimine sahip olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada klasik yöntemler dışında matematiksel metodlar ile değişkenler belirlenerek Cevap Yüzey Yöntemi tasarım çeşidi olan Box- Behnken Deneysel Tasarım Metodu kullanılarak çalışılmış ve adsorpsiyon mekanizmaları belirlenmiştir. Tasarım sonucu elde edilen R^2 değerlerine bakıldığında yani model uyum derecesi çoklu korelasyon katsayısının mısır koçanı için 0,9878 ve muz kabuğu için 0,9727 olduğu görülmektedir. Buna göre önerilen doğrusal modeller %95 güven aralığında anlamlıdır, cevap değişkenleri üzerindeki etkisi yüksek orandadır ve 1 değerine yakındır. Her iki adsorban için aşağıdaki model denklemler elde edilmiştir. Model denklemler ile elde edilen deney sonuçlarına bağlı olarak hesaplanan teorik % giderimler ile deneysel % giderimler karşılaştırılarak, birbirine yakın sonuçlar olduğu görülmüştür. (X_1: pH, X_2: Adsorban miktarı (g), X_3: başlangıç boyar madde konsantrasyonu (ppm))

Mısır Koçanı

$$Y_{\text{Reaktif Mavi 19}} = 92.01487 - 19.78362*X_1 - 0.10772 *X_2 + 16.13337 *X_3 + 0.0043125*X_1*X_2 + 1.51937*X_1*X_3 - 0.006825*X_2*X_3 + 1.20037*X_1^2 - 1.9515*X_3^2$$

Muz Kabuğu

$$Y_{\text{Reaktif Mavi 19}} = 91.94281 - 16.33687*X_1 - 0.31219*X_2 + 14.99562 *X_3 + 0.022237*X_1*X_2 + 0.20187*X_1*X_3 - 0.0071875*X_2*X_3 + 0.77406*X_1^2 + 0.000372125*X_2^2 - 0.55719*X_3^2$$

Yapılan deneysel tasarım sonucunda daha uygun ve daha etkili koşullara ulaşılmış, deney sayısı mümkün olduğu kadar azaltılmış, zaman ve enerji açısından tasarruf sağlandığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada geliştirilen model denklemler adsorpsiyon işlemlerinde çeşitli alanlara uygulanabilir. Birçok araştırmacı yapılan bu çalışma ile Box Behnken Deneysel Tasarımı'nın tarımsal atıkların adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliğine teşvik edilebilir.

Bu sonuçlara göre mısır koçanı ve muz kabuğu tekstil sularının arıtılmasında alternatif adsorban olarak seçilebilir. Esnek, basit tasarımlı ve kirleticilere karşı kolay bir giderim sağlayan, geleneksel olmayan, düşük maliyetli doğal, çevrede kolayca bulunabilen ve tarımsal atık olan mısır koçanı ve muz kabuğu kullanılarak boyar maddelerin sulara karışması ile oluşan çevre kirliliği problemine karşı yine çevre dostu bir yöntem ile baş edilebilir. Ayrıca çalışmanın sonucunda aşağıda yer alan önerilerin geliştirilmesi sonucunda daha iyi sonuçların alınacağı düşünülmektedir.

- Farklı tarımsal atıkların incelenmesi durumunda tekstil atıksularının gideriminde alternatif çevre dostu adsorbanlar kullanılabilir.
- Farklı yapıdaki boyar madde içeren sulu çözeltiler için mısır koçanı ve muz kabuğu kullanılarak giderim incelenebilir.
- Çeşitli tarımsal atıklar kullanılarak Reaktif Mavi 19 içeren sulu çözeltiler için aynı parametrelerdeki adsorpsiyon özellikleri incelenerek mısır koçanı ve muz kabuğu ile karşılaştırma yapılabilir.
- Tarımsal atık olan mısır koçanı ve muz kabuğu modifiye edilip adsorpsiyon kapasitelerinin nasıl değiştiği incelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Bhatia, M. ve Goyal, D. , (2013). "Analyzing Remediation Potential of Wastewater Through Wetland Plants: A Review", Environmental Progress & Sustainable Energy-Wiley, 33 (1): 9-27.

[2] Khoo, E.C. , Ong, S.T., Hung, Y.T. ve Ha, S.T., (2013). "Removal of Basic Dyes from Aqueous Solution Using Sugarcane Bagasse: Optimization by Plackett-Burman and Response Surface Methodology", Desalination and Water Treatment, 51 (37-39): 7109-7119

[3] Azizi,A., Moghaddam, M. R.A. ve Arami, M., (2011). "Application of Response Surface Methodology for Optimization of Reactive Blue 19 Dye Removal From Aqueous Solutions Using Pulp and Paper Sludge", Fresenius Environmental Bulletin, 20 (4): 929-938.

