T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUSAM KÜSPESİ KULLANILARAK METİL ORANJ BOYASININ GİDERİMİ: ADSORPSİYON SÜRECİNİN MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU

İrem SAYAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı

Danışman
Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Temmuz, 2025

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUSAM KÜSPESİ KULLANILARAK METİL ORANJ BOYASININ GİDERİMİ: ADSORPSİYON SÜRECİNİN MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU

İrem SAYAR tarafından hazırlanan tez çalışması 16.07.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Belma ÖZBEK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Belma ÖZBEK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Elçin YILMAZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZTÜRK ER, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Belma ÖZBEK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan **Susam Küspesi Kullanılarak Metil Oranj Boyasının Giderimi: Adsorpsiyon Sürecinin Modellenmesi Ve Optimizasyonu**" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

İrem SAYAR

İmza

Sevgili aileme

ve

arkadaşlarıma…

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında bilimsel yönlendirmeleriyle bana rehberlik eden, bilgi ve deneyimini benimle cömertçe paylaşan, her zaman yapıcı ve destekleyici yaklaşımıyla yolumu aydınlatan değerli danışmanım Prof. Dr. Belma ÖZBEK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Akademik sürecim boyunca bilgi birikimi ve tecrübesiyle katkı sağlayan, özellikle tez çalışmam süresince karşılaştığım her konuda desteğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a şükranlarımı sunarım. Eğitim hayatım boyunca yanımda olan, desteğini ve sevgisini her daim hissettiren, bana inanan ve güvenen kıymetli aileme gönülden teşekkür ederim.

İrem SAYAR

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ **VIII**
KISALTMA LİSTESİ **X**
ŞEKİL LİSTESİ **XI**
TABLO LİSTESİ **XIII**
ÖZET **XV**
ABSTRACT **XVII**
1 GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Taraması....1
1.2 Tezin Amacı....3
1.3 Hipotez....3
2 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **4**
2.1 Boyarmaddeler ve Pigmentler....4
2.1.1 Boyarmaddelerin Tarihçesi....4
2.1.2 Boyarmaddelerin ve Pigmentlerin Genel Özellikleri....5
2.1.3 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması....6
2.1.4 Boyaların Kaynağına Göre Sınıflandırılması....6
2.1.5 Kimyasal Yapısal Özelliklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması....10
2.1.6 Nükleer Yapılarına Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması....10
2.1.7 Boyaların Endüstriyel Kullanımına Göre Sınıflandırılması....10
2.1.8 Boyarmaddelerin Adlandırılması....17
2.1.9 Boyarmaddelerin Renk Oluşum Mekanizması....18
2.1.10 Boyar Maddelerin Toksikolojik Etkileri....19
2.1.11 Metil Oranj....20
2.2 Atık Sular ve Atık Suların Yönetimi....20
2.2.1 Atık Suların Geri Kazanımının Önemi....20
2.2.2 Atık Su Arıtma Süreçleri....21
2.2.3 Tekstil Boyalarının Giderilmesine Yönelik Arıtma Yöntemleri....23
2.3 Adsorpsiyon....27

2.3.1 Adsorpsiyon Sürecinin Kavramsal Tanımı 27
2.3.2 Sulu Çözeltiden Boya Giderimi ve Kullanılan Adsorban Çeşitleri ...28
2.3.3 Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler....31
2.3.4 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri 33
2.3.5 Adsorpsiyon İzoterm Yaklaşımları 37
2.3.6 Adsorpsiyon Termodinamiği 42
2.4 Deneysel Yaklaşım ve İstatiksel Optimizasyon Teknikleri....43
2.4.1 Box–Behnken Modelleme ve Tasarım Tekniği....43
2.4.2 Yanıt Yüzeyi Tasarımı (RSM)....44
2.4.3 Yanıt Yüzeyinin Üç Boyutlu Grafikleri 45
2.4.4 ANOVA (Varyans Analizi) Kullanımı 45
2.5 Metil Oranjın Adsorpsiyon ile Giderimine Yönelik Yayınlanan Çalışmalar 46
3 KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER 51
3.1 Kimyasal Malzemeler....51
3.1.1 Susam Küspesi....51
3.1.2 Metil Oranj....52
3.2 Çalışmada Kullanılan Laboratuvar Cihazları 53
3.2.1 Manyetik Karıştırıcı Cihazı 53
3.2.2 Orbital Düzenekli Çalkalayıcı Cihaz 53
3.2.3 Hassas Terazi 54
3.2.4 Mikro Santrifüj Cihazı....54
3.2.5 UV-VIS Spektrofotometre Cihazı....55
3.2.6 pH/ORP Metre Cihazı....55
3.2.7 Etüv Cihazı 56
3.3 Adsorpsiyon Deney Prosedürü 57
3.3.1 Metil Oranj Kalibrasyon Eğrisi....57
3.4 Formüller ve Hesaplamalar....59
3.5 Box-Behnken Deneysel Tasarım Yaklaşımı....60
3.6 Modelin İstatistiksel Değerlendirilmesi ve Geçerliliğinin Test Edilmesi..60
3.7 Çok Boyutlu Yanıt Yüzey Grafikleri ile Değişken Etkilerinin İncelenmesi 60
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE DEĞERLENDİRMELER 61
4.1 Deney Tasarımı ve Parametrelerin Belirlenmesi....61
4.2 Modelin Geçerliliğinin Test Edilmesi....73

4.3 Proses Parametrelerinin Metil Oranj Giderimindeki Rolü 77
4.3.1 Adsorban Miktarının Metil Oranj Giderimindeki Rolü 77
4.3.2 Sıcaklığın Metil Oranj Giderimindeki Rolü 81
4.3.3 pH'ın Metil Oranj Giderimindeki Rolü 85
4.4 Adsorpsiyon Denge İzoterm Modellerinin İncelenmesi 89
4.4.1 Temkin İzoterm Modeli 89
4.4.2 Langmuir İzoterm Modeli 91
4.4.3 Freundlich İzoterm Modeli 92
4.5 Adsorpsiyon Kinetik Modellerinin İncelenmesi 94
4.5.1 Elovich Kinetik Modeli 94
4.5.2 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model 96
4.5.3 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 98
4.5.4 Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli 100
5 SONUÇ **103**
KAYNAKÇA **106**
A METİL ORANJ GİDERİM YÜZDESİNİN ZAMANLA DEĞİŞİMİ **111**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **128**

SİMGE LİSTESİ

E_a	Aktivasyon enerjisi
K_f	Adsorbent kapasitesi
K_d	Adsorbent sabiti
β	Adsorpsiyon enerjisi aktivasyon katsayısı
pH	Asitlik yada bazlık ölçüsü
P	Basınç
C_O	Başlangıç konsantrasyonu
rpm	Dakikadaki devir hızı
q_e	Dengede katı birim ağırlığı başına adsorbe edilen miktarı
Ce	Denge konsantrasyonu
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$	Doğrusal katsayıları
r	Doğrusal regresyon katsayısı
α, β	Elovich sabitleri
ΔH^0	Entalpi değişimi
ΔS^0	Entropi değişimi
X_i	Eylem değişkeni
K	Faktör sayısı
F	Fahrenheit
g	Gram
V	Hacim
OH	Hidroksit
R	İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
Kg	Kilogram
$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$	Kuadratik katsayıları
K_L	Langmuir izoterm sabiti
L	Litre

q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
m^2	Metrekare
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
ppm	Milyonda bir
M	Molarite
β_0	Model sabiti
nm	Nanometre
O_2	Oksijen
K_{id}	Partikül içi difüzyon kinetik model hız sabiti
R_L	Regresyon katsayısının uygunluk değeri
ε	Rastgele hata
^0C	Santigrat derece
ΔG^0	Serbest enerji değişimi
NaOCI	Sodyum hipoklorit
σ	Standart sapma
H_2O	Su
T	Sıcaklık
t	Süre
A, B	Temkin sabitleri
q_t	t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Ct	t anındaki çözelti konsantrasyonu
k_1	Yalancı birinci dereceden kinetik model hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden kinetik model hız sabiti

KISALTMA LİSTESİ

AC	Aktif karbon
ASTM	Amerika test ve materyal topluluğu
AD	Adsorban miktarı
EU	Avrupa birliği
BOD	Biyolojik oksijen ihtiyacı
COD	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MO	Metil oranj
C.I.	Renk indeksi
UV	Ultraviyole
3D	Üç boyutlu
ANOVA	Varyans analizi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Metil oranjın kimyasal formülü (PubChem, n.d.) **20**
Şekil 2.2 C_e/q_e ve C_e arasında çizilen grafik **38**
Şekil 2.3 $1/q_e$ ve $1/C_e$ arasında çizilen grafik **39**
Şekil 2.4 lnq_e ile lnC_e arasında çizilen grafik **40**
Şekil 2.5 q_e ile lnC_e arasında çizilen grafik **42**
Şekil 3.1 Susam küspesi **52**
Şekil 3.2 Metil oranj **52**
Şekil 3.3 Manyetik karıştırma cihazı **53**
Şekil 3.4 Orbital düzenekli çalkalayıcı **54**
Şekil 3.5 Hassas terazi **54**
Şekil 3.6 Mikro santrifüj cihazı **55**
Şekil 3.7 UV-VIS spektrofotometre cihazı **55**
Şekil 3.8 pH/ORP metre cihazı **56**
Şekil 3.9 Etüv cihazı **56**
Şekil 3.10 Metil oranj standart çözeltilerinin kalibrasyon eğrisi verileri **59**
Şekil 4.1 pH 3, 30 °C ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 1. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **63**
Şekil 4.2 pH 6, 20 °C ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 2. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **63**
Şekil 4.3 pH 6, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 3. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **64**
Şekil 4.4 pH 6, 20 °C ve 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 4. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **64**
Şekil 4.5 pH 6, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 5. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **65**
Şekil 4.6 pH 9 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 6. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **65**
Şekil 4.7 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 7. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **66**
Şekil 4.8 pH 6, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 8. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **66**
Şekil 4.9 pH 3, 30 °C ve 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 9. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **67**
Şekil 4.10 pH 6, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 10. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **67**
Şekil 4.11 pH 6, 40 °C ve 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 11. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **68**
Şekil 4.12 pH 3, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 12. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **68**
Şekil 4.13 pH 3, 40 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 13. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **69**

Şekil 4.14 pH 6, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 14. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **69**
Şekil 4.15 pH 9, 30 °C ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 15. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **70**
Şekil 4.16 pH 6, 40 °C ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 16. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **70**
Şekil 4.17 pH 9, 40 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 17. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **71**
Şekil 4.18 Metil oranj giderim yüzdelerine proses değişkenlerinin etkisini gösteren üç boyutlu grafik **76**
Şekil 4.19 Gerçekleştirilen deney sonuçları ve model öngörülerini metil oranj giderim yüzdesi bazında kıyaslayan grafik **76**
Şekil 4.20 pH 9 ve 20 °C koşullarında adsorban miktarının q_t değerine etkisi **80**
Şekil 4.21 pH 9 ve 20 °C koşullarında adsorban miktarının metil oranj yüzde giderimine etkisi **80**
Şekil 4.22 Adsorban miktarına bağlı metil oranj % giderim değerlerinin 3 boyutlu grafiği **81**
Şekil 4.23 pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında qt değerine sıcaklığın etkisi **84**
Şekil 4.24 pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında metil oranj giderim yüzdesine sıcaklığın etkisi **84**
Şekil 4.25 Sıcaklığa bağlı metil oranj % giderim değerlerinin 3 boyutlu grafiği .. **85**
Şekil 4.26 30 °C ve 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında q_t değerine pH'ın etkisi **88**
Şekil 4.27 30 °C ve 2 g/100 mL adssorban miktarı koşullarında metil oranj giderim yüzdesine pH'ın etkisi **88**
Şekil 4.28 pH'a bağlı metil oranj % giderim değerlerinin 3 boyutlu grafiği **89**
Şekil 4.29 pH 9 ve 20 °C koşullarında Temkin izoterm model grafiği **90**
Şekil 4.30 pH 9 ve 20 °C koşullarında Langmuir izoterm model grafiği **92**
Şekil 4.31 pH 9 ve 20 °C koşullarında Freundlich izoterm model grafiği **93**
Şekil 4.32 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında Elovich kinetik model grafiği **95**
Şekil 4.33 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında birinci dereceden yalancı kinetik model grafiği **97**
Şekil 4.34 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında ikinci dereceden yalancı kinetik model grafiği **99**
Şekil 4.35 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında partikül içi difüzyon kinetik model grafiği **101**
Şekil 4.36 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait ikinci grafik (pH 9, 20 ºC ve 4 g/100 mL adsorban miktarı) **102**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Endüstriyel tekstilde kullanılan sentetik boyaların sınıflandırılması **8**
Tablo 2.2 Metil oranjın adsorpsiyonla giderimine yönelik yayınlanmış çalışmalar **48**
Tablo 3.1 Metil oranj derişimleri ve absorbans değerleri.....**58**
Tablo 4.1 Belirlenen değişkenler ve düzeyleri **61**
Tablo 4.2 Box–Behnken'de üç boyutlu tasarım şablonu.....**62**
Tablo 4.3 Box-Behnken deney koşulları ve elde edilen yanıtlar.....**72**
Tablo 4.4 İkinci dereceden modelin varyans analizi ve anlamlılık testi **74**
Tablo 4.5 Model bileşenlerinin kare toplamlarının aşamalı dağılımı.....**75**
Tablo 4.6 Yanıt yüzeyi kuadratik modellerine ait anova bulguları.....**75**
Tablo 4.7 pH 9 ve 20 °C koşullarında adsorban miktarının q_t değerine etkisi **78**
Tablo 4.8 pH 9 ve 20 °C koşullarında adsorban miktarının metil oranj yüzde giderimine etkisi **79**
Tablo 4.9 pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında qt değerine sıcaklığın etkisi.....**82**
Tablo 4.10 pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında metil oranj giderim yüzdesine sıcaklığın etkisi **83**
Tablo 4.11 30 °C sıcaklık ve 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında q_t değerine pH'ın etkisi **86**
Tablo 4.12 30 ^{o}C ve 2 g/100 mL adssorban miktarı koşullarında metil oranj giderim yüzdesine pH'ın etkisi **87**
Tablo 4.13 pH 9 ve 20 °C koşullarında Temkin izoterm formülü için kullanılan veriler.....**90**
Tablo 4.14 Temkin izoterm model denkleminden elde edilen katsayılar ve sabitler **90**
Tablo 4.15 pH 9 ve 20 °C koşullarında Langmuir izoterm formülü için kullanılan veriler.....**91**
Tablo 4.16 Langmuir izoterm model denkleminden elde edilen katsayılar ve sabitler.....**92**
Tablo 4.17 pH 9 ve 20 °C koşullarında Freundlich izoterm formülü için kullanılan veriler.....**93**
Tablo 4.18 Freundlich izoterm model denkleminden elde edilen katsayılar ve sabitler.....**93**
Tablo 4.19 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında Elovich kinetik modeli için kullanılan veriler.....**94**
Tablo 4.19 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında Elovich kinetik modeli için kullanılan veriler.....**95**
Tablo 4.20 Elovich kinetik model ile bulunan katsayılar ve sabitler **96**
Tablo 4.21 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında birinci dereceden yalancı kinetik modeli için kullanılan veriler.....**96**
Tablo 4.21 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında birinci dereceden yalancı kinetik modeli için kullanılan veriler.....**97**
Tablo 4.22 Yalancı birinci kinetik model ile bulunan katsayılar ve sabitler **97**

Tablo 4.23 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında ikinci dereceden yalancı kinetik model için kullanılan veriler **98**
Tablo 4.24 İkinci dereceden yalancı kinetik model ile bulunan katsayılar ve sabitler **99**
Tablo 4.25 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında partikül içi difüzyon kinetik modeli için kullanılan veriler..... **100**
Tablo 4.26 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait bulunan sabitler ve katsayılar **102**
Tablo A.1 pH 3, 30 °C, 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 1.deney için metil oranj giderim yüzdeleri **111**
Tablo A.2 pH 6, 20 °C, 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 2. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **112**
Tablo A.3 pH 6, 30 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 3. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **113**
Tablo A.4 pH 6, 20 °C, 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 4. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **114**
Tablo A.5 pH 6, 30 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 5. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **115**
Tablo A.6 pH 9, 30 °C, 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 6. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **116**
Tablo A.7 pH 9, 20 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 7. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **117**
Tablo A.8 pH 6, 30 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 8. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **118**
Tablo A.9 pH 3, 30 °C, 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 9. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **119**
Tablo A.10 pH 6, 30 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 10. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **120**
Tablo A.11 pH 6, 40 °C, 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 11. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **121**
Tablo A.12 pH 3, 20 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 12. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **122**
Tablo A.13 pH 3, 40 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 13. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **123**
Tablo A.14 pH 6, 30 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 14. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **124**
Tablo A.15 pH 9, 30 °C, 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 15. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **125**
Tablo A.16 pH 6, 40 °C, 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 16. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **126**
Tablo A.17 pH 9, 40 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 17. deney için metil oranj giderim yüzdeleri **127**

ÖZET

Susam Küspesi Kullanılarak Metil Oranj Boyasının Giderimi: Adsorpsiyon Sürecinin Modellenmesi ve Optimizasyonu

İrem SAYAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Metil oranj, azo grubu içeren ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir anyonik boyar maddedir. Suda çözünürlüğü yüksek olan bu boya, çevreye deşarj edildiğinde toksik etkileri ve estetik kirliliği nedeniyle ekosistem üzerinde ciddi tehdit oluşturmaktadır. Bu tür kirleticilerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması amacıyla geliştirilen arıtma yöntemleri arasında adsorpsiyon, yüksek verimliliği, düşük maliyeti ve çevre dostu yapısıyla öne çıkmaktadır. Özellikle biyolojik kökenli atıkların adsorban olarak değerlendirilmesi, sürdürülebilir arıtma teknolojileri açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, tarımsal bir atık olan susam küspesi, metil oranjın sulu çözeltiden giderimi için doğal bir adsorban olarak kullanılmıştır. Deneysel süreçte pH (3, 6, 9), sıcaklık (20 °C, 30 °C, 40 °C) ve adsorban miktarı (2, 4, 6 g/100 mL) parametreleri değerlendirilmiş ve Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) kapsamında Box-Behnken deney tasarımı uygulanmıştır. Gerçekleştirilen 17 deney sonucunda en yüksek metil oranj giderimi; pH 9, sıcaklık 30 °C ve adsorban miktarı 6 g/100 mL koşullarında %98.68 olarak bulunmuştur. Ancak elde edilen deneysel veriler; hammadde ve enerji verimliliği açısından değerlendirildiğinde, pH 9, sıcaklık 20 °C ve adsorban miktarı 4 g/100 mL koşulları optimum koşullar olarak belirlenmiş

olup bu koşullarda %95.21 giderim elde edilmiştir. Daha düşük sıcaklık ve adsorban miktarıyla yüksek verim sağlanması, yöntemin enerji ve maliyet açısından daha avantajlı, aynı zamanda endüstriyel uygulamalar için daha uygun olduğunu göstermektedir. Bu nedenle izoterm ve kinetik modellemeler, %95.21 giderim veriminin elde edildiği optimum koşullar temel alınarak yürütülmüştür.

Adsorpsiyon izotermlerinin analizi sonucunda deneysel verilerle en iyi uyum sağlayan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar ise ikinci dereceden yalancı kinetik model ile yüksek uyum göstermiştir. Elde edilen bulgular, susam küspesinin metil oranj gideriminde yüksek performans gösteren, ekonomik ve çevre dostu bir adsorban olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Metil oranj, susam küspesi, adsorpsiyon, izoterm modelleme, kinetik analiz, yanıt yüzey metodolojisi

ABSTRACT

Removal of Methyl Orange Dye Using Sesame Seed Cake: Modelling and Optimization of the Adsorption Process

Irem SAYAR

Department of Chemical Engineering

Master Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Methyl orange is an anionic azo dye widely used in the textile industry due to its intense coloration and solubility in aqueous media. However, its release into the environment poses serious ecological and health risks due to its toxicity and persistence. Among the various treatment technologies developed for dye removal, adsorption has gained significant attention owing to its operational simplicity, cost-effectiveness, and environmental compatibility. The valorization of agro-industrial byproducts as adsorbents is of particular interest for sustainable wastewater remediation.

In this study, sesame seed cake which is a low-cost and eco-friendly agricultural residue was utilized as a natural adsorbent for the removal of methyl orange from aqueous solutions. Batch adsorption experiments were conducted under different operating conditions, including pH (3, 6, 9), temperature (20 °C, 30 °C, 40 °C) and adsorbent dosage (2, 4, 6 g/100 mL). The experimental design followed the Box-Behnken model within the scope of response surface methodology (RSM), and included 17 experimental runs. The highest methyl orange removal efficiency achieved was 98.68% at the conditions of pH 9, temperature 30 °C and an adsorbent dosage 6 g/100 mL. However, a comprehensive evaluation of all experiments

indicated that the optimum conditions were 20 °C, pH 9, and an adsorbent dosage of 4 g/100 mL, under which a removal efficiency of 95.21% was obtained. Achieving high efficiency at lower temperature and adsorbent dosage highlights the advantages of the process in terms of energy and cost, as well as its industrial applicability. Consequently, isotherm and kinetic modeling studies were conducted under these optimum conditions corresponding to 95.21% removal efficiency.

Adsorption isotherm analyses revealed that the Langmuir model best described the equilibrium data, while kinetic evaluations indicated a strong agreement with the pseudo-second-order model. The findings demonstrate that sesame seed cake can serve as an effective, sustainable, and economical biosorbent for the removal of methyl orange from wastewater.

Keywords: Methyl orange, sesame seed cake, adsorption, isotherm modeling, kinetic analysis, response surface methodology

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Taraması

Tüm canlı organizmaların yaşamsal faaliyetleri için vazgeçilmez bir bileşeni sudur. Küresel ölçekte bireysel kullanımın yanı sıra tarım, sanayi, enerji üretimi ve turizm gibi sektörlerde de yoğun şekilde kullanılmaktadır. Ancak sınırlı tatlı su kaynakları ve hızla artan kentleşme, suyun korunmasına yönelik daha gelişmiş teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Organik ve inorganik kirleticiler bakımından zengin atık suların çevreye kontrolsüz bir şekilde deşarj edilmesi, ciddi çevresel ve sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bu bağlamda, atık sulardan zararlı bileşiklerin uzaklaştırılması büyük bir önem arz etmektedir (Kanan & Mansour, 2024; Patel & Singh, 2025).