[4] Anastopoulos, I. ve Kyzas, G. Z., (2014). "Agricultural Peels for Dye Adsorption: A Review of Recent Literatüre", Journal of Molecular Liquids, 200: 381–389.

[5] Gupta, V.K. ve Suhas, (2009). "Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review", Journal of Environmental Management, 90 (8): 2313-2342.

[6] Başer, İ. ve İnanıcı, Y. , (1990). "Boyar Madde Kimyası", Marmara Üniversitesi Yayınları, 482, İstanbul.

[7] Ahmed, S. A. S. , Khalil, L.B. ve El-Nabarawy, T. , (2012). "Removal of Reactive Blue 19 dye from Aqueous Solution Using Natural and Modified Orange Peel", Carbon Letters, 13 (4): 212-220.

[8] BOSAD Boya Sanayicileri Derneği, Dünyada ve Türkiye'de Boya Sektörü, www.bosad.org.tr/images/pdf/2015-Bosad-sunum-TR.pdf, 26 Ağustos 2017.

[9] Kaykıoğlu, G. ve Debik, E. , (2006). "Color Removal from Textile Wastewater with Anaerobic Treatment Processes", SİGMA Journal of Engineering and Natural Sciences, 4: 59-68.

[10] Husain, Q. , (2006). "Potential Applications of the Oxidoreductive Enzymes in the Decolorization and Detoxification of Textile and Other Synthetic Dyes

from Polluted Water: A Review", Critical Reviews in Biotechnology, 26: 201–221.

[11] Wiesmann, U. , Choi, I. S. ve Dombrowski. E.M. , (2007). Fundamentals of Biological Wastewater Treatment, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.

[12] Siddique, M., Farooq, R. ve Shaheen A. , (2011). "Removal of Reactive Blue 19 from Wastewaters by Physicochemical and Biological Processes - A Review, J. Chem. Soc. Pak., 33 (2): 284–293.

[13] Palma, C., Contreras, E., Urra, J. ve Martinez, M.J. , (2011). "Eco-friendly Technologies Based on Banana Peel Use for the Decolourization of the Dyeing Process Wastewater", Waste Biomass Valor , 2: 77–86

[14] Mahmoodi, N.M. ve Arami, M., (2009). "Degradation and Toxicity Reduction of Textile Waste Water Using Immobilized Titania Nanophotocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 94 (1): 20-24.

[15] Birgül, A. ve Solmaz, S.K.A., (2007). "Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması", Ekoloji 15, 62: 72-80.

[16] Koner, S. , Pal, A. ve Adak, A. , (2011). "Use for Modified Silica Gel Factory Waste For Removal of 2,4-D Pecticide from Agricultural Wastewater : A Case Study, Int J. Environ. Res. , 6 (4): 995-1006.

[17] Babu, B.R., Parande, A.K., Raghu, S. ve Kumar, T.P., (2007). "Textile Technology Cotton Textile: Waste Generation and Effluent Treatment", The Journal of Cotton Science, 11: 141-153.

[18] Correia, V.M., Stephonson, T. ve Judd, S.J., (1994). " Characterisation of Textile Wastewaters - A Rewiev",Environmental Technology, 15 (10): 917-929.

[19] Kalliala, E. ve Talvenmaa, P. , (2000). "Environmental profile of textile wet processing in Finland", Journal of Cleaner Production, 8: 143–154

[20] Rajaguru, P., Vidya, L., Baskarasethupathi, B., Kumar, P.A., Palanivel, M. ve Kalaiselvi, K. (2002). "Genotoxicity Evaluation of Polluted Ground Water İn Human Peripheral Blood Lymphocytes Using the Comet Assay" Mutation Research, 517 (1-2): 29-37.

[21] Wong, P.K. ve Yuen, P.Y. (1998). "Decolorization and biodegradation of N,N-dimethyl-p-phenylenediamine by Klebsiella pneumonia RS-13 and Acetobacter Liquefaciens S-1", J. Appl Mikrobiol, 85 (1): 79-87

[22] Socha, K. , (1991). Treatment of Textile Effluents, Textile Month, 12: 52-56.

[23] Kocaer, F.O. ve Alkan, U. (2002). "Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri" Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7 (1): 47-55

[24] Robinson, T. , McMullan, G. ,Marchant, R. ve Nigam, P. , (2001)." Remediation of Dyes İn Textile Effluent: A Critical Rewiev on Current Treatment

Technologies with a Proposed Alternative, Bioresource Technoloy, 77 (3): 247-255.

[25] Unkroth, A.,Wagner, V. ve Sauerbrey, R., (1997). "Laser-Assisted Photochemical Wastewater Treatment", Water Science and Technology, 35(4): 181-188.

[26] Slokar, Y. M. ve Marechal, A.M.L. (1998). "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters", Dyes and Pigments, 37(4), 335-356.