Sanayileşmenin ve kentleşmenin hızlı bir biçimde ilerlemesi sonucunda boyalar, pigmentler, aromatik bileşikler ve diğer kimyasallar; kozmetik, tekstil, oyuncak, matbaa, plastik, eczacılık, gıda ve kağıt gibi pek çok sektörde yoğun biçimde kullanılmaktadır. Tekstil sektörü, üretim süreçlerinde boyar maddeler, bazlar, yüzey aktif maddeler, asitler ve nişastalar gibi çeşitli kimyasalları barındıran kompleks bir yapıya sahiptir. Bu sektörde sıklıkla kullanılan boyar maddeler arasında monoazo, diazo ve triazo grubu boyalar ön plana çıkmakta olup; kimyasal stabiliteleri nedeniyle çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadırlar (Liu et al., 2024; Khan et al., 2025).

Sentetik boyar maddeler, tekstil endüstrisinin büyük bir bölümünde yaygın olarak kullanılmakta olup dünya genelinde 10.000'i aşan farklı türde boya üretildiği ve tüketildiği bildirilmektedir. Bu boyar maddeler, su kaynaklarına deşarj edildiklerinde estetik kirlilik yaratmakla kalmayıp, aynı zamanda toksik etkileri

nedeniyle canlı yaşamı üzerinde tehdit oluşturabilmektedir (Lin et al., 2023; Ramamurthy et al., 2024).

Metil oranj, moleküler formülü $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ve moleküler ağırlığı yaklaşık 327,33 g/mol olan, suda çözünebilen bir azo boyadır. Özellikle asidik ve bazik ortamlarda renk değiştirme özelliğinden dolayı titrasyon işlemlerinde pH göstergesi olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında oranj-kırmızı renkte bir katı formdadır ve sulu çözeltilerde açık oranj bir renk verir (PubChem, 2025).

Metil oranj gibi azo boyaların sulu ortamlardan giderilmesinde çeşitli fizikokimyasal arıtım yöntemleri tercih edilmektedir. Bu kapsamda, koagülasyon, kimyasal oksidasyon, ozonlama, filtrasyon, membran teknolojileri, ters ozmoz ve. hidrojen peroksit temelli işlemler gibi ileri arıtma teknikleri yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemler genellikle yüksek maliyetli olmaları, ikincil atık üretmeleri ve operasyonel zorluklar barındırmaları sebebiyle sınırlı uygulama alanı bulmaktadır (Kumar et al., 2025; Lidsen Review, 2024).

Bu nedenle, adsorpsiyon işlemi, boyar maddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için etkin, ekonomik ve çevre dostu bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, toksik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek etkinlik göstermekte ve işlem sonunda minimum düzeyde ikincil atık üretimi sağlamaktadır. Özellikle biyoadsorbanlar, düşük maliyetli ve çevreyle uyumlu olmaları nedeniyle dikkat çekmektedir (Andriambahiny et al., 2025; *Alyasi et al.*, 2023).

Son yıllarda, biyolojik kökenli atıkların adsorban materyal olarak kullanılması ile birçok araştırma yapılmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek ve çevre dostu alternatifler sunan doğal materyaller arasında; pirinç kabuğu, meyve kabukları, talaş, yumurta kabuğu, susam küspesi gibi organik kökenli maddelerin yanı sıra bentonit, silika ve turba gibi inorganik yapılar da araştırma konusu olmuştur. Bu çalışmada, adsorban olarak susam küspesi tercih edilmiştir. Susam (Sesamum indicum), Afrika kökenli olup dünya genelinde hem tam tohum olarak hem de unlu mamul ve yağ üretiminde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Susam küspesi; lignin, hemiselüloz, selüloz ve protein gibi bileşenler açısından zengin olup, bu özelliği sayesinde sulu ortamlardaki kirleticilere karşı etkin bir adsorban potansiyeli taşımaktadır (Sadeghy et al., 2024; Yilmaz & Gündüz, 2021).

Türkiye'de susam üretimi, 2022 yılı itibarıyla yaklaşık 282.750 dekar alanda ve 19.580 ton olarak gerçekleşmiştir. Bu bağlamda araştırmada, susam küspesi adsorban madde olarak tercih edilerek metil oranjın sulu fazdan eliminasyonu incelenmiş; deneylerde adsorban miktarı, sıcaklık ve pH'ın etkileri araştırılmıştır. Çalışmada yapılan analizler sonucunda, en başarılı adsorpsiyon kinetik modeli ve adsorpsiyon izoterm modeli belirlenmiştir (Antalya Ticaret Borsası, 2022; Sadeghy et al., 2024).

1.2 Tezin Amacı

Bu araştırmada, metil oranj boyar maddesinin sulu çözeltilerden susam küspesi kullanılarak uzaklaştırılması sürecinde; adsorban miktarının, pH ve sıcaklık etkileri değerlendirilmiş ve elde edilen deneysel veriler doğrultusunda en uygun adsorpsiyon izotermi ile kinetik model belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu çalışma kapsamında, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan azo grubu boyarmaddelerden biri olan metil oranjın, sulu çözeltilerden susam küspesi adsorbanı kullanılarak uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecine etki eden başlıca parametreleri belirlemek amacıyla, pH (3, 6, 9), sıcaklık (20 °C, 30 °C, 40 °C) ve adsorban miktarı (2 g/100 mL, 4 g/100 mL, 6 g/100 mL) olmak üzere üç farklı değişken değerlendirilmiş olup bu kapsamda toplam 17 deney gerçekleştirilmiştir.

Deneysel sonuçlar doğrultusunda, adsorpsiyon verimliliği üzerinde özellikle çözeltinin pH değeri ile adsorban miktarının belirleyici etkiler gösterdiği tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular, tarımsal bir atık olan susam küspesinin, metil oranjın bertaraf edilmesinde çevre dostu ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu için potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

2
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Boyarmaddeler ve Pigmentler

2.1.1 Boyarmaddelerin Tarihçesi

Boyar maddelerin tarihi, insanlık tarihinin en eski dönemlerine kadar uzanmakla birlikte, modern boya endüstrisinin temelleri 19. yüzyılda atılmıştır. İlk kullanılan doğal boyalardan biri olan Türkiye kırmızısı (kökboyası kökenli) ve indigo mavisi, tekstil renklendirmede önemli rol oynamıştır (Turner & Foster, 2020; Hudis et al., 2018). Boya üretiminde kimyasal devrim ise, 1856 yılında William Henry Perkin'in anilin moru (mauveine) adlı ilk sentetik boyayı başarıyla sentezlemesiyle başlamıştır. Bu süreçte, nitrobenzenin nitrasyonu, ardından oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları yoluyla aniline dönüştürülmesi sağlanmıştır. Perkin'in bu başarısı, sentetik boyar maddelerin endüstriyel ölçekte üretilmesine zemin hazırlamıştır (Science History Institute, 2024).

Anilin kökenli sentetik renklendiricilerde ikinci büyük atılım, triarilmetan grubunun keşfidir. 1862'de Nicholson, akridin yapılı bir boya olan "kriasianilin"i (chrysaniline) sentezleyerek bu sınıfa öncülük etmiş; 1870'te diazotizasyon tepkimesinin bulunmasıyla Bismarck Brown gibi ilk azo boyalar hazırlanmıştır. Aynı dönemde Gräbe ve Liebermann, bitkisel kaynaklı alizarini laboratuvar koşullarında üretmeyi başararak doğal boyaların sentetik eşdeğerlerine geçişi hızlandırmışlardır (Greenwood & Earnshaw, 2012).

Kimya dünyasında bir diğer önemli gelişme, 1880 yılında Adolf von Baeyer tarafından sentetik indigo boyasının sentezlenmesi olmuştur. Baeyer, bu çalışması ile daha sonra Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür. 1889'da pazarda mordant boyaları yer almış, 1893 yılına gelindiğinde ise daha ekonomik olan kükürt boyaları üretilmeye başlanmıştır (Schmidt et al., 2021).

19. yüzyılın sonu ve 20. yüzyılın başında Almanya, İsviçre, İngiltere, ABD ve Fransa gibi ülkelerde boya üretimi önemli bir ekonomik faaliyet haline gelmiş ve bu süreçte çok sayıda büyük kimya şirketi kurulmuştur. Bu gelişmeler, yeni sentetik boyaların keşfini teşvik etmiş ve kimyagerler arasında yoğun bir bilimsel rekabete yol açmıştır. Özellikle 20. yüzyılın ilk yarısında, bu yarış yeni boyar madde türlerinin geliştirilmesine öncülük etmiştir. Bu dönemin önemli icatlarından biri, saflığı artırılmış ftalosiyanin boyalarının sentezidir. Ayrıca, lif ile doğrudan kimyasal bağ kurabilen reaktif boyaların keşfi, boya teknolojisinde büyük bir devrim yaratmıştır (Singh et al., 2024).

2.1.2 Boyarmaddelerin ve Pigmentlerin Genel Özellikleri

Boyar maddeler, uygulandıkları yüzey veya lif ile kimyasal ya da fiziksel bağ kurarak kalıcı renk oluşturan renklendirici bileşiklerdir. Organik bileşenlerin yoğunlukta olduğu boyalar, çözeltide çözünerek, yüzeye difüze olarak veya doğrudan kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla substrata tutunmaktadır. Genellikle su bazlı çözeltiler içerisinde gerçekleştirilen boyama işlemlerinde, boyanın lif üzerinde uzun süreli stabilitesinin sağlanabilmesi için sabitleştirici ajanların kullanımı gerekli olmaktadır (Kushwaha et al., 2025; Periyasamy et al., 2024).

Boyar maddeler, kimyasal yapılarında iki temel işlevsel grubu barındıran organik moleküllerdir: renk oluşumundan sorumlu kromofor gruplar ve lif yüzeyine bağlanmayı kolaylaştıran oksokrom gruplar. Kromoforlar genellikle konjuge π-bağları içeren sistemler olup, görünür ışık spektrumundaki belirli dalga boylarını absorplayarak maddenin karakteristik rengini oluştururlar.

Oksokromlar ise hidroksil (–OH), amin (–NH_2) gibi polar gruplar aracılığıyla boyar maddenin çözünürlüğünü artırmakta ve lifle fiziksel veya kimyasal bağlanmasını kolaylaştırmaktadır. Bu işlevsel yapıların birlikte varlığı sayesinde, boya molekülleri lifler, polimerler veya diğer substratlar ile iyonik etkileşimler, hidrojen bağları ya da kovalent bağlanmalar yoluyla kalıcı tutunma sağlayabilir. Böylece, uygulandıkları yüzeyde yüksek renk haslığı ve uzun süreli stabilite gösteren boyama işlemleri mümkün hale gelir (Ahmouda et al., 2022; Mohanty & Kumar, 2025).

Geleneksel kullanım alanları arasında tekstil, deri, kağıt, boya ve vernik endüstrileri bulunan boyar maddeler, günümüzde mikroelektronikten tıbbi teşhise,

bilgi kayıt teknolojilerinden sensör geliştirme çalışmalarına kadar çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Wu et al., 2024; Ohifueme Alegbe & Uthman, 2023). Boyama teknolojisinin tarihsel kökeni, insanlık tarihinin erken dönemlerine uzanmakta olup, ilk uygulamalarda bitkisel ve mineral kaynaklı doğal boyalar kullanılmaktaydı. Endüstriyel devrim ve sonrasında tekstil üretimindeki hızlı artış, yapay boyar madde üretimini zorunlu kılmış ve bu durum, organik kimya ile kimya mühendisliğinin gelişimini doğrudan etkilemiştir (Alegbe & Uthman, 2023).

Günümüzde boyar maddeler, kimya endüstrisinin temel ürün gruplarından birini oluşturmaktadır ve çevresel etkiler, fonksiyonel özellikler ve sürdürülebilir üretim hedefleri doğrultusunda geliştirilmeye devam edilmektedir.

2.1.3 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin sınıflandırılması, temel olarak kimyasal yapıları, bağlanma mekanizmaları ve kullanım alanlarındaki farklılıklar dikkate alınarak gerçekleştirilmektedir. Bazı boyalar, substratlarla kimyasal reaksiyona girerek güçlü kovalent bağlar oluşturabilirken; bazıları yalnızca fiziksel adsorpsiyon yoluyla yüzeye tutunabilmektedir. Bu farklılıklar, boyaların performans özelliklerini ve kullanım alanlarını doğrudan etkilemektedir. Genel olarak boyaların sınıflandırılması aşağıdaki kriterlere dayanmaktadır (Zollinger, 2003):

- Kaynaklarına göre boyaların gruplandırılması
- Kimyasal yapılarına göre boyaların gruplandırılması
- Moleküler çekirdek (nükleer) yapılarına göre boyaların gruplandırılması
- Endüstriyel sektöre dayalı boyaların gruplandırılması

Bu sınıflandırmalar, boyaların özelliklerini anlamada ve uygun kullanım alanlarını belirlemede önemli bir referans oluşturmaktadır.

2.1.4 Boyaların Kaynağına Göre Sınıflandırılması

Boyaların en temel sınıflandırma yöntemlerinden biri, elde edildikleri kaynaklara dayalı ayrımdır. Kaynaklarına göre boyalar iki ana gruba ayrılmaktadır:

Doğal Boyalar:

Bitkilerden, hayvan dokularından veya minerallerden elde edilen renk verici maddelerdir. Tarih boyunca ilk tercih edilen boya türleri arasında yer almış ve çevresel sürdürülebilirlik açısından avantaj sağlamıştır.

Sentetik Boyalar:

Kimyasal sentez yöntemleriyle laboratuvar ortamında üretilen boyalardır. Sentetik boyalar, geniş renk yelpazesi, daha iyi haslık özellikleri ve ekonomik üretim avantajları nedeniyle modern endüstride baskın bir kullanım alanına sahiptir.

Bu ayrım, boyaların doğasındaki temel farklılıkların anlaşılması ve özellikle çevresel etki analizleri yapılırken dikkate alınması gereken önemli bir sınıflandırmadır (Shahid et al., 2013; Zollinger, 2003).

2.1.4.1 Doğal Boyalar

İnsanlık tarihi boyunca, deri, tekstil, gıda, seramik ve mimari uygulamalarda renk vermek amacıyla çeşitli boyar maddeler kullanılmıştır. Doğal boyalar, esasen bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen organik maddelerdir. Ancak günümüzde, sentetik alternatiflerin daha ekonomik ve işlevsel bulunması nedeniyle doğal kaynaklı boyaların kullanım oranı önemli ölçüde azalmıştır (Bechtold & Mussak, 2009).

Doğal boyaların çoğu yapısal olarak negatif yüklüdür; yani moleküler düzeyde renkli bölge aniyonik karakter gösterir. Pozitif yüke sahip doğal boyalar da bulunmakla birlikte, bunlar oldukça sınırlı sayıdadır. Moleküler yapı üzerinde yük genellikle belirli bir atomda yoğunlaşmış gibi gösterilse de yük dağılımı genellikle tüm molekülü kapsamaktadır. Doğal boyar maddelerin önemli bir avantajı, çoğunlukla sabitleyici (mordant) kullanımı gerektirmeden substratlara tutunabilmeleridir (Bechtold & Mussak, 2009).

Tarihsel kayıtlara göre, doğal boyar maddelerin kullanımı binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. Örneğin, İncil'deki Exodus kitabında Kermes böceğinden (Coccus cinsi) elde edilen kırmızı boyanın tekstil ürünlerinde kullanıldığına dair bilgiler bulunmaktadır. Lak ve karmin gibi diğer geleneksel kırmızı boyalar da benzer kaynaklardan türetilmiştir. Ayrıca, hematein (doğal siyah 1), ağaç köklerinden elde edilen ve özellikle doğal siyah renk üretiminde tercih edilen bir diğer geleneksel

doğal boyadır. Safran (*Crocus sativus* bitkisinden elde edilir), geçmişte değerli bir doğal sarı-oranj boya kaynağı olarak kullanılmış, ancak yüksek maliyet nedeniyle günümüzde sınırlı kullanım alanı bulmuştur (Manniche, 1995; Bechtold & Mussak, 2009).

2.1.4.2 Sentetik Boyalar

Sentetik boyalar, kimyasal sentez yöntemleriyle üretilen boyar maddelerdir. Doğal kaynaklara bağımlılığı azaltmak ve istenilen fiziksel-kimyasal özellikleri sağlamak amacıyla geliştirilmişlerdir. İlk sentetik boya olan anilin morunun 1856 yılında keşfi ile başlayan bu süreç, günümüzde çok çeşitli sentetik boya türlerinin üretilmesine zemin hazırlamıştır (Turner & Foster, 2020; Zollinger, 2003).

Sentetik boyalar, çözelti ortamındaki davranışları ve substrata bağlanma mekanizmalarına göre çeşitli kategorilere ayrılmaktadır. Tekstil imalatında en sık tercih edilen yapay boya sınıfları; bazik, direkt, asidik, reaktif, metal kompleks, mordant, dispers, kükürt ve VAT boyaları kapsamaktadır. Tablo 2.1'de, endüstriyel tekstilde kullanılan sentetik boyaların sınıflandırma şeması ve ilgili uygulama alanları sunulmuştur (Turner & Foster, 2020; Zollinger, 2003).

Tablo 2.1 Endüstriyel tekstilde kullanılan sentetik boyaların sınıflandırılması

Boya Sınıfları	**Uygulama Alanları**
Doğrudan Boyalar	Pamuk ve viskoz gibi selülozik elyaflara doğrudan uygulanır.
VAT Boyalar	Pamuk bazlı tekstil ürünlerinde tercih edilir.
Sülfür Boyalar	Özellikle koyu renkli pamuk ürünlerinde maliyet avantajı nedeniyle kullanılır.
Organik Pigmentler	Kağıt ve karışımlı kumaşlarda renk stabilitesi için kullanılır.

Tablo 2.1 Endüstriyel tekstilde kullanılan sentetik boyaların sınıflandırılması (devamı)

Boya Sınıfları	Uygulama Alanları
Reaktif Boyalar	Selülozik elyaflarla kimyasal bağ kurarak yüksek sabitlik sağlayan modern boyalardır.
Dispers Boyalar	Sentetik elyaflar üzerinde yüksek verimle çalışır.
Asidik Boyalar	Protein ve poliamid esaslı elyaflara uygulanır.
Azoik Boyalar	Mürekkep ve pigment üretiminde ara renk tonları için tercih edilir.
Bazik Boyalar	İpek ve akrilik gibi liflerde canlı renk tonları sağlamak için kullanılır.
Oksidasyon Boyaları	Saç boyama ürünlerinde, uygulama sonrası oksitlenme ile renk oluşumu sağlar.
Gelişmiş (Modifiye) Boyalar	Selülozik tabanlı kumaşlarda gelişmiş performans ve dayanım için geliştirilmiştir.
Mordant Boyalar	Tek başına sabitlenemeyen elyaflarda sabitleyici ajan yardımıyla tutunma sağlar.
Optik/Parlatıcı Boyalar	Sentetik elyaf, deri ve spor ekipmanlarında parlaklık ve UV görünüm düzeltmesi sağlar.
Solvent Bazlı Boyalar	Ahşap, mum, deri ve yağ bazlı yüzeylerde dekoratif renklendirme sağlar.

2.1.5 Kimyasal Yapısal Özelliklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması, molekülün çekirdek yapısı ve fonksiyonel gruplarına bağlı olarak gerçekleştirilir. Bu sınıflama yöntemi, hem sentetik boya formülasyonlarında görev alan kimya uzmanları hem de uygulamalı boya teknolojisi alanındaki araştırmacılar için oldukça yaygın bir referans çerçevesi sunar. Aynı zamanda, Colour Index International gibi standart sistemlerde yer alan yapısal sınıflamalarla da örtüşmektedir (Zollinger, 2003; Shahid et al., 2013).

Azo boyaları, yüksek renk verimliliği, uygun maliyet ve çok yönlü kullanım gibi avantajları nedeniyle endüstride en yaygın kullanılan gruplardan biridir. Buna karşılık, antrakinon boyaları daha sınırlı renk aralığına ve yüksek üretim maliyetlerine sahip olup genellikle özel tekstil ve teknik uygulamalarda tercih edilir. Bu sınıflandırma sistemi, yalnızca mevcut boya gruplarının yapısal ilişkilerini açıklamakla kalmaz, aynı zamanda yeni keşfedilen boyar maddelerin tanımlanmasında da yol gösterici nitelik taşır (Zollinger, 2003; Shahid et al., 2013).

2.1.6 Nükleer Yapılarına Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Nükleer yapılarına göre yapılan sınıflandırma, boyar maddenin iyonik karakterine odaklanır. Her ne kadar yaygın kullanılmasa da özellikle boyar maddenin substrat üzerindeki yük dağılımı ve bağlanma davranışlarıyla ilişkili analizlerde bu sınıflama işlevseldir.

Katyonik (bazik) boyar maddeler: Pozitif yüklü moleküller olup, genellikle negatif yüklü substratlarla elektrostatik etkileşim kurarlar. Akrilik ve polyester gibi sentetik liflerle güçlü bağlanma gösterirler.

Anyonik (asidik) boyar maddeler: Negatif yüklü yapıya sahiptirler ve daha çok yün, ipek gibi protein esaslı liflerle kullanılmaktadırlar. Bu boyalar genellikle kromoforun delokalize elektron sisteminden kaynaklı yüksek su çözünürlüğüne sahiptir (Zollinger, 2003; Shahid et al., 2013).

2.1.7 Boyaların Endüstriyel Kullanımına Göre Sınıflandırılması

Boyar maddelerin endüstriyel uygulamalara göre sınıflandırılması, genellikle boyanın uygulama yöntemi, bağlanma mekanizması ve hedef substrat dikkate alınarak yapılmaktadır. Bu yaklaşım, özellikle tekstil, plastik, mürekkep ve gıda

endüstrisinde kullanılan boyaların etkin şekilde gruplandırılmasını sağlar. Günümüzde, dünya çapında üretilen boyaların yaklaşık %60'ı azo grubu boyalardan oluşmakta olup, bu boyalar özellikle tekstil terbiyesinde baskın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel kullanıma göre yapılan sınıflamada boyalar üç ana grupta ele alınabilir (Shahid et al., 2013; Zollinger, 2003):

Protein tabanlı tekstil boyarmaddeleri: Yün, ipek gibi doğal protein liflerine uygulanır. Asidik ve bazik boyalar bu gruba örnektir.

Selüloz esaslı tekstil boyaları: Pamuk ve viskoz gibi selülozik elyaflara yönelik boyalardır. Direkt, VAT ve reaktif boyalar bu grupta yer alır.

Sentetik esaslı tekstil boyaları: Polyester, akrilik gibi sentetik liflere uygulanır. Dispers ve katyonik boyalar bu gruba örnektir. Bu sınıflandırma, üretim süreçlerinin planlanmasında, çevresel etki analizlerinde ve sürdürülebilirlik çalışmalarında temel referans olarak kullanılmaktadır.

2.1.7.1 Protein Kaynaklı Tekstil Boyar Maddeleri

Protein kaynaklı tekstil elyaflarının boyanmasında, genellikle mordant ve asidik boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu lifler doğal kökenli olup, boyar maddelerle bağ kurma özellikleri yüksek olan fonksiyonel gruplar (örneğin -NH_2) içerir. Bu nedenle, bu gruplarla etkileşim kurabilen anyonik ve kompleks oluşturabilen boya türleri ön plana çıkmaktadır.

a) Asidik Boyar Maddeler

Asidik boyalar, suda çözünür ve genel olarak anyonik karaktere sahip organik bileşiklerdir. Bu boyar maddeler, başta yün, ipek, naylon, modifiye polyester ve naylon–pamuk karışımı gibi protein esaslı ya da poliamid içeren liflerin boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, belirli tipte asidik boyalar, kağıt, deri, gıda katkıları, kozmetik ürünleri ve inkjet baskı mürekkepleri gibi farklı sektörlerde de uygulama alanı bulmaktadır (Bechtold & Mussak, 2009). Bu boyaların uygulanabilmesi için, genellikle zayıf ya da orta güçlü asidik çözeltiler (örneğin asetik asit, sülfürik asit) içeren boyama banyolarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu asidik ortam, boyanın protein liflerdeki bazik amino grupları ile iyonik etkileşim kurmasına olanak tanır. Boyama süreci sonunda, suda

çözünmeyen boya–elyaf kompleksleri oluşur ve renk kalıcılığı sağlanır (Zollinger, 2003).

Asidik boyar maddeler, genellikle azo, antrakinon ve triarilmetan gruplarına ait kimyasal yapılardan türetilmektedir. Bu yapılar, parlak renkler ve geniş bir ton aralığı sunmalarına rağmen, çoğu zaman ıslak haslık özellikleri sınırlıdır. Ayrıca, bu boyaların transfer baskı uygulamalarında kullanılabildiği bilinse de, bu yöntem ticari açıdan yaygın değildir. Tipik olarak 40 °C üzerindeki sıcaklıklarda uygulanırlar ve yüksek sıcaklık, boyar maddenin lif yüzeyine daha etkili nüfuz etmesini sağlar (Robinson, McMullan, Marchant, & Nigam, 2001).

Asidik boyalarda moleküler ağırlık arttıkça, lif içerisindeki difüzyon yeteneği azalmakta ve buna bağlı olarak boyama homojenliği düşebilmektedir. Bu durum özellikle koyu tonların elde edilmesinde dikkat edilmesi gereken bir parametredir (Robinson, McMullan, Marchant, & Nigam, 2001).

b) Mordant (Sabitlendirici) Boyar Maddeler

Mordant boyar maddeleri, genellikle asidik karakterde olan boyaların lif üzerindeki renk haslığını artırmak amacıyla kullanılan özel bir boyama yöntemidir. Bu boyalar, tek başına substrata kalıcı şekilde bağlanmakta zorlandıkları için, bir sabitleyici ajan (mordant) yardımıyla lif üzerinde çözünmeyen kompleksler oluşturarak kalıcılık sağlarlar (Benli, 2024).

Mordantlar genellikle metal iyonları içeren inorganik tuzlardan (örneğin krom, demir, alüminyum) oluşur. Bu iyonlar, boya moleküllerindeki uygun bağlanma bölgeleriyle koordinasyon kompleksleri oluşturarak, lif yapısına tutunur. Bu mekanizma sayesinde, boya–lif etkileşimi güçlenir ve suya, ışığa veya sürtünmeye karşı dayanıklılık artırılır (Benli, 2024).

Her metal iyonu, boya molekülüyle farklı koordinasyon geometrileri ve bağlanma türleri geliştirdiğinden, aynı boyar madde farklı mordantlarla farklı renk tonları verebilir. Bu durum, özellikle geleneksel yün boyamalarında ve doğal boya uygulamalarında yaygın olarak değerlendirilmiştir (Zollinger, 2003).

Ticari uygulamalarda en yaygın kullanılan inorganik mordantlardan biri sodyum veya potasyum dikromat gibi krom (III) tuzlarıdır. Krom (III) iyonları, altı koordinasyon noktasına sahip kompleks yapılar oluşturduğundan, genellikle iki

farklı boya molekülünü aynı anda stabilize edebilir. Bu da yapının hem renk yoğunluğunu hem de kalıcılığını artırır (Bechtold & Mussak, 2009).

Bununla birlikte, çevresel kaygılar nedeniyle krom gibi ağır metal iyonlarının kullanımı günümüzde sınırlanmakta; bunun yerine tannik asit, tartarik asit, oksalik asit gibi organik sabitleyici ajanlar (biyomordantlar) tercih edilmektedir. Bu doğal bileşikler, çevreye daha az zarar verdikleri gibi bazı durumlarda benzer bağlanma etkinliği sağlayabilmektedir (Benli, 2024).

2.1.7.2 Selüloz Kaynaklı Tekstil Boyar Maddeleri

Selüloz esaslı liflerin boyanmasında, yapısal ve bağlanma özelliklerine göre farklı boya türleri kullanılmaktadır. Bu boyalar başlıca dört gruba ayrılmaktadır: doğrudan (direkt) boyalar, VAT boyalar, bazik boyalar ve fiber reaktif boyalar**.** Her bir grubun selüloz ile etkileşimi farklı mekanizmalarla gerçekleşmektedir (Bechtold & Mussak, 2009).

a) Doğrudan (Direkt) Boyar Maddeler

Doğrudan boyar maddeler, selülozik elyaflara elektrolit varlığında yüksek afiniteyle bağlanabilen anyonik karakterde suda çözünebilen boyalardır**.** Soğuk suda dahi çözünürlük gösterebilmeleri, uygulama kolaylığı sağlamaktadır. Suda çözünürlükleri genellikle 8–40 g/L arasında değişmekte olup bazı türlerde 80 g/L seviyelerine ulaşabilmektedir (Bechtold & Mussak, 2009).

Başlıca uygulama alanları pamuk, viskon, kağıt ve deri olup, daha az oranda naylon üzerinde de kullanılabilirler. Direkt boyalar, çözeltideki sülfonat grupları aracılığıyla lif yüzeyindeki hidroksil (-OH) gruplarıyla elektrostatik etkileşimler kurarak bağlanır. Boya moleküllerinin lifle etkileşimini artırmak amacıyla, çözeltide elektrolit (örn. sodyum klorür) ilavesi tercih edilmektedir (Shahid et al., 2013).

b) VAT Boyar Maddeler

VAT boyar maddeleri**,** suda çözünmeyen, aromatik yapıdaki konjuge sistemlere sahip renkli bileşiklerdir. Bu boyalar doğrudan selüloz lifleriyle bağlanamazlar; ancak indirgeme yoluyla çözünür hale getirildiklerinde, liflerle yüksek bağ kurabilen bir ara forma dönüşürler. Bu geçici form, löko bileşiği olarak adlandırılır

ve çoğunlukla sodyum hidroksit gibi alkalin ortamda indirgenir (Shahid et al., 2013).

Boyama işlemi sırasında löko formu, lif üzerine adsorbe edilir. Ardından hava oksidasyonu veya oksitleyici ajanlar ile boyanın tekrar çözünmez hale getirilmesi sağlanır. Bu süreç, VAT boyaların yüksek haslık özellikleri göstermesinin temel nedenidir. Özellikle iş kıyafetleri, üniformalar gibi dayanıklılık gerektiren alanlarda yaygın olarak tercih edilir (Benli, 2024).

c) Katyonik (Bazik) Boyar Maddeler

Bazik boyalar, yapılarında artı yüklü iyonlar taşıyan ve çözeltide katyonik formda bulunan boyalardır. Renkli katyonlar (örneğin $–NR_3^+$, $=NR_2^+$) taşıdıkları için bu boyalar, lif yüzeyinde negatif yük taşıyan gruplarla elektrostatik etkileşim kurarak bağlanır. Uygulama alanları arasında kağıt, modifiye polyester, modifiye naylon ve nadiren pamuk yer almaktadır (Shahid et al., 2013).

Bu boya grubu, özellikle parlak renk etkisi aranan uygulamalarda (ipek, yün, tanenle ön işlem görmüş pamuk) tercih edilir. Bununla birlikte, bazik boyaların ışık ve yıkamaya karşı haslık değerleri genellikle düşüktür. En yaygın boya iskeletleri arasında diazahemisiniyanin, triarilmetan, siyanin, hemisiyanin, tiazin, oksazin ve akridin sınıfları dikkat çeker (Zollinger, 2003).

Bazı bazik boyalar antimikrobiyal etki gösterdikleri için tıbbi tekstil ürünlerinde antiseptik ajan olarak da değerlendirilmektedir.

d) Reaktif Lif Boyar Maddeleri

Reaktif lif boyaları, selülozik liflerle kovalent bağ ile kalıcı renklenme sağlayan en ileri boyama teknolojilerinden biridir. Bu boyalar, tekstil elyafı ile doğrudan kimyasal reaksiyona girerek moleküler düzeyde lif yapısına entegre olur. Bu özellik sayesinde, yüksek yıkama dayanımı**,** renk kararlılığı **ve** canlı renk görünümü sağlanır (Zollinger, 2003).

Reaktif boyaların moleküler yapısı genellikle daha küçüktür **ve** dar emme spektrumlarına sahiptir. Bu da özellikle tekstil baskı uygulamalarında avantaj sağlar. Pamuk, keten, viskon ve ipek gibi selülozik liflerde maksimum sonuç sağlanırken, yün (protein lif) ve naylon (poliamid lif) türlerinde de kullanılabilme özelliği mevcuttur (Bechtold & Mussak, 2009).

Başlıca avantajlar; renk tonu üzerinde yüksek hassasiyet, düzgün bir yüzey görünümü, ıslak dayanıklılık ve çevresel sürdürülebilirlik olarak sıralanabilir (Zollinger, 2003).

2.1.7.3 Sentetik Kaynaklı Tekstil Boyar Maddeleri

Sentetik esaslı liflerin boyanmasında, temel olarak dispers boyalar ve solvent boyalar kullanılmaktadır. Bu boyalar, özellikle polyester, naylon ve plastik esaslı malzemeler için geliştirilmiş olup, çözünürlük ve uygulama mekanizmaları açısından geleneksel boyalardan önemli farklılıklar göstermektedir (Bechtold & Mussak, 2009).

a) Dispers Boyar Maddeler

Dispers boyalar, suda çok düşük çözünürlüğe sahip, kolloidal yapıda boyar maddelerdir. Bu boyalar, küçük moleküler yapıları sayesinde özellikle polyester liflerde etkin boyama performansı gösterirler. Ayrıca, belirli türleri asetat ve naylon liflerin boyanmasında da kullanılmaktadır (Shahid et al., 2013).

Boyama işlemi sırasında dispers boyalar, çözeltide mikroskobik partiküller halinde süspansiyon oluştururlar. Lif içerisine difüzyonları, çoğunlukla **taşıyıcı** kimyasallar kullanılarak kaynama sıcaklığında ya da yaklaşık 130 °C sıcaklık ve yüksek basınç altında gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklık, boyanın süblimleşmesine ve lif içine nüfuz ederek daha sonra kolloidal yapı oluşturarak bağlanmasına olanak tanır (Shahid et al., 2013).

Dispers boyalar ayrıca süblimasyon baskı sistemlerinde ve boya kalemleri, mürekkepler gibi uygulamalarda da yoğun biçimde kullanılmaktadır. Burada yüksek sıcaklık altında boya lif içine difüze olmakta ve fiziksel olarak sabitlenmektedir (Shahid et al., 2013).

b) Solvent Boyar Maddeler

Solvent boyalar, suda çözünmeyen, ancak organik çözücülerde çözünürlük gösteren boyar maddelerdir. Moleküler yapılarında polar çözünürlüğü artıracak grupların (sülfonik asit, karboksilik asit vb.) az bulunması nedeniyle suya karşı düşük çözünürlük, yağ ve organik çözücülere karşı yüksek çözünürlük sergilerler (Bechtold & Mussak, 2009).

Solvent boyalar, özellikle plastiklerin, benzin ve yağ türevlerinin, balmumlarının ve ahşap yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca metalize polyester filmler gibi özel yüzeylerin kaplanmasında da önemli yer tutar. Bu boyaların bazik karakterden metal komplekslere doğru artan ışık haslık değerleri, dayanıklı uygulamalar için tercih edilmelerini sağlamaktadır (Bechtold & Mussak, 2009).

2.1.7.4 Diğer Endüstriyel Boyar Maddeler

Ana boya grupları dışında kalan bazı özel amaçlı boyar maddeler, azoik boyalar ve sülfür boyalar gibi sınıflarda ele alınmaktadır.

a) Azoik Boyar Maddeler

Azoik boyalar, doğrudan liflere uygulanan boyar maddeler olmayıp, lif içerisinde reaktif iki bileşenin birleştirilmesi yoluyla elde edilen çözünmez azo yapılarıdır. Uygulamada, lif önce bir stabilize diazonyum tuzu ve ardından kuplaj bileşiği ile işlem görerek renk oluşumu sağlanır (Gupta & Suhas, 2009).

Bu boyalar, özellikle pamuk gibi selülozik lifler için geliştirilmiştir. Boyama banyolarında genellikle 16–27 °C sıcaklık aralığında çalışılır. Azoik boyalar, özellikle dayanıklı kırmızı tonları elde etmek için önemli bir yöntemdir (Gupta & Suhas, 2009).

b) Sülfür Boyar Maddeler

Sülfür boyar maddeleri, başta pamuk olmak üzere selülozik liflerde kullanılan, ekonomik ve kolay uygulanabilen boyalardır. Özellikle siyah, koyu kahverengi ve lacivert tonlar için geliştirilmişlerdir. Sülfür boyaları, alkali indirgeme banyosunda (çoğunlukla sodyum sülfit içeren) çözünür forma dönüştürülür, lif yüzeyine adsorbe edilir ve ardından yeniden oksidasyonla çözünmeyen forma geçirilir. Bu sınıfın dezavantajı, sülfür içeriği nedeniyle çevresel yük oluşturmasıdır. Ancak son yıllarda, düşük sülfür içerikli veya glikoz gibi çevre dostu indirgeme ajanları kullanan yeni formülasyonlar geliştirilmiştir.

Sülfür boyama hem sürekli hem de kesikli proses modlarında gerçekleştirilebilmektedir. Sürekli prosesler, daha az boyar madde kullanımı sağladıkları için endüstride tercih edilmektedir. Sülfür boyaları özellikle klor dayanımında zayıf olup, yün veya ipek gibi protein liflerinde kullanılmamaktadır.

Tam anlamıyla saf kırmızı tonlar üretmeleri mümkün değildir; mevcut tonlar daha çok pembe veya scarlet renk skalasında yer almaktadır (Yaseen & Scholz, 2019).

2.1.7.5 Diğer Özel Endüstriyel Boyar Maddeler

Boya endüstrisinde ayrıca aşağıda sıralanmış olan özel amaçlı boyar madde türleri bulunmaktadır (Bechtold & Mussak, 2009):

Deri boyaları: Deri yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılır.

Oksitleyici boyalar: Özellikle saç boyama uygulamalarında tercih edilir.

Optik parlatıcılar: Tekstil elyafları ve kağıt ürünlerinde beyazlatıcı etkiler sağlar.

Solvent boyalar: Ahşap kaplamalarında, renkli vernik uygulamalarında, solvent esaslı mürekkepler ve balmumu ürünlerinde tercih edilir.

Floresan boyalar: Spor malzemeleri ve güvenlik ekipmanlarında parlak renk etkisi için uygulanır.

Yakıt boyaları: Akaryakıt ürünlerinin kimliklendirilmesinde kullanılır.

Duman boyaları: Askeri operasyonlar ve işaretlemelerde kullanılır.

Süblimasyon boyaları: Tekstil baskı endüstrisinde yüksek sıcaklıkla uygulanan özel boyalardır.

Mürekkep püskürtmeli boyalar: Yazıcı mürekkeplerinde ve dijital baskı sistemlerinde tercih edilir.

2.1.8 Boyarmaddelerin Adlandırılması

Boyar maddelerin adlandırılmasında hem endüstriyel kullanımı kolaylaştırmak hem de global standart sağlamak amacıyla renk indeks sistemleri ve ticari isimlendirme uygulamaları kullanılmaktadır. Bu sistemler, boyaların kimyasal yapıları, uygulama alanları ve renk özellikleri dikkate alınarak belirlenmektedir (Colour Index International, n.d.).

2.1.8.1 Ticari ve Resmi Olmayan Adlandırmalar

Boyar maddeler genellikle üreticiler tarafından geliştirilen ticari isimlerle tanıtılmaktadır. Bu adlandırmalar üç ana bileşenden oluşur:

- Marka veya üretici kodu (boya tipi ve üreticiye özgü simge)
- Renk tanımı

- Ton ve performans özelliklerini belirten harf kodu

Bu kodlar uluslararası bir standarda bağlı olmayıp, üreticiye göre değişkenlik gösterebilir. Örneğin, "Red 4B" veya "Violet 2R" gibi isimler, farklı üreticilerde aynı veya benzer renkleri ifade etmekle birlikte, teknik içerik açısından farklılık gösterebilir (Colour Index International, n.d.).

Ticari kodlarda sık karşılaşılan harfler şunlardır:

- R: Kırmızımsı ton
- B: Mavimsi ton
- G: Yeşilimsi ton
- W: Yıkama haslığı
- E: Egzoz (çıkış) boyama özelliği
- A–D: Sıcaklık dayanımı (A: düşük, D: yüksek)

Bu kodlamalar kullanışlı olmakla birlikte, renk tonu, uygulama yöntemi ve ısı haslığı gibi özelliklerde üreticiye göre değişebileceği için, üretici kataloglarının dikkatle incelenmesi gerekmektedir (Colour Index International, n.d.).

2.1.8.2 Renk İndeksi (Colour Index- C.I.)

Boyar maddelerin evrensel olarak tanımlanmasını sağlamak amacıyla 1924 yılında Society of Dyers and Colouriststarafından başlatılan ve günümüzde Colour Index International olarak bilinen sistem, tüm boyar maddelere birer C.I. (Colour Index) adı ve numarası atamaktadır.

Bu sistemde, her boya:

C.I. Name (İsim): Yapısal ve renk ailesini belirtir.

C.I. Number (Numara): Uygulama yöntemi ve kullanım alanına göre düzenlenmiş 5 basamaklı sayısal koddur.

Bu indeksleme, özellikle farklı üreticiler tarafından benzer isimlerle piyasaya sürülen boyaların karşılaştırılmasını ve doğru seçimini mümkün kılmak açısından büyük önem taşır (Colour Index International, n.d.).

2.1.9 Boyar Maddelerin Renk Oluşum Mekanizması

Boyar maddeler, yapılarında iyonlaşabilir özellik gösteren kromofor gruplarını içeren aromatik bileşiklerdir. Genellikle aril halkaları etrafında organize olan bu

moleküler yapılar, elektromanyetik radyasyonu absorbe edebilme yeteneklerini delokalize elektron sistemleri aracılığıyla gerçekleştirirler. Delokalize elektron bulutlarının enerjisi, emilen ışığın dalga boyu üzerinde belirleyici olup, bu durum farklı renklerin algılanmasına yol açmaktadır (Langer, G. A., & McKenna, C. M, 2019).

Kromofor gruplarının varlığı, boya moleküllerinin görünür bölgedeki ışığı absorbe etmelerine imkan tanır. Bu absorpsiyon, moleküldeki π–π* ve n–π* geçişleri gibi elektronik enerji değişimlerine bağlıdır. Enerji seviyelerindeki bu değişim, insan gözünün algılayabileceği spektral aralıklarda ışığın emilimine neden olur. Göz, absorplanmayan ışığın yansıyan kısmını renk olarak algılar ve bu şekilde maddeler renkli görünür (Turro, Ramamurthy & Scaiano, 2010).

Adsorpsiyon süreçlerinde, boyar madde moleküllerinin çözeltiden uzaklaştırılması, çözeltide kalan renkli moleküllerdeki delokalize elektron sisteminin bozulmasına ve merkez çekirdekteki elektron yoğunluğunun azalmasına neden olur. Bu değişim, çözeltinin optik özelliklerinde azalmaya yol açar ve renk kaybı (dekolorasyon) ile sonuçlanır (Gupta & Suhas, 2009).

2.1.10 Boyar Maddelerin Toksikolojik Etkileri

Boyar maddeler, özellikle metal iyonları, aromatik halkalar ve azo grupları gibi yapısal unsurlar içerdiklerinde, çevresel ve biyolojik sistemler üzerinde ciddi toksik etkiler yaratabilmektedirler. Bu etkiler, doğrudan doğruya suda yaşayan organizmalar, toprak ekosistemleri ve insan sağlığı açısından tehlike oluşturmaktadır (Verma et al., 2012).

Bu maddelerin çevresel zararlılığı iki temel faktöre dayanır:

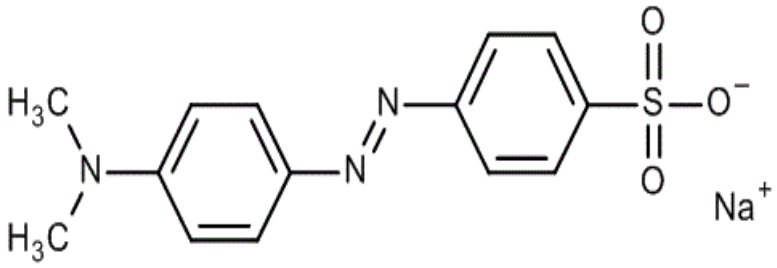
- Kimyasal stabiliteleri nedeniyle doğada kolayca bozulmamalıdırlar.
- Biyolojik parçalanabilirliklerinin düşük olması, bu bileşiklerin sucul ortamlarda uzun süre kalıcı olmalarına neden olur.

Araştırmalar, bazı boyar maddelerin kanserojen, mutajen ve teratojen etki gösterebildiğini ortaya koymuştur. Bu bileşiklerin vücutta birikmesi, özellikle karaciğer, böbrek, üreme organları, merkezi sinir sistemi ve beyin fonksiyonları üzerinde kalıcı hasarlara yol açabilmektedir (Verma et al., 2012).