[27] Tunay, O. , Kabdaşlı, N.I., Eremektar, G. ve Orhon, D., (1996). "Color Removal from Textile Wastewaters", Water Science and Technology, 34 (11): 9-16.

[28] Karcher, S. Kornmüller, A. ve Jekel, M., (1999). "Removal of Reactive Dyes By Sorption/Complexation with Cucurbituril", Water Science & Technology, 40 (4-5), 425-433.

[29] Salt, Y. ve Dinçer, S. (2006). "An Option for Special Seprataion Operations: Membrane Processes", Journal of Engineering and Natural Science SİGMA, 4: 1-23.

[30] Mishra, G. ve Tripathy, M. , (1993). "A Critical Review of the Treatments for Decolouration of Textile Effluent", Colourage, 40: 35–38.

[31] Willmott, N. , Guthrie, J. ve Nelson, G., (1998). "The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent" , Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114: 38-41.

[32] Oneill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. W., Esteves, S. ve Wilcox, S. J. (2000) "Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye", Water Research, 34 (8): 2355-2361.

[33] Genç, N. , (2005). "Applicability of Agricultural by-Product as Adsorbent in Wastewater Treatment", Journal of Engineering and Natural Sciences SİGMA, 2: 101-116

[34] Perry, R. H. ve Green, D. , (2008). Perry's Chemical Engineer' Handbook, Eight Edition, McGraw-Hill, NewYork.

[35] Felder, R.M. ve Rousseau, R.W. ,(2000). "Elementary Principles of Chemical Processes", Third Edition, Wiley, Newyork.

[36] Gregg, J. ve Sing, K.S.W. , (1982)."Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, Second Edition, London.

[37] Ahmedna, M. , Marshall, W.E. ve Rao, R.M.,(2000). "Surface Properties of Granular Activated Carbons from Agricultural by-Products and Their Effects on Raw Sugar Decolorization", Bioresource Technology, 71 (2) : 103-112.

[38] Crini, G. , (2006). "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review", Bioresource Technology, 97 (9): 1061–1085

[39] Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Zeolit, www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/zeolit, 09 Eylül 2017

[40] Kırtok, Y. ,(1998). “Mısır Üretimi ve Kullanımı”, Kocaoluk Basın ve Yayınevi, İstanbul.

[41] Poltronieri, P. ve D’urso O. F. ,(2016). ” Biotransformation of Agricultural Waste and By-Products: The Food, Feed, Fiber, Fuel (4F) Economy”, Elsevier, London.

[42] Panknakorn, U. , (2006). “Valuable Added the Agricultural Waste for Farmers Using in Organic Farming Groups in Phitsanulok, Thailand”, Tropentag 2006 Prosperity and Poverty in a Globalized World Challenges for Agricultural Research,11-13 October 2006, Born.

[43] Sarıkaya, Y. , (2000). “Fizikokimya”, Gazi Kitabevi, 3. Baskı, Ankara.

[44] Himmelblau, D.M. ve Riggs, J. ,(2004). “Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering”, Prentice Hall, Seventh Edition, London.

[45] Dehvari, M. , Ghaneian, M.T. , Ebrahimi, A., Jamshidi, B. ve Mootab, M., (2016). ”Removal of Reactive Blue 19 Dyes from Textile Wastewater by Pomegranate Seed Powder: Isotherm and Kinetic Studies”, Journal of Environmental Health Science & Engineering,5 (5).

[46] Nga, N.K. , Chinh, H.D. , Hong, P.T.T. ve Huy T. Q. , (2017). “Facile Preparation of Chitosan Films for High Performance Removal of Reactive Blue 19 Dye from Aqueous Solution”, Journal of Polymers and Environment, 25 (2): 146–155

[47] Adegoke, K. A. ve Bello O. S. ,(2015). “Dye Sequestration Using Agricultural Wastes as Adsorbents” , Water Resources and Industry, 12: 8–24.

[48] Ramaraju, B. , Reddy, P. M. K. ve Subrahmanyam, C. , (2013). “Low Cost Adsorbents from Agricultural Waste for Removal of Dyes”, Enviromental Progress and Sustainable Energy, 33 (1): 38-46

[49] Pan, B. ve Zhang, H. , (2012). “A Modified Polanyi-Based Model for Mechanistic Understanding of Adsorption of Phenolic Compounds onto Polymeric Adsorbents”, Environmental Science & Technology, 46 (12): 6806−6814.

[50] Devi, S. , Murugappan, A. ve Kannan, R.R. ,(2015). “Sorption of Reactive blue 19 onto Freshwater Algae and Seaweed”, Desalination and Water Treatment, 54 (9): 2611-2624

[51] Chopey,N.P., (2003). “Handbook of Chemical Calculations”, Third Edition, Mc Graw-Hill Handbooks, London.