Bu nedenle, boya içerikli endüstriyel atıkların etkin şekilde arıtılması ve çevreye salınımlarının önlenmesi büyük önem taşımaktadır. Artan endüstriyel talep ile birlikte, çeşitli boya türlerinin atıksulardan uzaklaştırılması için yenilikçi ve sürdürülebilir arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır (Verma et al., 2012).

2.1.11 Metil Oranj

Metil oranj, genellikle asit-baz titrasyonlarında indikatör olarak kullanılan, $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ moleküler formülüne sahip anyonik yapıdaki bir azo boyar maddedir (Bechtold & Mussak, 2009). Özellikle tekstil, kağıt ve kimya laboratuvarlarında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında kokusuz, oranja yakın renkli toz halinde bulunur ve suda çözündüğünde oranj renkli çözelti oluşturur. pH'a bağlı olarak rengi değişen bu boyar madde, pH 3.1 altında kırmızı, pH 4.4 üzerinde ise oranj renk göstermektedir (Shore, 2014). Metil oranj, çevresel sistemlerde uzun süre kalabilen yapısı nedeniyle suda yaşayan canlılar ve insan sağlığı açısından toksik etkiler oluşturabilir. Gözle temasında irritasyona, ciltte tahrişe ve yüksek dozda alımda mide bulantısına yol açabilir (Shriner et al., 2004). Şekil 2.1'de metil oranjın kimyasal formülü sunulmaktadır.



Şekil 2.1 Metil oranjın kimyasal formülü (PubChem, n.d.)

2.2 Atık Sular ve Atık Suların Yönetimi

2.2.1 Atık Suların Geri Kazanımının Önemi

Küresel su kaynakları, niceliksel anlamda geniş bir alanı kapsamakla birlikte, niteliksel olarak değerlendirildiğinde kullanılabilir tatlı su miktarı oldukça sınırlıdır**.** Yeryüzündeki toplam suyun yaklaşık %97'si okyanuslarda yer almakta; %3'lük kısmı ise buzullar, yer altı suları ve yüzey sularında bulunmaktadır. Bu sınırlı tatlı su miktarı, artan nüfus yoğunluğu**,** sanayileşme**,** tarımsal faaliyetler **ve** iklim değişikliğine bağlı kuraklık riskleri nedeniyle gün geçtikçe

daha büyük bir baskı altına girmektedir (WWAP, 2023). Bu bağlamda, mevcut kaynakların sürdürülebilir kullanımı için atık suların arıtılarak yeniden değerlendirilmesi, yalnızca alternatif bir su kaynağı yaratmakla kalmayıp, aynı zamanda çevresel etkilerin azaltılması bakımından da büyük önem taşımaktadır. Evsel, endüstriyel veya tarımsal kullanım sonucu oluşan atık sular, uygun arıtım süreçleriyle tekrar kullanılabilir hale getirildiğinde; su kaynaklarının korunmasına, yeraltı su seviyelerinin dengelenmesine ve su stresi yaşayan bölgelerde ekonomik dengeye katkı sağlanmaktadır (UNESCO, 2021).

Ayrıca, endüstriyel tesislerde arıtılmış atık suyun soğutma suyu, proses suyu ya da bahçe sulama suyu olarak kullanılması hem su tasarrufu hem de atık azaltımı açısından stratejik bir yaklaşımdır. Bu durum, çevresel sürdürülebilirliğin sağlanmasında döngüsel ekonomi ilkelerine de hizmet etmektedir (EPA, 2012).

Küresel ölçekte değerlendirildiğinde, özellikle yarı kurak ve kurak iklim bölgelerinde, suyun yeniden kullanımı devlet politikalarının ve çevresel yönetim planlarının merkezine yerleşmiş durumdadır. Bu doğrultuda, atık suların etkin biçimde yönetilmesi ve yeniden kullanımı, yalnızca teknik bir süreç değil; aynı zamanda çevresel, ekonomik ve sosyal sürdürülebilirliğin kesişim noktasında yer alan bütüncül bir gerekliliktir (FAO, 2017).

2.2.2 Atık Su Arıtma Süreçleri

Atık suyun hem çevresel etkilerini en aza indirmek hem de yeniden kullanılabilir kılmak üzere, farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknikleri kapsayan çok aşamalı arıtma metotları uygulanmaktadır. Bu sistemler; ön arıtma, birincil arıtma, ikincil (biyolojik) arıtma, üçüncül (ileri) arıtma ve dezenfeksiyon olmak üzere beş temel aşamadan oluşur. Her bir aşama, atık sudaki farklı türdeki kirleticileri hedef alır ve bir sonraki aşamanın etkinliğini artırmak üzere tasarlanır (Metcalf & Eddy, 2014).

2.2.2.1 Ön Arıtma ve Birincil Arıtma

Ön arıtma, atık su arıtımında ilk adımdır ve genellikle atık sudaki büyük boyutlu katı maddelerin sistem ekipmanlarına zarar vermesini engellemek amacıyla uygulanır. Bu aşamada kullanılan ızgaralar, elekler, kum tutucular ve yağ ayırıcılar gibi fiziksel yöntemlerle; çöp, kumaş parçaları, kum, yağ ve yüzeysel maddeler giderilir. Bu işlemler, sonraki arıtma aşamalarının verimini artırmak açısından kritik öneme sahiptir (Metcalf & Eddy, 2014).

Ön arıtmadan sonra gelen birincil arıtma ise daha çok çökelebilir katıların ve yüzen maddelerin giderilmesine odaklanır. Bu süreçte atık su, genellikle çökeltme tanklarında bekletilerek ağır partiküllerin dibe çökmesi sağlanır. Bu işlemle biyolojik olarak parçalanabilir organik maddenin yaklaşık %30-35'i uzaklaştırılabilir (Tchobanoglous, Stensel, & Tsuchihashi, 2014).

2.2.2.2 Biyolojik (İkincil) Arıtma

İkincil arıtma, organik kirliliğin giderilmesinde en önemli aşamalardan biridir ve mikroorganizmaların yardımıyla biyolojik parçalanma esasına dayanır. Bu aşamada, atık sudaki çözünmüş ve kolloidal organik maddeler; aerobik ya da anaerobik mikroorganizmalar tarafından tüketilerek daha basit bileşiklere dönüştürülür.

İkincil arıtmada en yaygın kullanılan sistemler:

- Aktif çamur sistemleri,
- Biyofilm reaktörleri,
- Doğal lagün sistemleri,
- Döner biyolojik disklerdir.

Bu sistemler, özellikle evsel atık suların arıtılmasında yüksek verim sağlamakta olup, biyolojik oksijen ihtiyacının (BOİ) %85–95 oranında azaltılmasına olanak tanır (UNEP, 2020).

2.2.2.3 İleri (Üçüncül) Arıtma

İleri arıtma, ikincil arıtmadan geçen ve hâlâ istenilen kaliteye ulaşmamış atık suların, daha gelişmiş tekniklerle arıtıldığı aşamadır. Bu evre özellikle azot, fosfor, ağır metaller, toksik bileşikler ve mikro kirleticiler gibi özel kirleticilerin uzaklaştırılmasına yöneliktir.

Kullanılan ileri arıtma yöntemleri arasında şunlar öne çıkar:

- Koagülasyon-flokülasyon,
- Aktif karbon adsorpsiyonu,
- Ters ozmoz ve ultrafiltrasyon gibi membran teknolojileri,
- İleri oksidasyon prosesleri (AOPs).

Bu aşama sayesinde su, endüstriyel geri kazanım, tarımsal sulama veya yer altı su beslemesi gibi farklı alanlarda kullanılabilecek kaliteye erişebilir (WWAP, 2023).

2.2.2.4 Dezenfeksiyon

Arıtmanın son adımı olan dezenfeksiyon, atık su içerisinde kalan patojen mikroorganizmaların giderilmesini hedefler. Bu işlem, özellikle insan teması veya çevresel salınım söz konusuysa sağlık açısından büyük önem taşır.

Yaygın olarak kullanılan dezenfeksiyon yöntemleri:

- Klorlama,
- Ultraviyole (UV) ışınlaması,
- Ozonlama.

Her bir yöntemin avantaj ve dezavantajları bulunmakla birlikte, uygulama seçiminde sistem maliyeti, işlem süresi, dezenfeksiyon verimi ve ikincil ürün oluşumu gibi kriterler göz önünde bulundurulur. Örneğin, klorlama yaygın olmakla birlikte, trihalometanlar gibi yan ürünlerin oluşumu nedeniyle kontrollü uygulanması gereklidir (EPA, 2012).

2.2.3 Tekstil Boyalarının Giderilmesine Yönelik Arıtma Yöntemleri

Tekstil sanayisi, üretim süreçlerinde yoğun miktarda su kullanan ve bunun sonucunda çevreye yüksek renk ve kimyasal yük içeren atık sular bırakan sektörlerin başında gelmektedir. Bu atık sular, sadece estetik bir problem oluşturmakla kalmayıp aynı zamanda sucul yaşam üzerinde toksik etkilere yol açabilmektedir. Özellikle sentetik boyaların kompleks kimyasal yapıları, klasik arıtma sistemleriyle tamamen giderilememektedir. Bu nedenle, boya içeren atık suların arıtımında özel olarak geliştirilmiş yöntemlerin uygulanması gerekmektedir (Katheresan, Kansedo, & Lau, 2018).

Boyar madde içeren atık suların giderimi amacıyla üç temel yöntem sınıfı kullanılmaktadır:

- Kimyasal süreç temelli arıtma teknikleri,
- Biyolojik süreç temelli arıtma teknikleri,
- Fiziksel süreç temelli arıtma teknikleri.

Bu yöntemlerin her biri, kendine özgü çalışma prensiplerine, avantajlara ve sınırlamalara sahiptir (Robinson, McMullan, Marchant, & Nigam, 2001).

2.2.3.1 Kimyasal Süreç Temelli Arıtma Yöntemleri

Kimyasal arıtma yöntemleri, boyar maddelerin çözeltiden giderilmesi için kimyasal reaktiflerin kullanıldığı sistemlerdir. Bu yöntemler; boya moleküllerinin çöktürülmesi, parçalanması veya çözünmez bileşiklere dönüştürülmesi esasına dayanır.

Başlıca uygulama teknikleri:

Koagülasyon–Flokülasyon: Suda kolloidal ve çözünmüş partiküllerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan kimyasal bir arıtım yöntemidir. Koagülasyon aşamasında, negatif yüklü partiküller metal tuzları (örneğin Al^{3+}, Fe^{3+}) ile destabilize edilirken; flokülasyon aşamasında bu destabilize olmuş partiküller, flokulant yardımıyla daha büyük agregalara dönüşerek çökeltilir. Bu yöntem, özellikle boyar maddeler gibi yüksek moleküler ağırlıklı kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkilidir (Kumar, 2016)

Ozonlama: Güçlü bir oksitleyici olan ozon (O_3) gazının kullanıldığı bir ileri oksidasyon yöntemidir. Ozon, boya moleküllerinin çift bağ yapılarına saldırarak renkli yapıları parçalar ve daha az zararlı bileşiklere dönüştürür. Renk giderimi açısından oldukça etkili olsa da işletme maliyeti yüksek ve kısa ömürlü reaktif kullanımı nedeniyle sürekli üretimi gereken bir yöntemdir (Gupta & Suhas, 2009).

Elektrokoagülasyon: Koagülantların elektroda uygulanarak su içinde doğrudan üretilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu süreçte, demir veya alüminyum elektrotların çözünmesiyle oluşan metal iyonları, kolloidal parçacıklarla reaksiyona girerek koagülasyon ve flokülasyon etkisi yaratır. Yüksek renk giderimi sağlamakla birlikte, enerji tüketimi ve elektroda bağlı korozyon sınırlayıcı faktörlerdir (Kumar, 2016).

İleri oksidasyon prosesleri (AOPs): Hidroksil radikali (•OH) gibi yüksek oksidasyon potansiyeline sahip türlerin üretildiği yöntemlerdir. UV/H_2O_2, O_3/UV ve Fenton gibi sistemler aracılığıyla organik kirleticiler, parçalanarak daha az toksik bileşiklere dönüştürülür. AOP'ler, renkli ve kararlı organik maddelerin gideriminde

oldukça etkilidir; ancak yüksek işletme maliyeti, uygulama koşullarının hassasiyeti gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Gupta & Suhas, 2009).

2.2.3.2 Biyolojik Süreç Temelli Arıtma Yöntemleri

Bu yöntemlerde, mikroorganizmaların boya içeren kirleticileri biyokimyasal yollarla parçalaması esasına dayanır. Bu yöntemler özellikle organik boya maddeleri için uygulanabilir olup, çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir alternatiftir.

Kullanılan başlıca biyolojik sistemler:

Aktif çamur sistemleri: Organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından aerobik koşullarda ayrıştırıldığı, en yaygın biyolojik atıksu arıtma yöntemlerinden biridir. Bu sistemlerde mikroorganizmalar, reaktörde sürekli karıştırılan ve havalandırılan bir çamur içinde süspanse hâlde bulunur. Yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) giderimi sağlar, ancak geniş alan ihtiyacı ve yüksek enerji tüketimi dezavantajları arasındadır (Tchobanoglous et al., 2003).

Anaerobik reaktörler: Organik kirliliklerin oksijen bulunmayan ortamda mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak ayrıştırıldığı sistemlerdir. Bu süreçte metan ve karbondioksit gibi gazlar üretilir. Enerji verimliliği yüksek olup, özellikle yüksek organik yüke sahip endüstriyel atık sular için uygundur. Ancak, sistemin başlangıç süresi uzundur ve düşük sıcaklıklarda verimi düşer (Metcalf & Eddy, 2014).

Alg-bakteri simbiyoz sistemleri: Mikro algler ve bakterilerin birlikte kullanıldığı sürdürülebilir bir arıtma teknolojisidir. Algler fotosentez yoluyla oksijen üretirken, bakteriler bu oksijeni organik maddeyi parçalamada kullanır. Ayrıca algler, azot ve fosfor gibi besin maddelerini de giderir. Sistem doğal olması nedeniyle çevreci bir alternatif sunar; fakat ışık ihtiyacı ve iklim koşullarına bağımlılık, uygulama alanını sınırlandırır (Metcalf & Eddy, 2014).

Biyofilm reaktörleri: Mikroorganizmaların bir yüzey üzerinde biyofilm oluşturarak atıksu arıtımını gerçekleştirdiği sistemlerdir. Bu reaktörlerde mikroorganizmalar sabit bir yüzeye tutunur ve organik maddeleri ayrıştırır. Biofilm sistemleri, daha az enerji gereksinimi ile stabil çalışma imkânı sunar. Ayrıca çamur

üretimi daha azdır. Ancak, biyofilm kalınlığının kontrolü ve biyofilm tıkanıklıkları gibi teknik sorunlar mevcuttur (Tchobanoglous, Stensel, & Tsuchihashi, 2014).

2.2.3.3 Fiziksel Süreç Temelli Arıtma Yöntemleri

Fiziksel arıtma yöntemleri, boya moleküllerinin çözeltiden fiziksel mekanizmalarla uzaklaştırılması temeline dayanır. Kimyasal reaksiyon içermez; genellikle ayırma, süzme veya yüzey etkileşimleri aracılığıyla etki gösterir.

En yaygın kullanılan teknikler:

Adsorpsiyon: Ekonomik olması ve yüksek verim sağlaması nedeniyle, boyar madde içeren atıksuların arıtımında sıklıkla tercih edilmektedir. Aktif karbon gibi yüksek yüzey alanına sahip malzemelerin yanı sıra, tarımsal atıklar (örneğin mısır koçanı, fındık kabuğu, susam küspesi) ve doğal zeolitler gibi çevreci alternatif adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu malzemeler, fiziksel veya kimyasal bağlarla boya moleküllerini yüzeylerinde tutarak uzaklaştırır. Adsorpsiyon prosesi kolay uygulanabilirliği, düşük enerji ihtiyacı ve geri dönüştürülebilirliği ile öne çıkar (Gupta & Suhas, 2009).

Membran filtrasyonu: Özellikle nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları, boyar madde moleküllerinin boyutlarına göre fiziksel olarak tutulduğu gelişmiş arıtma sistemleridir. Nanofiltrasyon, 200–1000 Da molekül ağırlığına sahip kirleticileri etkin şekilde giderirken, ultrafiltrasyon daha büyük parçacıkların tutulmasında kullanılır. Bu yöntemler yüksek verimlilik sağlar ancak membran tıkanması (fouling) ve yüksek yatırım maliyeti gibi dezavantajlara sahiptir (Gupta & Suhas, 2009).

İyon değişimi: Suda çözünmüş iyonların katı fazdaki iyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanır. Anyonik veya katyonik boyaların seçici giderimi için özellikle reçine bazlı iyon değiştiriciler kullanılır. İyon değişimi, yüksek seçicilik, rejenerasyon kolaylığı ve kompakt sistem kurulumu gibi avantajlar sunar. Ancak, organik kirlilik yükünün yüksek olduğu atıksular için ön arıtma gerekebilir.

Bu üç yöntemin birbirine göre üstünlükleri farklı koşullarda ortaya çıkmakta olup, birçok uygulamada kombine sistemler (örneğin kimyasal+adsorpsiyon) kullanılarak daha yüksek verim elde edilmektedir (Tchobanoglous, Stensel, & Tsuchihashi, 2014).

2.3 Adsorpsiyon

2.3.1 Adsorpsiyon Sürecinin Kavramsal Tanımı

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı fazdaki istenmeyen maddelerin, katı bir yüzey üzerinde birikmesi esasına dayanan bir fazlar arası kütle transferi işlemidir. Bu süreç, kirleticilerin yüzeysel etkileşimlerle tutulmasını sağlayarak, özellikle atık su arıtımı, hava temizliği ve endüstriyel gaz ayrımı gibi birçok çevresel ve endüstriyel uygulamada önemli bir yer tutmaktadır (Foo & Hameed, 2010).

Adsorpsiyon işleminde görev alan katı materyale adsorban, yüzeyine tutunan kirletici maddeye ise adsorbat adı verilir. Adsorbanlar, genellikle gözenekli yapıya ve geniş yüzey alanına sahip oldukları için yüksek miktarda adsorbatı yüzeylerinde tutabilme kapasitesine sahiptir. Bu yüzeyler, enerjisel olarak homojen olmaktan ziyade heterojen karakterde olup, farklı bölgelerinde değişen bağlanma enerjilerine sahiptir (Foo & Hameed, 2010).

Adsorpsiyon işlemi iki temel kategoriye ayrılır:

Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon): Elektrostatik kuvvetler ve Van der Waals gibi zayıf bağlarla sağlanır; çoğunlukla düşük sıcaklıklarda seyreder ve geri döndürülebilir niteliktedir.

Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Moleküller ya da iyonlar ile yüzey arasında elektron alışverişine dayalı güçlü kimyasal bağlar oluşur. Yüksek sıcaklık ve aktivasyon enerjisi gerektirebilir, çoğunlukla geri dönüşümsüzdür.

Bu ayrım yalnızca işlem türünü değil, aynı zamanda adsorban seçiminden uygulama sıcaklığına kadar birçok mühendislik parametresini de doğrudan etkiler.

Adsorpsiyon, özellikle renkli ve toksik kirleticilerin giderilmesinde düşük maliyetli ve uygulanabilirliği yüksek bir yöntem olarak tercih edilmektedir. Endüstriyel atık suların yanı sıra evsel atıklarda da çeşitli doğal (örneğin tarımsal atıklar) veya sentetik adsorbanlar kullanılarak geniş bir uygulama yelpazesi oluşturulmuştur (Aljeboree, Alshirifi, & Alkaim, 2017).

Adsorpsiyon sürecinin verimliliği; adsorbanın partikül boyutu, çözeltinin sıcaklığı, pH değeri, temas süresi, adsorban–adsorbat etkileşim düzeyi, yüzey alanı ve kullanılan adsorban miktarı gibi bir dizi fiziksel ve kimyasal parametreye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Aljeboree, Alshirifi, & Alkaim, 2017).

2.3.2 Sulu Çözeltiden Boya Giderimi ve Kullanılan Adsorban Çeşitleri

Sulu ortamlardan boya ve diğer kirleticilerin giderilmesi amacıyla kullanılan adsorbanlar, genel olarak doğal kaynaklı**,** endüstriyel olarak tasarlanmış ya da atık bazlı düşük maliyetli materyaller olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılabilir. Doğal kaynaklı adsorbanlar; mineraller, doğal zeolitler, kil grubu maddeler, oksitler ve biyopolimerlerden oluşurken, tasarlanmış adsorbanlar arasında aktif karbon, polimerik reçineler ve modifiye zeolitler yer almaktadır (Foo & Hameed, 2010).

Son yıllarda, maliyeti düşük olan ve kolay ulaşılabilen tarımsal atıklar**,** endüstriyel yan ürünler **ve** biyokütle türevleri**,** sürdürülebilir çevre teknolojileri kapsamında öne çıkmakta ve geleneksel pahalı adsorbanlara alternatif olarak değerlendirilmektedir (Crini, 2006).

2.3.2.1 Aktif Karbon

Geniş yüzey alanı, zengin gözenek ağı ve çeşitli yüzey fonksiyonel grupları sayesinde aktif karbon, ticari adsorbanlar arasında en çok kullanılan seçenek olarak öne çıkar. Bu materyal; fenoller, pestisitler ve özellikle sentetik boyalar gibi birçok organik kirleticinin uzaklaştırılmasında oldukça etkili olup hem toz hem de granül formlarda uygulanabilir. Aktif karbon, genellikle kimyasal aktivasyon ya da fiziksel karbonizasyon yöntemleriyle üretilir. Ancak, reaktif boya türleri üzerinde etkinliği düşüktür ve maliyeti yüksek olduğundan, büyük ölçekli uygulamalarda ekonomik değildir. Bu durum, özellikle dağılabilir (dispers) ve VAT tipi boyalar için alternatif adsorbanlara yönelimi artırmıştır (Demirbas, 2009).

2.3.2.2 Düşük Maliyetli Adsorbanlar

Ekonomik adsorbanlar, genellikle doğal hammaddelerden elde edilir, geri kazanılabilir ve çevreyle uyumlu özellikler taşır; çoğu zaman atık veya yan ürün formunda bulunurlar. Bu adsorbanlar; minimum işlem gerektirir, kolay ulaşılabilir ve yaygın olarak bulunur (Crini, 2006). Araştırmalarda, bu malzemelerin yüzey modifikasyonlarıyla adsorpsiyon verimlerinin artırılabileceği de gösterilmiştir.

2.3.2.3 Tarım Kökenli Katı Atık Malzemeler

Tarım kökenli atık malzemeler, lignoselülozik yapılarından dolayı adsorban olarak kullanılmaya uygundur. Bu atıklar hem karbonca zengin olmaları hem de düşük maliyetli ve biyobozunur olmaları sayesinde çevresel sürdürülebilirlik açısından önem taşımaktadır (Crini, 2006). Yüzey fonksiyonel gruplarının hidroksil ve

karboksil gibi polarlık taşıyan gruplarla zenginleştirilmesi, boyar madde bağlanmasını kolaylaştırır.

2.3.2.4 Katı Biyokütle Atıklardan Elde Edilen Aktif Karbon

Tarımsal yan ürünlerden (örneğin fındık kabuğu, hindistancevizi kabuğu, susam küspesi) elde edilen aktif karbonlar, termal aktivasyon **veya** kimyasal modifikasyon yöntemleri ile hazırlanarak boya gideriminde kullanılabilir hale getirilir. Bu materyaller hem ekonomik hem de teknik açıdan geleneksel kömür bazlı aktif karbonlara alternatif sunmaktadır (Crini, 2006). Bu tür aktif karbonlar, yüksek gözeneklilik özellikleri sayesinde reaktif ve katyonik boyaların gideriminde başarılı sonuçlar göstermektedir. Aynı zamanda atık yönetimiyle uyumlu çözümler sunar.

2.3.2.5 Endüstriyel Yan Ürünler

Endüstriyel süreçler sonucu ortaya çıkan bazı katı atıklar (örneğin: uçucu kül, kırmızı çamur, metal hidroksit çamuru) çeşitli modifikasyonlarla adsorban olarak kullanılabilir. Bu malzemeler, özellikle alkali ve metal içeriği yüksek oldukları için yüzey yük yoğunluğu ve iyon değişim kapasitesi bakımından boyar maddelerin tutulmasında etkilidir (Ahmaruzzaman, 2010).

a) Metal Hidroksit Çamuru

Galvanizleme ve metal kaplama endüstrilerinden kaynaklanan metal hidroksit çamurları, özellikle anyonik boyalar için yüksek adsorpsiyon potansiyeline sahiptir. Kalsiyum hidroksit varlığında çöktürülerek elde edilen bu çamurlar hem yüksek yüzey pozitifliği hem de iyonik etkileşim kabiliyeti sayesinde boyar maddelerle güçlü bağlar oluşturur. Yapılan çalışmalarda bu tür çamurların 50–60 mg/g düzeyinde adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu belirtilmiştir (Ahmaruzzaman, 2010).

b) Uçucu Kül

Uçucu kül, termik santraller ve bazı endüstriyel yanma süreçleri sonucunda oluşan ince partiküllü bir atıktır ve çeşitli yüzey özelliklerinden dolayı adsorban olarak değerlendirilebilmektedir. Her ne kadar bazı kaynaklı uçucu küller ağır metaller içerebilse de özellikle şeker sanayisinden elde edilen uçucu kül, düşük toksisiteye sahip olması nedeniyle boyar madde gideriminde tercih edilmektedir. Ortalama

olarak 15–25 m²/g arasında yüzey alanına sahip olan bu materyaller, yüzey yük dağılımı ve por yapısı sayesinde adsorpsiyon etkinliği gösterebilir. Uçucu külün adsorpsiyon kapasitesi, içerdiği silikat, alüminat ve karbon içeriğine bağlı olarak kaynak türüne göre önemli ölçüde değişkenlik göstermektedir (Ahmaruzzaman, 2010).

c) Kırmızı Çamur

Kırmızı çamur, alümina üretimi sırasında ortaya çıkan bir atık olup, genellikle boksit cevherinden alüminyum ekstraksiyonu sürecinde yan ürün olarak oluşur. Yüksek alkalilik, metal oksit içeriği ve yüzey reaktivitesi sayesinde adsorban olarak kullanılabilir (Rangabhashiyam et al., 2018).

Yapılan çalışmalar, kırmızı çamurun özellikle azo boyalar üzerinde sınırlı da olsa etkinlik gösterdiğini ve Kongo kırmızısı gibi boyar maddeler için 3–5 mg/g arasında değişen adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ortaya koymuştur (Ahmaruzzaman, 2010).

2.3.2.6 İnorganik Malzemeler

İnorganik tabanlı doğal mineraller, düşük maliyetli ve fizikokimyasal olarak kararlı yapıları sayesinde boya gideriminde sıklıkla değerlendirilmektedir. Kil mineralleri, silisli malzemeler ve doğal zeolitler bu grupta yer alan en yaygın kullanılan adsorbanlardır (Gupta et al., 2015).

a) Kil Mineralleri

Kil mineralleri; katmanlı yapıları, yüksek yüzey yük yoğunlukları ve iyon değişim kapasiteleri sayesinde adsorban olarak büyük potansiyel taşımaktadır. Kaolinit, bentonit, diatomit ve illit kil yapıları, katyonik ve anyonik boya molekülleri ile yüksek derecede etkileşim gösterir (Zhu et al., 2017). Bu malzemeler, su arıtımında iyonları, ağır metalleri ve boyaları uzaklaştırmada etkili olup, modifikasyonla daha yüksek performansa ulaştırılabilirler (Gupta et al., 2015).

b) Silisli Malzemeler

Silisli mineraller (örneğin alunit, dolomit, perlit ve silika tanecikleri), gözenekli yapıları, kimyasal stabiliteleri ve geniş yüzey alanları sayesinde adsorpsiyon uygulamalarında değerlidir. Bu materyaller, özellikle hidrofilik yüzey

özellikleri ve yüksek pH dayanımları sayesinde endüstriyel atık su arıtımında boyar maddelerin tutulmasında kullanılabilir (Gupta et al., 2015).

c) Zeolitler

Zeolitler; kristalin, aluminosilikat yapılı, yüksek gözenekliliğe ve iyon değişim kapasitesine sahip doğal minerallerdir. Klinikoptilolit gibi doğal zeolitlerin boya gideriminde kullanımı üzerine yapılan araştırmalar, zeolitlerin özellikle iyon değişimi yoluyla katyonik (Gupta et al., 2015). Ancak, kil minerallerine göre daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduklarından dolayı çoğunlukla modifikasyon işlemine tabi tutulurlar.

2.3.2.7 Biyolojik Kaynaklı Adsorbanlar ve Mikrobiyal Kütleler

Biyolojik kaynaklı adsorbanlar kullanılarak su ortamlarından boya ve diğer kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlayan çevre dostu bir yöntemdir. Bu yöntem, canlı olmayan biyokütlelerin kirletici molekülleri yüzeylerinde tutması esasına dayanır. Tarımsal atıklar, mantar, maya, bakteri ve alg gibi biyokütleler; düşük maliyetli, yenilenebilir ve yüksek afiniteye sahip biyosorbentler olarak değerlendirilmektedir (Barka et al., 2019).

Kitin, kitosan, turba yosunu, bakteriyel biyokütle ve mantar kültürleri, özellikle düşük konsantrasyonlardaki boyaların gideriminde yüksek seçicilik göstermektedir. Biyosorbentler genellikle iyonik etkileşim, kompleksasyon ve hidrojen bağları yoluyla boya molekülleriyle etkileşime girerler. Ayrıca biyosorpsiyon; biyolojik olarak parçalanabilen ve yenilenebilir kaynaklara dayandığı için sürdürülebilir çevre teknolojilerinde önemli bir yer edinmektedir (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

2.3.3 Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesinin verimliliği hem çözeltinin fizikokimyasal özelliklerine hem de adsorbanın yapısal niteliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bu doğrultuda, adsorpsiyon verimini belirleyen ana etmenler arasında pH, sıcaklık, başlangıç boya yoğunluğu ve adsorban miktarı yer alır. (Foo & Hameed, 2010). Aşağıda bu parametrelerin etkisi detaylı biçimde ele alınmıştır.

2.3.3.1 pH'ın Etkisi

Çözeltinin pH değeri, adsorbanın yüzey yük yoğunluğunu ve adsorbatın iyonlaşma durumunu etkileyerek adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli değişikliklere neden olur. Düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyi genellikle pozitif yüklü hâle gelir ve anyonik boya molekülleri ile elektrostatik çekim artar. Yüksek pH koşullarında ise adsorban yüzeyi negatif yüklendiğinden, katyonik boyalar için tutunma verimliliği artar. Bu nedenle, pH değeri**,** adsorban–adsorbat etkileşimini yönlendiren kritik bir değişkendir ve her sistem için deneysel olarak optimize edilmelidir (Foo & Hameed, 2010).

2.3.3.2 Başlangıç Boya Yoğunluğunun Etkisi

Başlangıç boya yoğunluğu, sistemdeki kütle transfer potansiyelini belirler. Düşük konsantrasyonlarda adsorban yüzeyi daha az kirleticiyle temas ederken, yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif bölgeleri daha hızlı doygunluğa ulaşır. Bu nedenle boya giderme yüzdesi azalabilir; ancak adsorban başına düşen adsorpsiyon kapasitesi artar (Foo & Hameed, 2010).

Yüksek başlangıç konsantrasyonlarında gözlemlenen bu durum, genellikle konsantrasyon gradyanına bağlı olarak artan difüzyon kuvveti ile açıklanır. Literatürde bu etkinin hem izoterm hem de kinetik modellerle doğrulandığı birçok çalışma mevcuttur (Ho & McKay, 1999).

2.3.3.3 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyonun termodinamik doğasını belirleyen anahtar parametrelerden biridir. Adsorpsiyon endotermik bir süreçse, sıcaklık artışı moleküllerin kinetik enerjisini ve adsorban yüzeyindeki por açıklıklarını artırarak daha fazla adsorpsiyona olanak tanır. Buna karşın ekzotermik sistemlerde, sıcaklık artışı adsorpsiyon kapasitesini düşürür. Sıcaklık değişimi aynı zamanda adsorpsiyon hız sabitlerini de etkileyerek kinetik mekanizmanın aktivasyon enerjisi hakkında bilgi verir (Ofomaja, 2008). Bu nedenle sıcaklık hem izoterm parametreleri hem de entalpi/entropi hesaplamaları açısından değerlendirilmelidir (Foo & Hameed, 2010).

2.3.3.4 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarı, sistemdeki toplam aktif yüzey alanı ve sorpsiyon bölgesi sayısını belirlediği için adsorpsiyon verimi üzerinde doğrudan etkilidir. Adsorban

miktarındaki artış, çözeltideki kirleticilerin daha geniş bir yüzeyde tutulmasına imkân tanır ve böylece genel giderim yüzdesi yükselir (Aljeboree, Alshirifi, & Alkaim, 2017).

Ancak belirli bir seviyenin üzerindeki adsorban miktarı, çözeltideki sabit konsantrasyon nedeniyle yüzey başına düşen adsorbat miktarını azaltabilir**,** bu da adsorpsiyon kapasitesinde (q_e) düşüşe yol açar (Aljeboree, Alshirifi, & Alkaim, 2017). Bu nedenle optimum adsorban miktarı sistem gereksinimlerine göre belirlenmelidir.

2.3.4 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon kinetik modelleri, adsorpsiyon sürecinin zaman içerisindeki ilerleyişini tanımlamak ve bu sürecin hangi mekanizma ile kontrol edildiğini anlamak amacıyla geliştirilmiştir. Kinetik modellemeler; kimyasal reaksiyon hızı**,** dış film difüzyonu**,** partikül içi difüzyon **ve** kütle transfer katsayısı gibi parametrelerin değerlendirilmesi yoluyla adsorpsiyon mekanizmasının temelini ortaya koyar.

Bir adsorbanın belirli bir adsorbatı ne kadar sürede ve hangi hız mekanizmasıyla uzaklaştırdığı bilgisi, sistem tasarımı ve ölçek büyütme çalışmalarında önemli bir kriterdir. Bu nedenle, kinetik analizler, deneysel verilerin uygun bir modelle karşılaştırılması ve süreç parametrelerinin tahmin edilmesi açısından temel rol oynar (Doğan et al., 2009).

Literatürde yaygın olarak kullanılan başlıca kinetik modeller şunlardır:

- Birinci dereceden yalancı kinetik model,
- İkinci dereceden yalancı kinetik model,
- Elovich kinetik modeli,
- Partikül içi difüzyon modeli.

Bu modellerden her biri farklı kontrol aşamalarını yansıttığı için, sistem davranışını doğru temsil eden modelin belirlenmesi uygulanan adsorpsiyon prosesi hakkında önemli bilgiler sağlar (Doğan et al., 2009).

2.3.4.1 Birinci Dereceden Yalancı Kinetik Model

Adsorpsiyon sürecinin zamanla azalmakta olan adsorplanabilir madde miktarına bağlı olarak gerçekleştiği varsayımına dayanır. Lagergren tarafından geliştirilen bu

model, özellikle fiziksel adsorpsiyon süreçlerinin kinetik davranışını açıklamak için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu modele göre, adsorpsiyonun hızı, henüz adsorplanmamış olan madde miktarıyla orantılıdır (Doğan et al., 2009).

Modelin diferansiyel formu aşağıda verilmiştir (Eşitlik 2.1):

$$\frac{\mathrm{d}q_t}{\mathrm{dt}} = k_1 * (q_e - q_t) \tag{2.1}$$

Burada:

q_t: t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_e: denge koşulundaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_1: Hız sabiti (1/dakika)

t: Etkileşim süresi (dakika)

Modelin bütünleştirilip yeniden düzenlenmesiyle elde edilen logaritmik lineer formu ise aşağıdaki gibidir (Eşitlik 2.2):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 * t) \tag{2.2}$$

Bu denklem, $\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilen grafikle doğrulanabilir. Bu grafikte eğim $-k_1$ ve y ekseninin kesişim noktası $\ln q_e$ değerlerini verir.

Bu model, genellikle düşük adsorpsiyon kapasitelerine sahip sistemlerde veya ilk dakikalardaki hızlı adsorpsiyon evresinde uygunluk gösterir. Ancak, birçok durumda gerçek adsorpsiyon verilerini yeterince iyi temsil etmediği ve qeqe değerlerinin deneysel sonuçlardan sapabildiği görülmektedir. Bu nedenle modelin uygulanabilirliği, deneysel verilerle doğrulama yapılarak değerlendirilmelidir.

2.3.4.2 İkinci Dereceden Yalancı Kinetik Model

Özellikle kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin daha doğru bir şekilde temsil edilmesi amacıyla geliştirilmiş bir kinetik modeldir. Bu modelde, adsorpsiyon hızının, adsorban yüzeyinde mevcut olan aktif merkezlerin sayısıyla ve adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimle ilişkili olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle, bu model kimyasal bağlanma (iyon değişimi, kovalent bağ oluşumu vb.) içeren sistemlerde sıklıkla kullanılmaktadır (Doğan et al., 2009).

Modelin diferansiyel hali şu şekilde tanımlanır (Eşitlik 2.3):

$$\frac{\mathrm{d}q_t}{\mathrm{dt}} = k_2 * (q_e * q_t)^2 \tag{2.3}$$

Burada:

q_t: t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

q_e: denge koşulundaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

k_2: Hız sabiti ($g \cdot mg^{-1} \cdot dak^{-1}$),

t: Temas süresi (dakika).

Modelin bütünleştirilip doğrusal formata dönüştürülmesiyle elde edilen lineer hali ise şu şekildedir (Eşitlik 2.4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 * k_2} + \frac{1}{q_e} * t \tag{2.4}$$

Bu form, t/qt ile t arasındaki ilişkiyi doğrusal bir şekilde ifade eder. Bu doğrultuda çizilen grafikte eğimi 1/qe ve y ekseninin kesişim noktası $1/(k^2q_e^2)$ olarak belirlenir.

Yalancı ikinci dereceden model, özellikle deneysel q_e değerleri ile teorik q_e değerlerinin yüksek korelasyon gösterdiği durumlarda tercih edilmektedir. Bu yönüyle, adsorpsiyonun hız belirleyici aşamasının kimyasal etkileşim olduğu sistemlerde, bu model yüksek uyum sağlar.

2.3.4.3 Elovich Kinetik Modeli

Özellikle heterojen katı yüzeyler üzerindeki kimyasal adsorpsiyon süreçlerini açıklamak için geliştirilmiştir. Bu model, adsorpsiyon yüzeyinde aktif merkezlerin azalmasıyla birlikte adsorpsiyon hızının zamanla düzensiz biçimde azaldığını ifade eder. Model, ilk olarak katı yüzeylerdeki gazların adsorpsiyonunu açıklamak için önerilmiş olsa da sıvı fazdaki kirleticilerin gideriminde de sıklıkla kullanılmaktadır (Doğan et al., 2009).

Diferansiyel form aşağıdaki gibidir (Eşitlik 2.5):

$$\frac{\mathrm{d}q_t}{\mathrm{dt}} = \alpha * exp(-\beta * q_t) \tag{2.5}$$

Burada:

α: ilk safhadaki adsorpsiyon hızı (mg/g·dak),

β: Elovich sabiti (g/mg),

q_t: t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

Modelin entegre edilerek elde edilen lineer hali ise şu şekildedir (Eşitlik 2.6):

$$q_t = \frac{1}{\beta} * ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * lnt \quad (2.6)$$

Bu doğrusal denklemde, q_t ile lnt arasında çizilen grafikte eğimi: 1/β, y kesişim noktası 1/β·ln(α·β) olarak hesaplanır.

Elovich modeli, genellikle yüzeyin heterojen olduğu sistemlerde ve düşük adsorpsiyon kapasitelerinde iyi bir uyum gösterir.

2.3.4.4 Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli

Adsorpsiyon sürecinin yalnızca yüzey etkileşimlerinden değil, aynı zamanda adsorban partiküllerinin iç gözeneklerine doğru gerçekleşen difüzyon hareketlerinden de etkilendiğini varsayar. Bu model, adsorpsiyonun çok kademeli bir süreç olduğunu ve çözeltideki adsorbat moleküllerinin önce adsorban yüzeyine ulaşıp ardından gözenekli yapının içine nüfuz ettiğini kabul eder (Foo & Hameed, 2010).

Modelin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir (Eşitlik 2.7):

$$q_t = K_{id} * t^{1/2} \quad (2.7)$$

Burada:

q_t: t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

K_{id}: Hız sabiti (mg/g·dak$^{0.5}$),

t: Temas süresi (dakika).

Bu denklem, q_t değerleri ile $t^{1/2}$ arasında çizilen grafikte doğrusal bir ilişki verir ve eğim K_{id} sabitine karşılık gelir. Eğer grafik orijinden geçiyorsa, partikül içi

difüzyon adsorpsiyon sürecinin belirleyici aşaması olarak kabul edilir. Ancak birçok durumda y-kesişim sıfırdan farklıdır; bu da film difüzyonu gibi başka kademelerin de sürece katkı sağladığını gösterir.

2.3.5 Adsorpsiyon İzoterm Yaklaşımları

Adsorpsiyon izoterm yaklaşımları, bir adsorbanın belirli çevresel koşullar altında bir adsorbatı ne oranda tutabildiğini açıklayan matematiksel temsillerdir. Bu modeller, yalnızca adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesini değil, aynı zamanda adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimlerin türünü ve yüzey özelliklerini anlamaya da olanak tanır. Adsorpsiyon işlemleri, yüzeyde gerçekleşen tek katmanlı (monolayer) veya çok katmanlı (multilayer) tutunmalar şeklinde izotermler Langmuir**,** Freundlich ve Temkin modelleridir (Doğan et al., 2009).

2.3.5.1 Lanmuir İzoterm Modeli

Langmuir modeli, yüzey üzerinde sınırlı sayıda ve enerji bakımından eşdeğer aktif bölgenin bulunduğu homojen bir yüzey varsayımına dayanır. Bu modelde, her adsorpsiyon bölgesinin yalnızca bir adsorbat molekülü tarafından işgal edilebileceği ve adsorplanan moleküller arasında etkileşim bulunmadığı kabul edilir. Başka bir deyişle, Langmuir modeli tek tabakalı (monolayer) adsorpsiyonu tanımlar ve bu yönüyle özellikle homojen yüzeylere sahip sistemlerin analizinde yaygın biçimde kullanılmaktadır (Foo & Hameed, 2010).

Langmuir izoterm modeli, aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Eşitlik 2.8):

$$q_e = \frac{q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \tag{2.8}$$

Bu denklemde:

q_e: dengedeki adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e: denge anındaki derişimi (mg/L),

q_m: maksimum monolayer adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

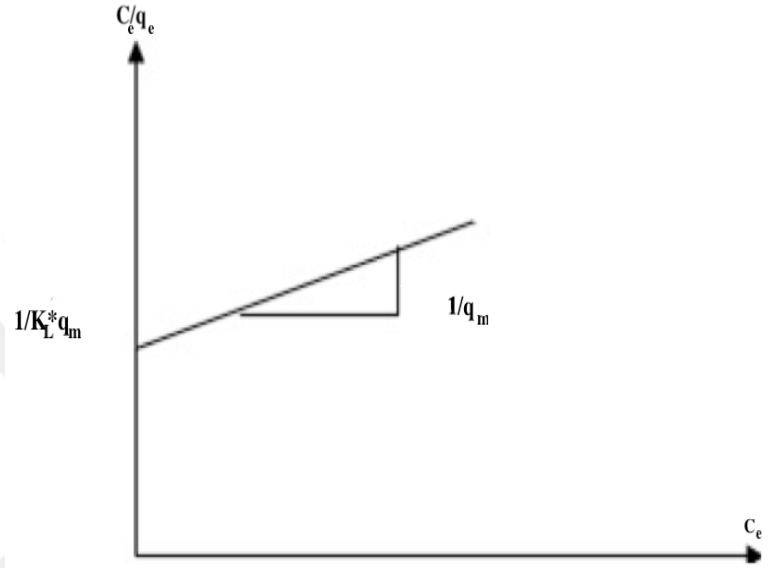
K_L: Langmuir izoterm sabiti (L/mg)'dir.

Langmuir izoterminin pratik uygulamalarında doğrusallaştırılmış formlarından da yararlanılır. Bu doğrusal formlardan en yaygın olanları:

Langmuir-1 (Ce/qe) Formu (Eşitlik 2.9):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L * q_m} \tag{2.9}$$

C_e/q_e'ye karşı C_e çizilen grafiğin eğimi $1/q_m$; y eksenini kestiği nokta ise $1/K_L*q_m$ değerlerini vermektedir (Şekil 2.2).