[52] Azizi, A. , Moghaddam, M. R. A. ve Arami, M., (2011). “Application of Response Surface Methodology for Optimization of Reactive Blue 19 Dye Removal From Aqueous Solutions Using Pulp and Paper Sludge”, Fresinius Enviromental Bulletin, 20 (4): 929-938

[53] Lagergren, S. , (1898) “About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances” Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar , 24: 1-39.

[54] Ho Y.S. ve McKay G. , (1998). “Sorption of Dye From Aqueous Solution by Peat”, Chemical Engineering Journal, 70: 115-124.

[55] Weber, W.J. ve Morris, J.C. , (1963). “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions” Journal of the Sanitary Engineering Division, 89: 31–60.

[56] Ciobanu, G. , Barna, S. ve Harja, M., (2016). “Kinetic and Equilibrium Studies on Adsorption of Reactive Blue 19 Dye from Aqueous Solutions by Nanohydroxyapatite Adsorbent”, Archives of Environmental Protection, 42 (2): 3-11.

[57] Kumar, P.S. , Senthamarai, C. ve Durgadevi, A.,(2012). “Adsorption Kinetics, Mechanism, Isotherm and Thermodynamic Analysis of Copper Ions onto the Surface Modified Agricultural Waste”, Environmental Progress & Sustainable Energy, 33 (1): 28-37

[58] Tanyıldızı M. Ş. , Elçiçek S. ve Demırci Y. , (2015). “Buğday Kepeğiyle Asidik Boya Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi”, Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 3: 21-30

[59] Banga, J. R. , Balsa-Canto, E., Moles, C. G. ve Alonso, A. A., (2003). “Improving Food Processing Using Modern Optimization Methods”, Trends in Food Science& Technology, 14 (4): 131-144.

[60] Mason, R.L. , Gunst, R. F. ve Hess J. L., (2003). “Statistical Design and Analysis of Experiments With Applications to Engineering and Science” Second Edition, Wiley.

[61] Besterfield, D.H., Besterfield, C., Besterfield, G.H. ve Besterfield, M., (1995). “Total Quality Management”, Prentice Hall Inc. , New Jersey.

[62] Montgomery, D.C. , (2001). “Design and Analysis of Experiments”, John Wiley and Sons, Fifth edition, America.

[63] Thompson, D. , (1982).” Response Surface Experimentation”, Journal of Food Processing and Preservation, 6: 155-188.

[64] Tekindal, M.A. , Bayrak, H. , Özkaya, B. ve Genç, Y.,(2012). “Box-Behnken Experimental Design in Factorial Experiments: The Importance of Bread For Nutrition and Health” , Turkish Journal of Field Crops, 17 (2): 115-123

[65] Mustafa, M.M. , Jamal, P., Alkhatib, M.F., Mahmod, S. S., Jimat, D., N. ve Ilyas N.N.,(2017). “Panus Tigrunus as a Potential Biomass Source for Reactive Blue Decolorization : Isotherm and Kinetic Study”, Electronic Journal of Biotechnology, 26 : 7-11

[66] Ciobanu G. , Barna S. ve Harja M. ,(2016). “Kinetic and Equilibrium Studies on Adsorption of Reactive Blue 19 Dye from Aqueous Solutions by Nanohydroxyapatite Adsorbent”, Archives of Environmental Protection, 42 (2): 3-11

[67] Balarak D. , Mostafapour F.K. , ve Azarpira H., (2016). “Biosorption of Reactive Blue 19 Dye Using Lemna Minor: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies” , Bioscience Biotechnology Research Communications, 9 (3) : 558-566

[68] Radaei, E., Moghaddam, M. R. A. ve Arami, M., (2014). “Removal of Reactive Blue 19 from Aqueous Solution by Pomegranate Residual-Based Activated

Carbon: Optimization by Response Surface Methodology, Journal of Environmental Health Science & Engineering ,12 (1) : 65

[69] Asgher M.ve Bhatti H. N.,(2012). “Removal of Reactive Blue 19 and Reactive Blue 49 Textile Dyes by Citrus Waste Biomass from Aqueous Solution: Equilibrium and Kinetic Study”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 90: 412-419

[70] Çiçek, F. , Ozer, D. ve Ozer, A. ,(2007). “Low Cost Removal of Reactive Dyes Using Wheat Bran”, Journal of Hazard Materials, 146 (1-2): 408-416.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Peknur ŞANSLI

Doğum Tarihi ve Yeri : 23.01.1992 – Gebze/Kocaeli

Yabancı Dili : İngilizce/İtalyanca

E-posta : peknursansli1@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Ege Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Gebze Anadolu Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2017	Aromsa A.Ş.	Regülasyon Uzmanı
2016-2017	Merck	Regülasyon Yönetimi Stajyeri