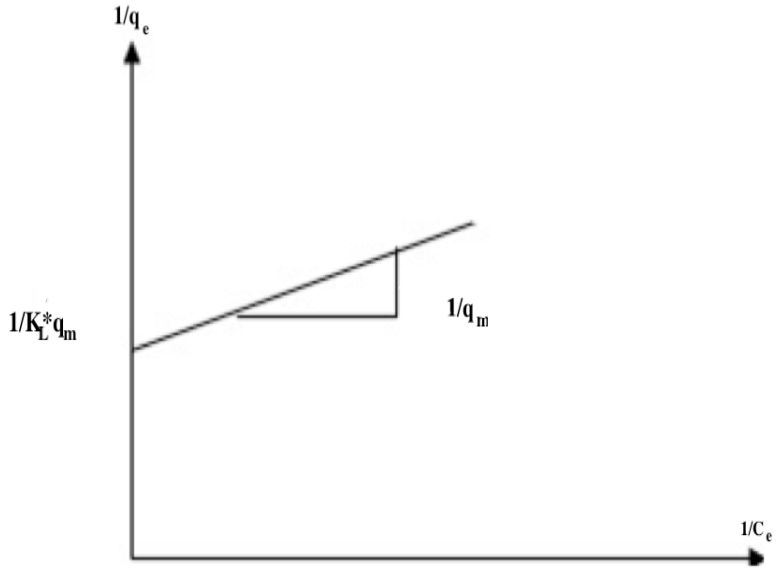


Şekil 2.2 C_e/q_e ve C_e arasında çizilen grafik

Langmuir-2 (1/qe) Formu (Eşitlik 2.10):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_m} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \tag{2.10}$$

$1/q_e$'ye karşı $1/C_e$çizilen grafiğin eğimi $1/K_L*q_m$; y eksenini kestiği nokta ise $1/q_m$ değerini vermektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 $1/q_e$ ve $1/C_e$ arasında çizilen grafik

Modelin uygunluğunu değerlendirmek için ayrıca ayırma faktörü R_L kullanılabilir. Bu faktör, adsorpsiyonun ne ölçüde gerçekleşebileceğini ve modelin uygunluğunu belirler (Eşitlik 2.11):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \tag{2.11}$$

Burada C_0 başlangıç konsantrasyonu (mg/L) ve K_L Langmuir sabitidir.

- R_L>1: Uygun olmayan adsorpsiyon
- R_L=1: Doğrusal adsorpsiyon
- 0<R_L<1: Uygun adsorpsiyon
- R_L=0: Geri dönüşümsüz adsorpsiyon

Langmuir modeli, özellikle adsorban yüzeyinin iyi tanımlanabildiği ve kimyasal etkileşimlerin minimum olduğu sistemlerde doğru sonuçlar verir.

2.3.5.2 Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich modeli, yüzey enerjisi ve adsorpsiyon bölgelerinin heterojen olduğu durumları tanımlamak için geliştirilmiş ampirik bir modeldir. Bu model, adsorpsiyonun çok katmanlı (multilayer) olarak gerçekleşebileceği ve adsorban yüzeyinde farklı bağlanma enerjilerine sahip bölgelerin bulunabileceği varsayımına dayanır (Foo & Hameed, 2010).

Freundlich izoterm modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Eşitlik 2.12):

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \tag{2.12}$$

Burada:

q_e: denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e: denge konsantrasyonu (mg/L),

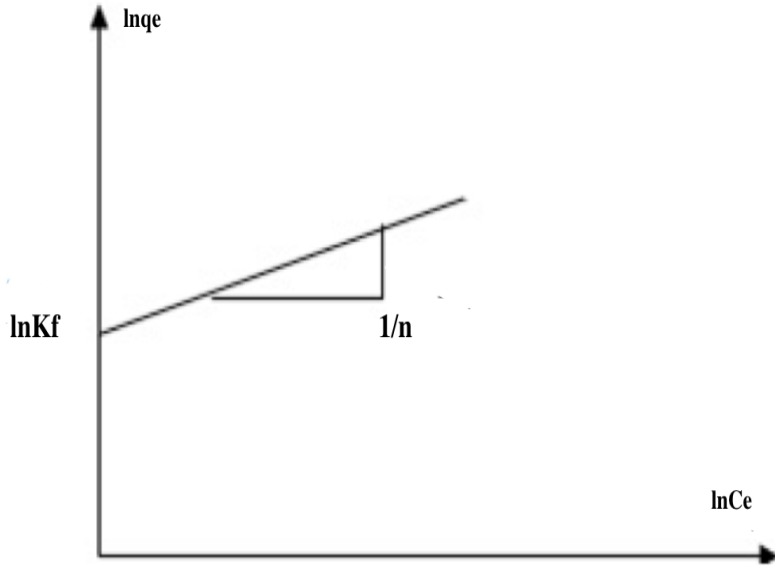
K_F: adsorbanın bağlanma kapasitesini gösteren sabit (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$,

n: adsorpsiyon yoğunluğu veya heterojenlik faktörüdür.

Bu model, logaritmik olarak doğrusallaştırıldığında aşağıdaki form elde edilir (Eşitlik 2.13):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} * lnC_e \tag{2.13}$$

Logaritmik forma göre, $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafikte 1/n değeri eğimi, $\ln K_F$ değeri kesişim noktası değerini vermektedir.



Şekil 2.4 $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafik

n değeri, adsorpsiyonun doğasını yorumlamak açısından önemlidir:

- n=1: adsorpsiyon lineer özellik gösterir,
- n<1: kimyasal (iyonik veya kovalent) bağlanma eğilimindedir,
- n>1: fiziksel adsorpsiyon (van der Waals, elektrostatik) baskındır.

Freundlich modeli özellikle seyreltik çözeltilerde, düşük konsantrasyonlardaki kirleticilerin giderimi için uygundur ve çoğu doğal ya da tarımsal atık kökenli adsorbanla yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar vermektedir.

2.3.5.3 Temkin Adsorpsiyon İzoterm Modeli

Temkin modeli, adsorpsiyon sırasında adsorban yüzeyindeki etkileşim enerjisinin sabit kalmadığını ve bu enerjinin adsorpsiyonun artmasıyla azaldığını varsayan bir modeldir. Bu model, özellikle adsorpsiyon entalpisinin adsorban yüzeyine göre değişkenlik gösterdiği sistemlerin değerlendirilmesinde kullanılır. Langmuir ve Freundlich modellerinden farklı olarak, adsorbe edilen moleküller arasındaki etkileşimleri ve adsorpsiyon ısısını dikkate alır (Foo & Hameed, 2010).

Temkin izoterm denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir (Eşitlik 2.14 ve Eşitlik 2.15):

$$q_e = \mathrm{B} * \ln A_t + B * lnC_e \tag{2.14}$$

$$\mathrm{B}=\frac{\mathrm{R}*\mathrm{T}}{\mathrm{b}} \tag{2.15}$$

Burada:

q_e: denge durumunda adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e: denge anındaki konsantrasyon (mg/L),

A: Temkin izoterm sabiti olup adsorbanın bağlanma potansiyelini gösterir (L/g),

B: adsorpsiyonun ısıl etkisini tanımlayan sabittir.

Temkin sabiti B, denklem 4.8 ile tanımlanır.

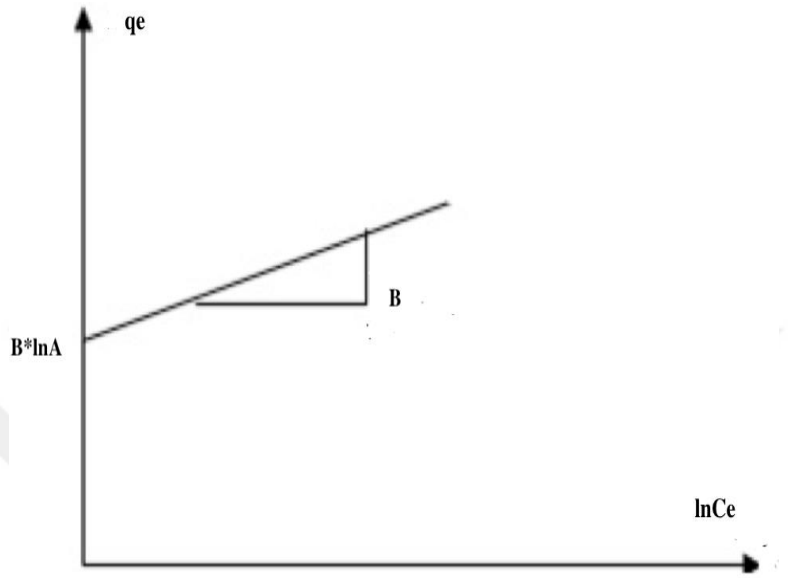
Burada:

R: İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol·K),

T: Termodinamik sıcaklık (K),

b: Isı etkisine bağlı adsorpsiyon sabiti (J/mol).

Temkin modelinde, q_e ile lnC_e arasında çizilen grafik doğrusal olup; eğimi B ve y ekseni kesişimi B*lnA olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 2.5 q_e ile lnC_e arasında çizilen grafik

Bu model, özellikle orta düzeyde konsantrasyonlarda çalışan sistemlerde daha tutarlı sonuçlar verir ve kimyasal adsorpsiyon süreçlerinde tercih edilen modellerden biridir.

2.3.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon süreçlerinin termodinamik analizi, adsorpsiyon mekanizmasının doğası, süreçlerin kendiliğindenliği ve enerji değişimleri hakkında derinlemesine bilgi sağlar. Bu analizler, ΔH° (entalpi), ΔG° (Gibbs serbest enerjisi) ve ΔS° (entropi) gibi ana termodinamik parametrelerin belirlenmesi yoluyla yapılır. ΔG° değeri, adsorpsiyon işleminin kendiliğindenliğini belirler; negatif ΔG° değerleri, sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. ΔH° değeri, adsorpsiyonun endotermik (pozitif ΔH°) veya ekzotermik (negatif ΔH°) olduğunu belirtir. ΔS° ise sistemdeki düzensizlik derecesini ifade eder; pozitif ΔS° değerleri, adsorpsiyon sırasında sistemde düzensizliğin arttığını gösterir (Foo & Hameed, 2010). Bu parametrelerin hesaplanması için genellikle Van't Hoff denklemi kullanılır (Eşitlik 2.16, 2.17, 2.18):

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.16)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ \quad (2.17)$$

$$\Delta G = -R * \ln K_d(T) \quad (2.18)$$

Burada, K_d denge sabiti, R evrensel gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen K_d değerleriyle $\ln K_d$ ve 1/T arasındaki ilişki grafiğe dökülerek, eğimden $-\Delta H^\circ/R$ ve y kesişiminden $\Delta S^\circ/R$ değerleri belirlenir. Bu yöntem, adsorpsiyon sürecinin termodinamik doğasını anlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, kırmızı ejder meyvesi kabuğundan elde edilen karbon mikropartiküllerinin metilen mavisi adsorpsiyonunda yapılan bir çalışmada, artan sıcaklıkla birlikte KdKd değerlerinin arttığı ve bu durumun adsorpsiyon sürecinin endotermik doğasını gösterdiği rapor edilmiştir (Doğan et al., 2009). Bu tür termodinamik analizler, adsorpsiyon süreçlerinin optimizasyonu ve adsorban seçiminde kritik öneme sahiptir.

2.4 Deneysel Yaklaşım ve İstatiksel Optimizasyon Teknikleri

2.4.1 Box–Behnken Modelleme ve Tasarım Tekniği

Deneysel optimizasyon süreçlerinde yanıt yüzey metodolojisi kapsamında sıkça tercih edilen üç seviyeli bir deneysel tasarım yaklaşımıdır. Box ve Behnken'in 1960'ta geliştirdiği tasarım, özellikle değişkenler arası etkileşimlerin yanı sıra kuadratik etkilerin incelenmesini sağlamaktadır (Box & Behnken, 1960). Box–Behnken tasarımı, her faktörün üç düzeyde (-1, 0, +1) değerlendirildiği ve aşırı uçlardaki kombinasyonlardan kaçınıldığı bir yapıya sahiptir. Bu özelliği, yöntemi hem ekonomik hem de güvenli hale getirir. Tasarımda merkez noktanın tekrarı sistemin varyansını değerlendirmeye imkân verirken, çapraz ürünler ve kuadratik terimler de modellenebilir. Yöntemin deney sayısı, aşağıdaki formüller ile hesaplanır (Eşitlik 2.18 ve Eşitlik 2.19):

$$N = k^2 + k + c_p \quad (2.18)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 z_1 + \beta_2 z_2 + \beta_3 z_3 + \beta_{11} z_1^2 + \beta_{22} z_2^2 + \beta_{33} z_3^2 + \beta_{12} z_1 z_2 + \beta_{13} z_1 z_3 + \beta_{23} z_2 z_3 \quad (2.19)$$

Box–Behnken tasarımı, sınırlı deney sayısı ile optimum parametrelerin belirlenmesine olanak sağladığından, çevre mühendisliği, biyoteknoloji ve kimya mühendisliği gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 2016).

2.4.2 Yanıt Yüzeyi Tasarımı (RSM)

Yanıt yüzey tasarımı (Response Surface Methodology – RSM), bir sistemdeki yanıtın birden çok bağımsız değişkene bağlı olarak nasıl değiştiğini modellemek, analiz etmek ve optimize etmek amacıyla kullanılan güçlü bir istatistiksel tekniktir. Özellikle kimyasal ve çevresel mühendislik uygulamalarında, proses parametrelerinin etkilerini ve aralarındaki etkileşimleri değerlendirmede etkili bir yaklaşımdır (Montgomery, 2017).

Klasik tek-değişkenli analiz yöntemlerinin aksine, RSM çok değişkenli sistemlerin bütüncül analizine imkân tanır. Bu sayede hem deney sayısı azaltılır hem de sistemin davranışı daha doğru şekilde öngörülebilir. RSM, genellikle ikinci dereceden regresyon modellerine dayanır ve süreçteki değişkenlerin doğrusallık dışı etkilerini de dikkate alır (Montgomery, 2017).

RSM'nin temel amacı, birden fazla değişkenin etkisi altındaki bir sistemde yanıtı maksimize ya da minimize eden optimum koşulların belirlenmesidir. Bu yöntem, tasarım-matematiksel modelleme-analiz döngüsü ile süreç verimliliğini artırmakta ve deneysel çalışmaları daha sistematik hale getirmektedir (Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 2016).

Modelleme genellikle aşağıdaki gibi ifade edilir (Eşitlik 2.20):

$$y=f(z_1,z_2,...,z_k) \tag{2.20}$$

Bu formda, y bağımlı değişken (yanıt), z_i ise bağımsız değişkenleri ifade eder. İkinci dereceden çok terimli model şu şekildedir (Eşitlik 2.21):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i z_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} z_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} z_i z_j + \varepsilon \tag{2.21}$$

2.4.3 Yanıt Yüzeyinin Üç Boyutlu Grafikleri

Deneysel parametreler ile sistem yanıtı arasındaki ilişkilerin görselleştirilmesinde etkili bir araçtır. Bu grafikler, genellikle iki değişkenin aynı anda etkisi incelenirken diğer değişkenlerin sabit tutulmasıyla elde edilir. Böylece, değişkenlerin doğrudan ve etkileşimli etkileri, görsel olarak analiz edilerek optimum parametre kombinasyonları belirlenebilir (Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 2016).

Yanıt yüzey eğrileri; minimum, maksimum ve sabit yanıt düzeylerini temsil eden eğriler veya yüzeyler şeklinde sunulur. Bu grafikler sayesinde, karmaşık sistemlerdeki eğilimler kolayca anlaşılabilir ve sistem davranışları hakkında hızlı tahminler yapılabilir (Montgomery, 2017).

Üç boyutlu grafiklerin etkinliği, özellikle RSM ile optimize edilen adsorpsiyon çalışmaları**,** reaksiyon verimleri**,** biyolojik süreçler **ve** malzeme üretimi gibi alanlarda kendini göstermektedir. Yazılım araçları (Design-Expert, Minitab, MATLAB vb.) kullanılarak bu grafikler kolaylıkla üretilebilir ve karar verme sürecinde etkili biçimde kullanılabilir (Montgomery, 2017).

2.4.4 ANOVA (Varyans Analizi) Kullanımı

Varyans Analizi (ANOVA), bir deney tasarımının değerlendirilmesinde kullanılan temel istatistiksel araçlardan biridir. Yanıt yüzey metodolojisi kapsamında, modelin geçerliliğini ve bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki etkisini analiz etmek amacıyla kullanılır. ANOVA, toplam varyansı bileşenlerine ayırarak; faktörlerin ana etkilerini, etkileşimlerini ve modelin istatistiksel anlamlılığını test etmeye olanak tanır (Montgomery, 2017).

İkinci dereceden polinom modellerin uygunluğu ANOVA yardımıyla test edilirken; her bir faktörün yanıt üzerindeki katkısı, F-testi ile değerlendirilir. F değeri yüksek olan faktörlerin sistem üzerindeki etkisi anlamlı kabul edilir. Modelin açıklayıcılık düzeyini ifade eden R^2 ve adj-R^2 (düzeltilmiş R^2) değerleri, modelin güvenilirliğini belirlemek için temel ölçütlerdir.

Ayrıca, artık (residual) analizleri ve normal olasılık grafikleri kullanılarak model varsayımlarının sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilir. Artıklar normal dağılım göstermeli ve sabit varyansa sahip olmalıdır. Bu kriterler karşılandığında, kurulan modelin istatistiksel geçerliliği ve optimizasyon süreçleri güvenle yürütülebilir (Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 2016).

2.5 Metil Oranjın Adsorpsiyon ile Giderimine Yönelik Yayınlanan Çalışmalar

Tekstil, kağıt, deri, ilaç ve kozmetik gibi birçok endüstri kolunda yaygın olarak kullanılan sentetik boyarmaddeler, üretim süreçlerinin sonunda yüksek renk yoğunluğuna ve toksisiteye sahip atık suların oluşmasına neden olmaktadır (Yagub et al., 2014). Bu atık sular çevresel açıdan önemli bir sorun teşkil etmekte olup, boyarmaddelerin sulu ortamlardan etkin bir biçimde uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir. Bu bağlamda, metil oranj (MO) gibi anyonik azo boyarmaddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorpsiyon temelli yöntemler yaygın bir biçimde araştırılmaktadır (Gupta & Suhas, 2009; Venkatesan, Kim, & Shim, 2015).

Adsorpsiyon, düşük maliyetli, uygulanabilirliği kolay ve yüksek verimlilik sunan bir yöntem olması nedeniyle ön plana çıkmaktadır (Nagda & Ghole, 2009; Hameed, 2009). Literatürde, özellikle bitkisel ve endüstriyel atıklara dayalı çevreci adsorbanların kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar, adsorpsiyon verimliliğini etkileyen parametreleri (pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban miktarı, temas süresi vb.) optimize ederek MO gideriminde etkili sonuçlar elde etmeyi amaçlamaktadır. Ayrıca izoterm ve kinetik modellemeler aracılığı ile adsorpsiyon mekanizmaları detaylı olarak incelenmiş olup Temkin, Langmuir ve Freundlich gibi izoterm modellerinin yanı sıra birinci ve ikinci dereceden yalancı kinetik modellerin uygunluğu test edilmiştir (El-Bery & El-Shafey, 2020; Kumar et al., 2010).

Tablo 2.2'de, metil oranj giderimine yönelik çeşitli adsorbanlarla yürütülen deneysel çalışmalar özetlenmiş olup, her bir çalışmada kullanılan adsorban türü, deneysel koşullar, adsorpsiyon kapasitesi ve uyum gösteren izoterm/kinetik modeller detaylı biçimde sunulmuştur.

Erdal vd. (2023), fıstık kabuğundan elde edilen TiO_2 modifiye biyokömür ile MO giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Deneyler 25 °C sıcaklıkta, pH 4 koşulunda ve 120 dakikalık temas süresiyle yürütülmüş; maksimum adsorpsiyon kapasitesi 142,38 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermi ve pseudo-second-order kinetik model ile yüksek uyum göstermiştir.

Kumar ve Jena (2022), hindistancevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonu kullanarak metil oranj giderimi üzerine bir çalışma yürütmüştür. pH 3–9 aralığında

ve 60 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon kapasitesi 83.5 mg/g bulunmuştur. Veriler ikinci dereceden yalancı kinetik model ve Langmuir izotermi ile uyum göstermiştir.

Sharma vd. (2021), muz kabuğundan türetilmiş karbon materyal ile MO adsorpsiyonunu incelemiştir. Çalışma 25 °C'de yürütülmüş, pH 4'te optimum giderim sağlanmıştır. Azami adsorpsiyon miktarı 112,4 mg/g olarak tespit edilmiştir. Freundlich izotermi ve Elovich kinetik model ile uyum saptanmıştır.

Sahu vd. (2020), yer fıstığı kabuğundan hazırlanmış aktif karbon kullanarak MO giderimi gerçekleştirmiştir. Çalışmada Langmuir izotermi ile yüksek korelasyon (R^2>0.99) ve pseudo-second-order kinetik model uyumu gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 95.6 mg/g olarak raporlanmıştır.

Abdel-Ghani vd. (2019), pirinç kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden metil oranj giderimini araştırmıştır. 30 °C sıcaklık, pH 6 ve 90 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon kapasitesi 73.9 mg/g olarak kaydedilmiştir. Temkin izotermi ile uyum gözlemlenmiştir.

Dawood ve Sen (2018), hindistan cevizi lifi ile MO giderimi üzerine yaptıkları çalışmada adsorpsiyon kapasitesini 49.7 mg/g olarak belirlemişlerdir. Optimum koşullar pH 4 ve 25 °C olarak belirlenmiştir.

Sundaram vd. (2016), şeker kamışı posasından hazırlanan aktif karbon ile MO giderimi üzerine çalışmış, adsorpsiyon kapasitesini 91.2 mg/g olarak belirlemiştir. Kinetik analizde Elovich modeli ile uyum gözlenmiştir.

Ali vd. (2015), üzüm çekirdeği atığından üretilen karbon adsorbanı ile MO giderimi gerçekleştirmiştir. Adsorpsiyonun 55,6 mg/g düzeyinde gerçekleştiği belirlenmiş ve hem Freundlich izotermi hem de ikinci dereceden kinetik modeli ile uyum sağlandığı görülmüştür.

Gupta vd. (2014), ayçiçek kabuğu ile gerçekleştirdikleri çalışmada, pH 3–9 aralığında yapılan testlerde adsorpsiyon kapasitesini 87.3 mg/g olarak bulmuştur. Langmuir izotermi ve Elovich kinetiği ile uyum belirlenmiştir.

Tablo 2.2 Metil oranjın adsorpsiyonla giderimine yönelik yayınlanmış çalışmalar

Kaynak	Adsorban Madde	Adsorban Miktarı (g/100 mL)	MO Konsantrasyonu (ppm)	Sıcaklık (ºC)	pH	Süre (dak)	Adsorban Kapasitesi	İzoterm Modeli	Kinetik Modeli
Erdal (2023)	Fıstık Kabuğu Biyokömürü	0.07	100	25	6	90	64.2	Langmuir	Yalancı İkinci Derece
Kumar ve Jenna (2022)	Hindistancevizi Kabuğu	1.0	50	25	3-9	60	83.5	Langmuir	Yalancı İkinci Derece
Sharma (2021)	Muz Kabuğu	1.0	100	25	4	60	112.4	Freundlich	Elovich
Sahu (2020)	Yer Fıstığı Kabuğu	0.5	50	25	6	90	95.6	Langmuir	Yalancı İkinci Derece
Abdel-Ghani (2019)	Pirinç Kabuğu	1.0	10	30	6	90	73.9	Temkin	Yalancı İkinci Derece

Tablo 2.2 Metil oranjın adsorpsiyonla giderimine yönelik yayınlanmış çalışmalar (devamı)

Kaynak	Adsorban Madde	Adsorban Miktarı (g/100 mL)	MO Konsantrasyonu (ppm)	Sıcaklık (ºC)	pH	Süre (dak)	Adsorban Kapasitesi	İzoterm Modeli	Kinetik Modeli
Dawood ve Sen (2018)	Hindistancevizi Lifi	1.0	40	25	4	120	49.7	Langmuir	Elovich
Sundaram (2016)	Şeker Kamışı Posası	1.0	25	25	6	120	91.2	Langmuir	Elovich
Ali (2015)	Üzüm Çekirdeği	1.0	50	25	7	60	55.6	Freundlich	Yalancı 2. Derece
Gupta (2014)	Ayçiçek Kabuğu	1.0	50	25	3-9	60	87.3	Langmuir	Elovich

3
KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER

3.1 Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada, sulu karışımlardan boyar madde gideriminin incelenmesi amacıyla model kirletici olarak metil oranj (MO) boyası tercih edilmiştir. Çalışmada adsorban olarak, ekonomik ve biyolojik kaynaklı bir yan ürün olan susam küspesi kullanılmıştır. Deneylerde, çözelti pH'sının ayarlanması amacıyla sodyum hidroksit (NaOH) **ve** hidroklorik asit (HCl) çözeltileri kullanılmış; tüm seyreltme işlemleri ve çözelti hazırlıkları iyon giderilmiş saf su ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.1 Susam Küspesi

Çalışmada adsorban olarak Susam indicum L. türüne ait susam küspesi seçilmiştir. Atık tarımsal kaynaklı bir biyokütle olan susam küspesi, Gördes Tarım Ürünleri Ltd. Şti.'nden temin edilmiştir. Ham formdaki susam küspesi, içerisindeki nemin uzaklaştırılması amacıyla 50 °C sıcaklığa ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur**.** Kurutma işlemini takiben adsorpsiyon yüzey alanını artırmak amacıyla örnekler öğütülmüş ve ortalama 100 mesh (≈150 µm) partikül boyutu elde edilmiştir. Elde edilen adsorban, oda sıcaklığında hava geçirmez kaplarda muhafaza edilerek deneyler için uygun bir forma getirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Susam küspesi

3.1.2 Metil Oranj

Bu çalışmada model kirletici olarak kullanılan boyar madde metil oranj**,** analitik saflıkta toz formda temin edilmiştir. Metil oranj, azo grubu içeren anyonik yapıda bir asidik boyar madde olup, aynı zamanda yaygın şekilde pH indikatörü olarak da kullanılmaktadır. Renk indeks (C.I.) numarası 13025 olan metil oranjın yapısı, pH'a duyarlı olup asidik ve bazik ortamda farklı renk özellikleri göstermektedir. Asidik ortamda (pH<3.1) çözeltide kırmızımsı bir ton alırken, bazik ortamda (pH>4.4) oranj renge dönüşmektedir. Bu nedenle, UV-görünür bölge spektrofotometrik analizlerde metil oranjın absorbans ölçümleri asit ortamda 505 nm**,** bazik ortamda ise 464 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir (Shriner et al., 2004).



Şekil 3.2 Metil oranj

3.2 Çalışmada Kullanılan Laboratuvar Cihazları

3.2.1 Manyetik Karıştırıcı Cihazı

Şekil 3.3'te gösterilen DAIHAN Scientific Wisd tipi manyetik karıştırıcı, çözelti hazırlama sırasında bileşenlerin tam çözünmesi için tercih edilmiştir. Cihaz, 13000 rpm'e kadar çıkabilen karıştırma kapasitesine sahiptir ve deney çözeltilerinin hazırlanmasında yüksek hızda karışım sağlamıştır.



Şekil 3.3 Manyetik karıştırma cihazı

3.2.2 Orbital Düzenekli Çalkalayıcı Cihaz

Şekil 3.4'te gösterilen IKA KS 3000i model orbital çalkalayıcı, deneysel çalışmalarda adsorpsiyon çözeltilerinin homojen karışımını temin etmek amacıyla kullanılmıştır. Cihaz; 500 rpm'e kadar dönebilen motor hızı ve 80 °C'ye kadar ısıtma özelliğiyle donatılmıştır. Bu özellikleri sayesinde, sıcaklık kontrollü karıştırma işlemleri etkin biçimde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 Orbital düzenekli çalkalayıcı

3.2.3 Hassas Terazi

RADWAG AS serisi elektronik hassas terazi (Şekil 3.5), adsorban ve kimyasal bileşenlerin tartımında tercih edilmiş; cihaz, 0–220 g arası ölçümlerde 0.1 mg hassasiyet sunmaktadır.



Şekil 3.5 Hassas terazi

3.2.4 Mikro Santrifüj Cihazı

Şekil 3.6'da görülen HETTICH 120 model mikro santrifüj, numune çözeltilerinin ayrıştırılmasında tercih edilmiştir. Bu cihaz, 0–14 000 rpm arasında çalışabilmekte ve 24 × 2 mL tüplük kapasitesi sayesinde hızlı, güvenilir santrifüjleme imkânı sunmaktadır.



Şekil 3.6 Mikro santrifüj cihazı

3.2.5 UV-VIS Spektrofotometre Cihazı

Şekil 3.7'deki SHIMADZU UV-1800 spektrofotometre, adsorpsiyon verimliliğini belirlemek amacıyla numunelerin absorbans ölçümlerinde kullanılmıştır. Cihazın 190–1100 nm aralığına sahip optik sistemi sayesinde, bu çalışmada metil oranj için 464 nm (asit ortam) ve 505 nm (baz ortam) dalga boylarında absorbans değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 3.7 UV-VIS spektrofotometre cihazı

3.2.6 pH/ORP Metre Cihazı

Şekil 3.8'de yer alan Hanna HI 2211 pH/ORP metre cihazı, deney çözeltilerinin pH kontrolünü gerçekleştirmek için kullanılmıştır. ±0,01 doğruluk derecesine sahip bu cihaz, deneysel parametrelerin tutarlı olmasına katkı sağlamıştır.



Şekil 3.8 pH/ORP metre cihazı

3.2.7 Etüv Cihazı

Adsorban materyal olan susam küspesinin nemden arındırılarak deney koşullarına uygun hale getirilmesi amacıyla, Memmert marka, 53 litre hacimli laboratuvar tipi etüv kullanılmıştır (Şekil 7.9). Bu cihaz sabit sıcaklık koşullarında kurutma işlemlerinin güvenilir bir biçimde gerçekleştirilmesini sağlamıştır.



Şekil 3.9 Etüv cihazı

3.3 Adsorpsiyon Deney Prosedürü

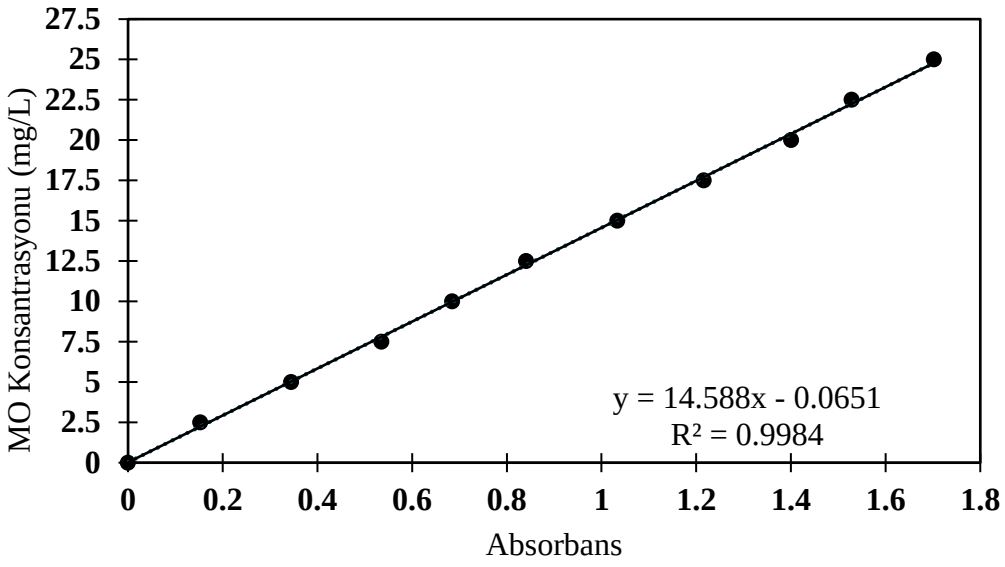
Susam küspesi üzerinde metil oranj adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, deney çözeltilerinin pH değeri 3, 6 ve 9; sıcaklık değeri 20 °C, 30 °C ve 40 °C; adsorban miktarı ise sırasıyla 2, 4 ve 6 g/100 mL olarak belirlenmiştir. Çalışma boyunca, hazırlanan sulu çözeltilerin boyar madde derişimi 50 ppm olarak korunmuştur. Bu konsantrasyonu elde etmek amacıyla, 1000 ppm'lik (%0.1) metil oranj stok çözeltisinden 5 mL örnek alınıp saf su ilave edilerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti, bir Erlenmayer beher içinde orbital çalkalayıcıya yerleştirilmiş; uygun sıcaklık ve pH ayarları yapıldıktan sonra belirlenen miktarda susam küspesi adsorbenti eklenerek adsorpsiyon süreci başlatılmıştır. Çalkalayıcı, 150 rpm hızında çalışacak şekilde ayarlanmış; zamanla toplanan numuneler 12000 rpm'de 4 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme adımının ardından alınan numunelerin absorbans değerleri UV spektrofotometreyle 464 nm ve 505 nm dalga boylarında belirlenmiş, bu verilere dayanarak metil oranj eliminasyon verimleri hesaplanmıştır.

3.3.1 Metil Oranj Kalibrasyon Eğrisi

Metil oranj çözeltilerinden seçilen belirli hacimler, konsantrasyon tayini amacıyla 10 mL'ye tamamlanmak için saf su kullanılmıştır. Çözeltilerin konsantrasyon değerlerine denk gelen absorbans okumaları, UV spektrofotometre cihazı kullanılarak 464 nm'de yapılmıştır. Tablo 3.1'de metil oranj çözeltilerinin derişim değerleri ile ilgili ortalama adsorbans sonuçları sunulmuştur. Şekil 3.10'da ise bu veriler temel alınarak oluşturulan kalibrasyon eğrisi yer almaktadır. Hesaplamalar sonucunda regresyon katsayısı $R^2 = 0.9984$ olarak elde edilmiştir.

Tablo 3.1 Metil oranj derişimleri ve absorbans değerleri

Metil Oranj Derişim Değerleri (mg/L)	**Absorbans Değerleri (Ortalama)**
0	0.0
2.5	0.152
5	0.345
7.5	0.535
10	0.685
12.5	0.841
15	1.033
17.5	1.216
20	1.400
22.5	1.528
25	1.702



Şekil 3.10 Metil oranj standart çözeltilerinin kalibrasyon eğrisi verileri

3.4 Formüller ve Hesaplamalar

Absorbans sonuçlarına karşılık gelen derişim değerleri saptandıktan sonra, metil oranj giderim yüzdeleri (%GMO) Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Metil oranj giderim yüzdesi } (\%G_{MO}) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_o} * 100 \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.2'den yararlanılarak, t anında adsorplanan boyarmadde miktarı belirlenmiştir.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{M} * V \quad (3.2)$$

Eşitliklerde;

C_o: Başlangıçtaki boyarmadde yoğunluğunu (mg/L)

C_t: t anında çözelti fazında ölçülen çözelti derişimi(mg/L)

q_t: t zamanında bir adsorban birimi tarafından ortamdan uzaklaştırılan madde miktarı (mg/g)

V: Hacim (L)

M: Adsorban kütlesini (g) ifade etmektedir.

3.5 Box-Behnken Deneysel Tasarım Yaklaşımı

Metil oranj boyarmaddesinin susam küspesi üzerindeki adsorpsiyon performansını belirleyen parametreleri test etmek amacıyla üç faktörlü Box–Behnken deney düzeni hazırlanmıştır. Metil oranjın giderimine etki eden üç bağımsız değişkenin optimizasyonu ve değerlendirilmesi amacıyla toplam 17 deney gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar için seçilen parametreler şunlardır: adsorban miktarı (AD = X_1: 2, 4, 6 g/100 mL), sıcaklık (T = X_2: 20, 30, 40 °C) ve pH (X_3: 3, 6, 9). Başlangıç metil oranj derişimi ise 50 ppm (mg/L) olarak aynı değerde devam ettirilmiştir.

3.6 Modelin İstatistiksel Değerlendirilmesi ve Geçerliliğinin Test Edilmesi

Design-Expert 22 (State-Ease, Inc) yazılımı ile deneysel tasarım analizi yürütülmüş; yanıt değişkeni, polinom regresyon yaklaşımı ve üç işlem değişkeninin kodlanmış değerleri arasında uygulanarak optimal model denklemi elde edilmiştir. Modelin performansını iyileştirmek için deney planına beş adet orta nokta eklenmiştir. Tasarıma dâhil edilen orta noktalar, deneysel hataların rastlantısallığını değerlendirmek, modelin doğrusal olmayan eğilimlerini gözlemlemek ve ölçüm tekrarlarının tutarlılığını test etmek amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca, varyans analizine ilişkin hata bileşenlerinin tahmini için serbestlik derecesine katkı sağlamıştır. Modelin uygunluğu ve anlamlılığı, ANOVA yöntemi ile test edilerek R^2 katsayısı ve F-istatistiği üzerinden yorumlanmıştır.

3.7 Çok Boyutlu Yanıt Yüzey Grafikleri ile Değişken Etkilerinin İncelenmesi

Bağımsız faktörlerin etkileri ile bu faktörlerin bağımlı değişken üzerindeki karşılıklı etkileşimleri ayrıntılı şekilde incelemek için; elde edilen tepkiler doğrultusunda kuadratik modele göre üç boyutlu yanıt yüzey çizimleri hazırlanmıştır.

4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE DEĞERLENDİRMELER

4.1 Deney Tasarımı ve Parametrelerin Belirlenmesi

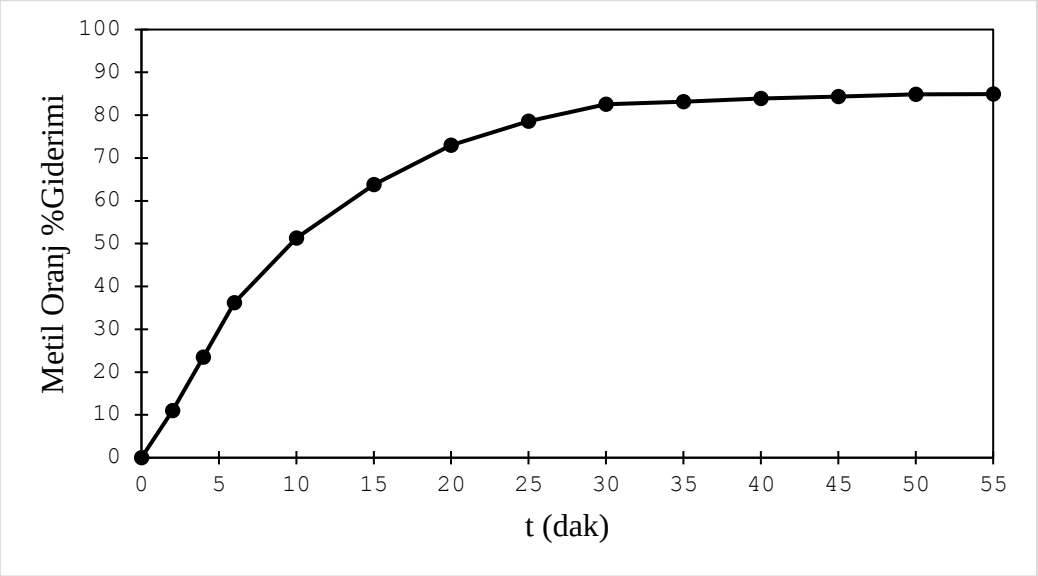
Bağımsız işlem değişkenleri olarak adsorban miktarı, sıcaklık ve pH seçilmiş; yanıt ve sürece ait değişkenler arasındaki ilişkileri modellemek için Box–Behnken'in ikinci dereceden polinom yaklaşımı uygulanmıştır. Box–Behnken modeline ait parametreler ile seviyeleri Tablo 4.1'de listelenmiştir. Deneysel düzende, metil oranj giderimi için adsorban miktarı (X_1), sıcaklık (X_2) ve pH (X_3) bağımsız değişkenler olarak kabul edilmiştir. Seçilen değişkenlerin çeşitli kombinasyonlarına ait deney tasarımları ve uygulama sonucunda ortaya çıkan çıktılar Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Metil oranj giderim yüzdesinin zamana bağlı değişimi, 17 deneye ait grafikler halinde Şekil 4.1–4.17'de gösterilmiştir. Bu grafiklerin temelini oluşturan veriler ise ekler bölümünde yer almaktadır (Tablo A.1-A.17).

Tablo 4.1 Belirlenen değişkenler ve düzeyleri

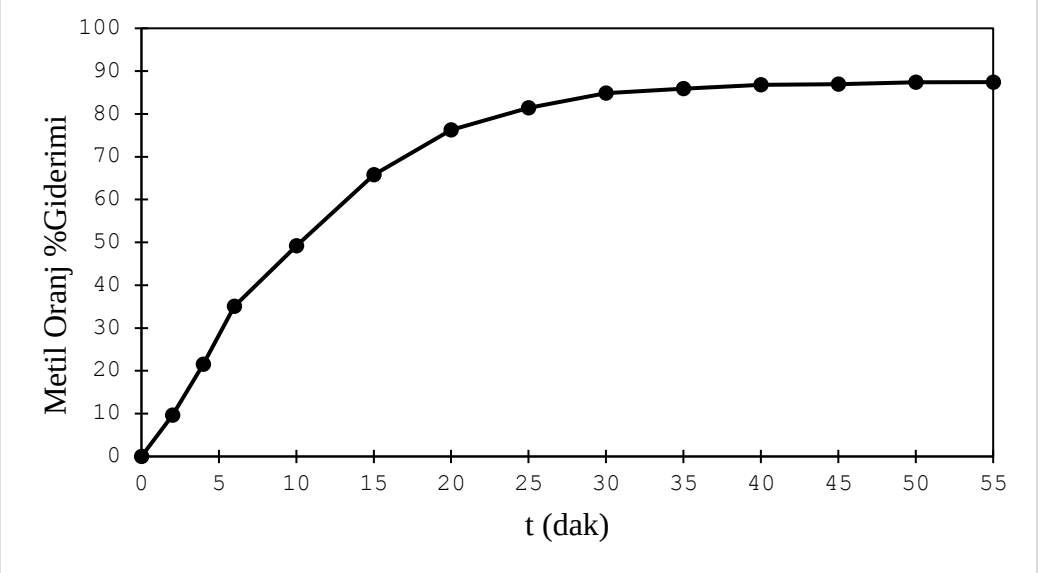
Faktör	**Birim**	**Düşük (-1)**	**Orta (0)**	**Yüksek (1)**
Adsorban Miktarı (X_1)	g/100 mL	2	4	6
Sıcaklık (X_2)	°C	20	30	40
pH (X_3)	-	3	6	9

Tablo 4.2 Box–Behnken'de üç boyutlu tasarım şablonu

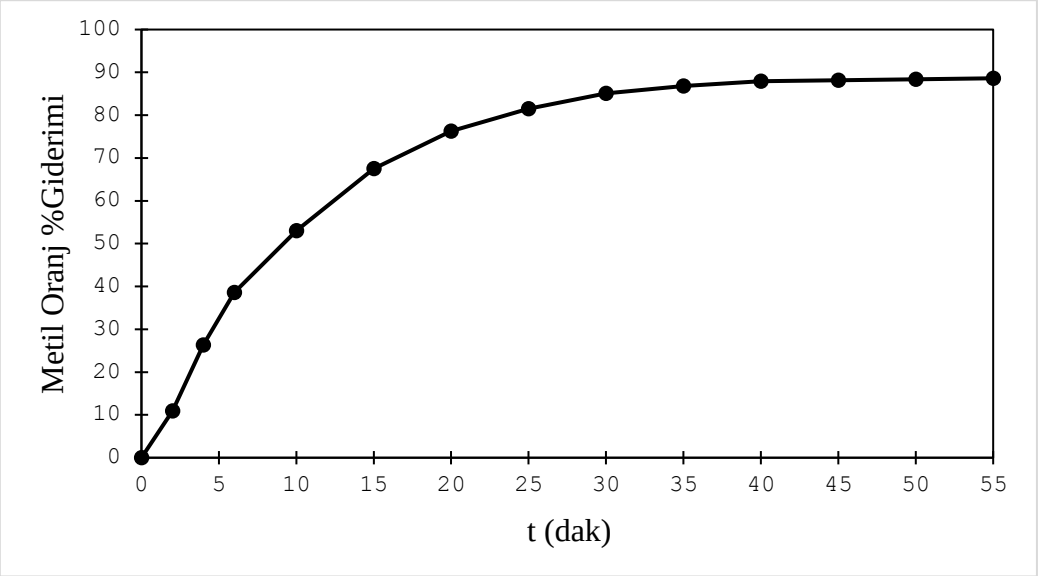
Deney Numarası	AD (g/100 mL) (X_1)	T (°C) (X_2)	pH (X_3)
1	6	30	3
2	6	20	6
3	4	30	6
4	2	20	6
5	4	30	6
6	2	30	9
7	4	20	9
8	4	30	6
9	2	30	3
10	4	30	6
11	2	40	6
12	4	20	3
13	4	40	3
14	4	30	6
15	6	30	9
16	6	40	6
17	4	40	9



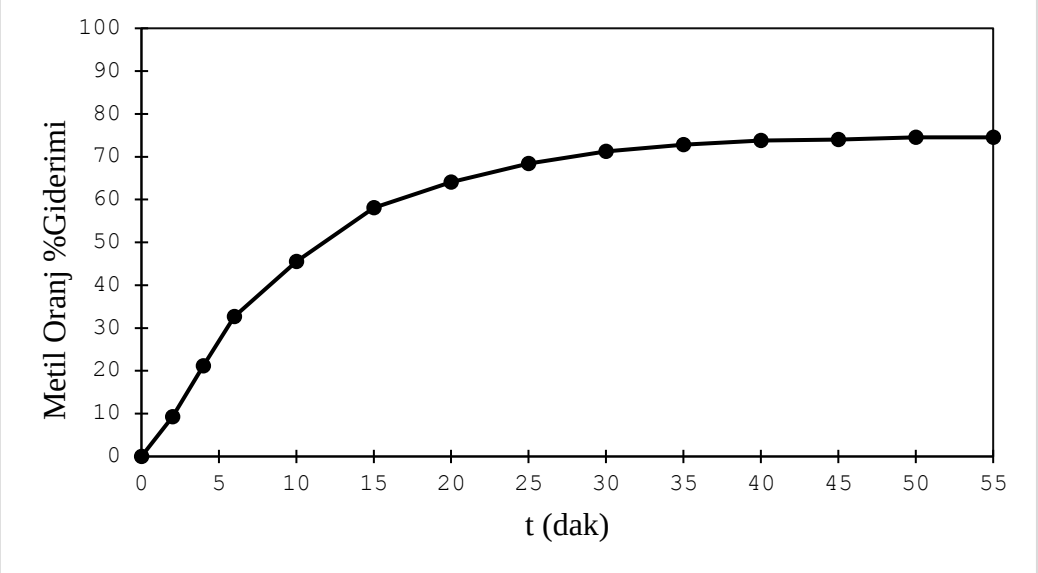
Şekil 4.1 pH 3, 30 °C ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 1. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



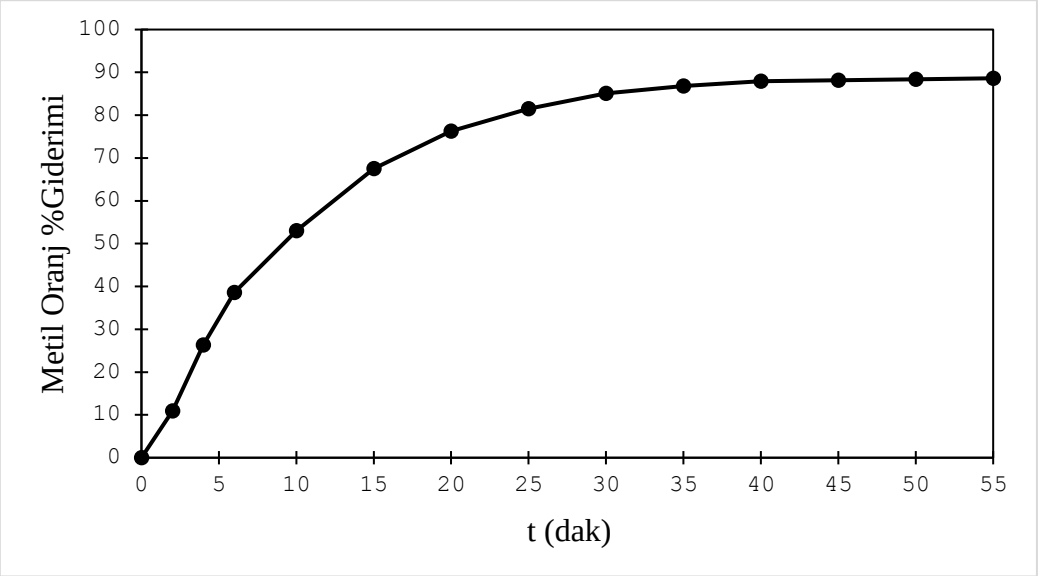
Şekil 4.2 pH 6, 20 °C ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 2. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



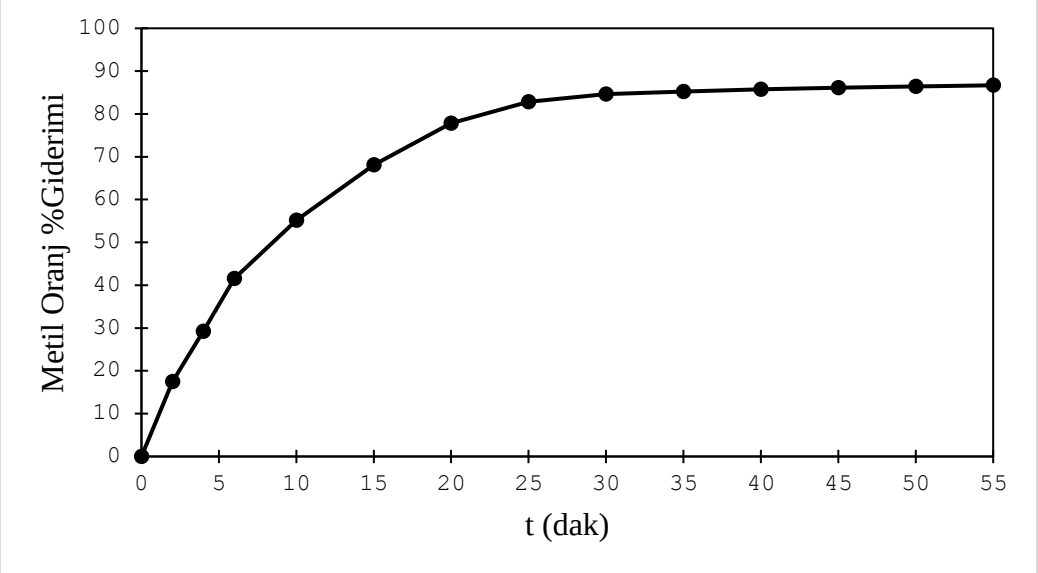
Şekil 4.3 pH 6, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 3. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



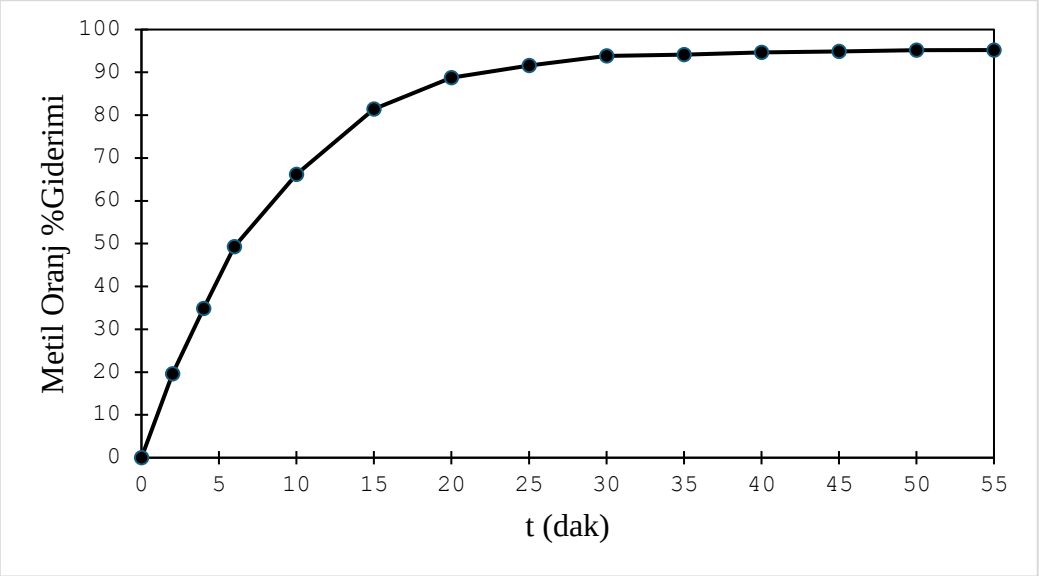
Şekil 4.4 pH 6, 20 °C ve 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 4. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



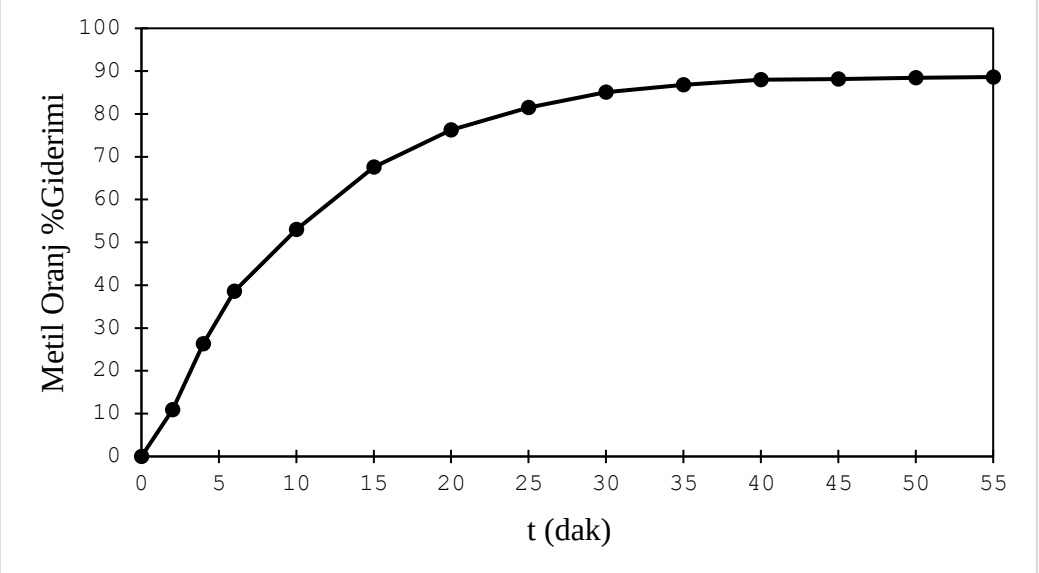
Şekil 4.5 pH 6, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 5. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



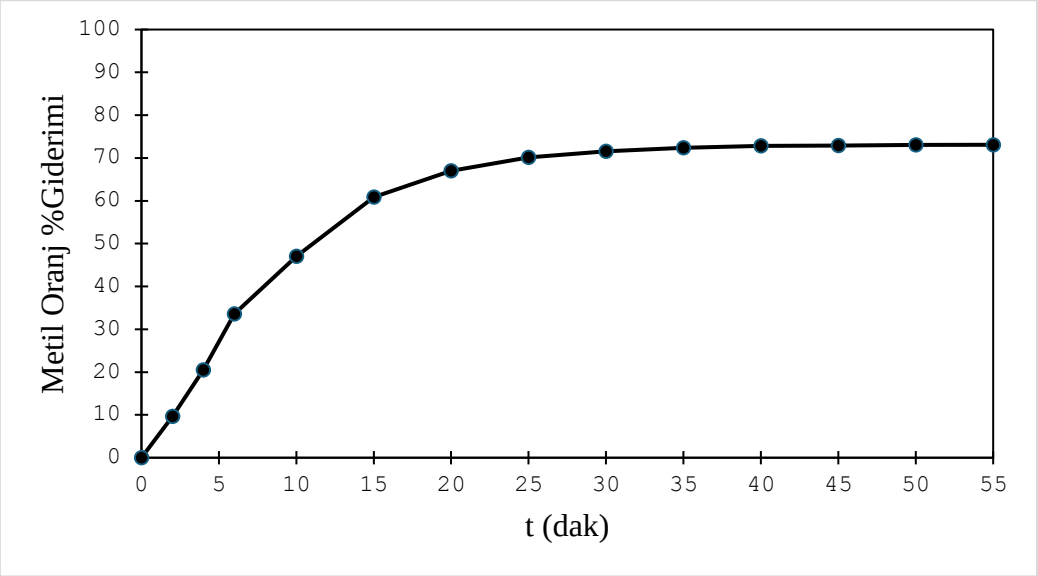
Şekil 4.6 pH 9, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 6. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



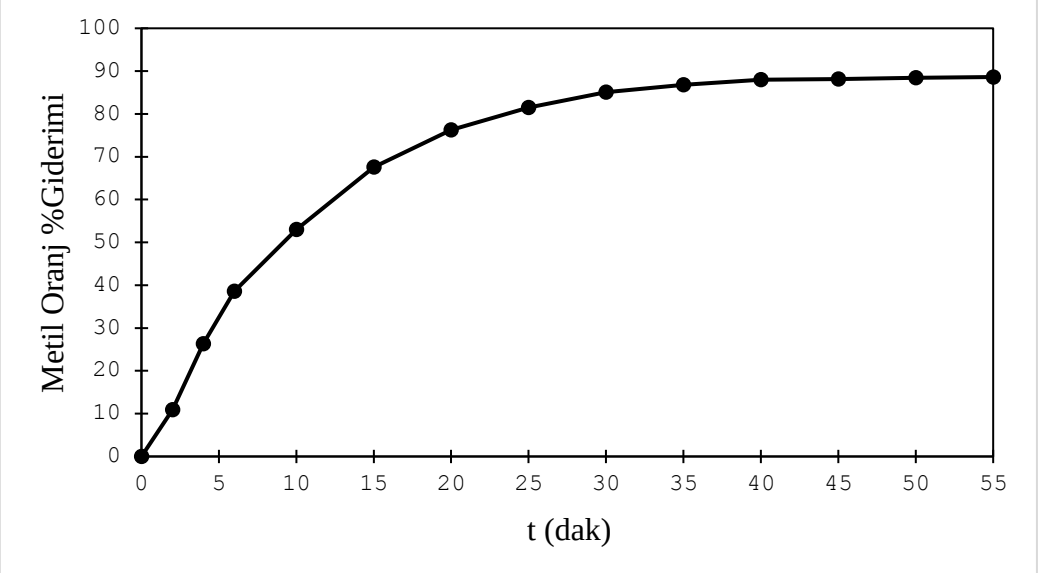
Şekil 4.7 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 7. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



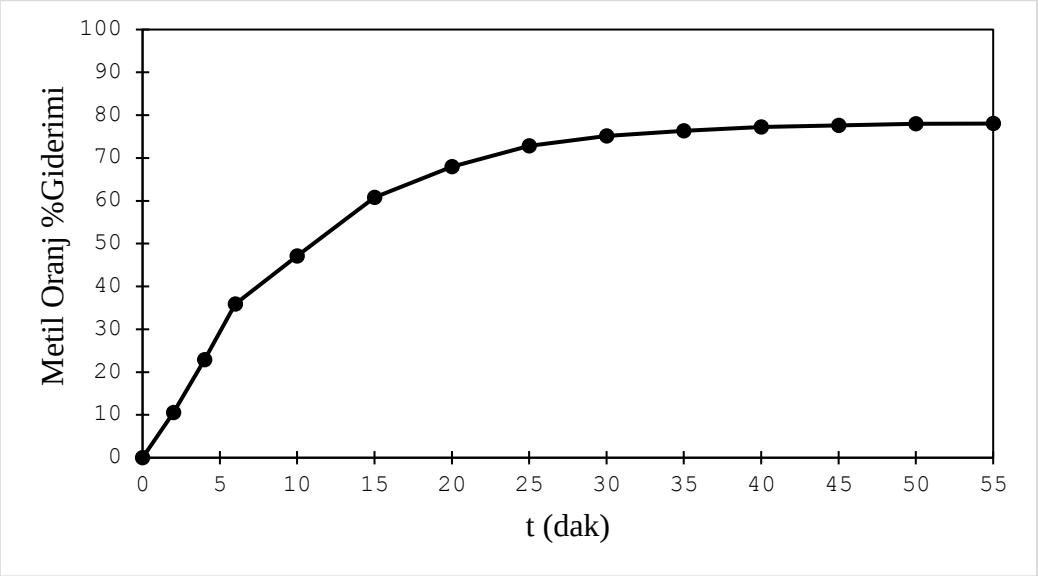
Şekil 4.8 pH 6, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 8. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



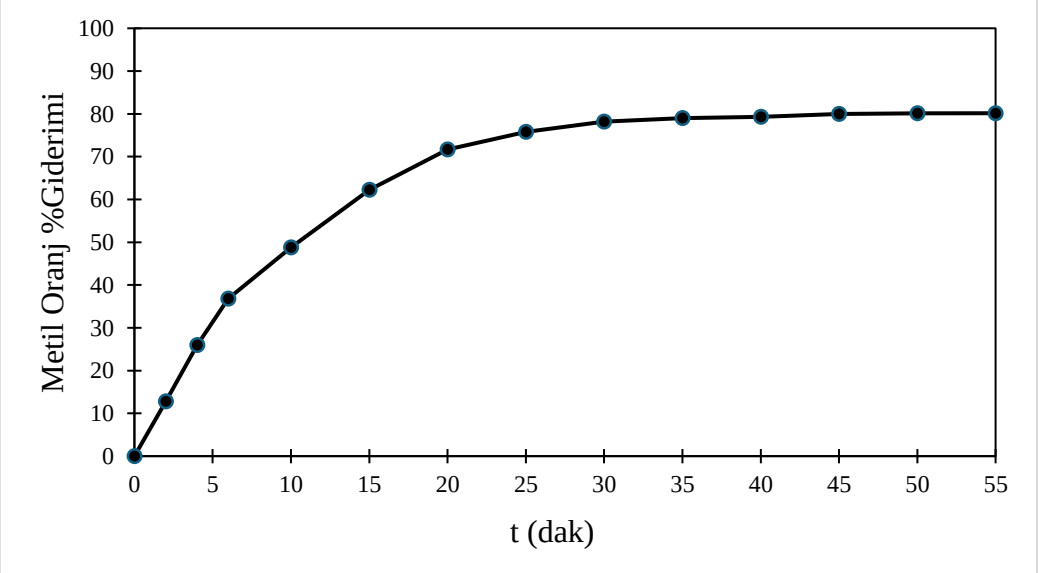
Şekil 4.9 pH 3, 30 °C ve 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 9. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



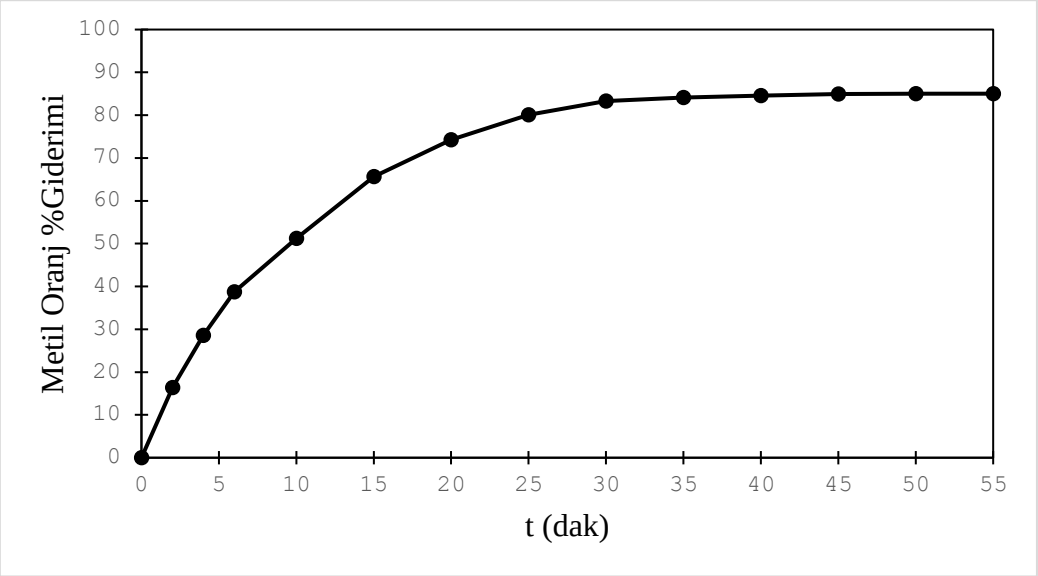
Şekil 4.10 pH 6, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 10. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



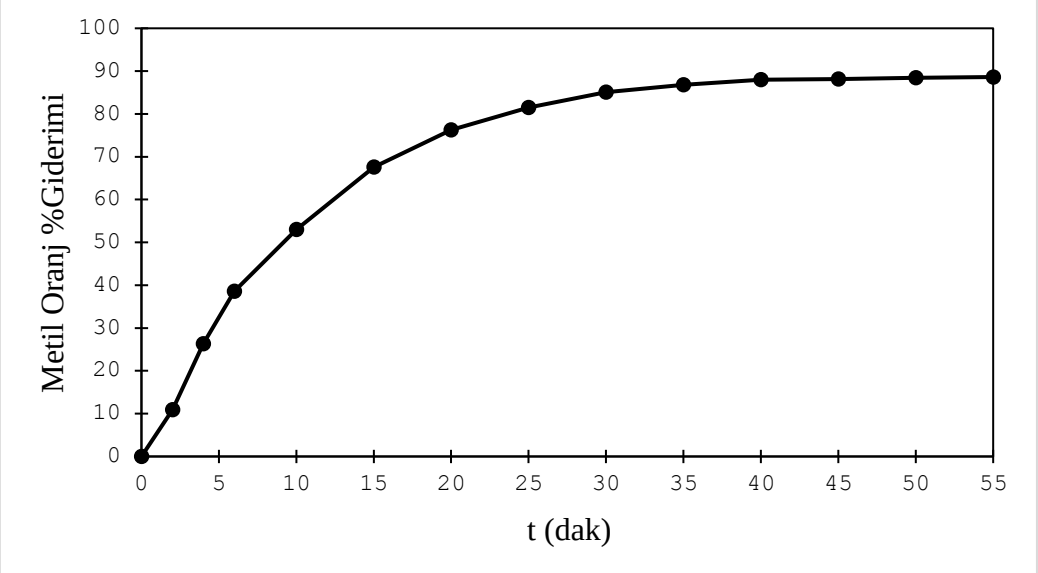
Şekil 4.11 pH 6, 40 °C ve 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 11. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



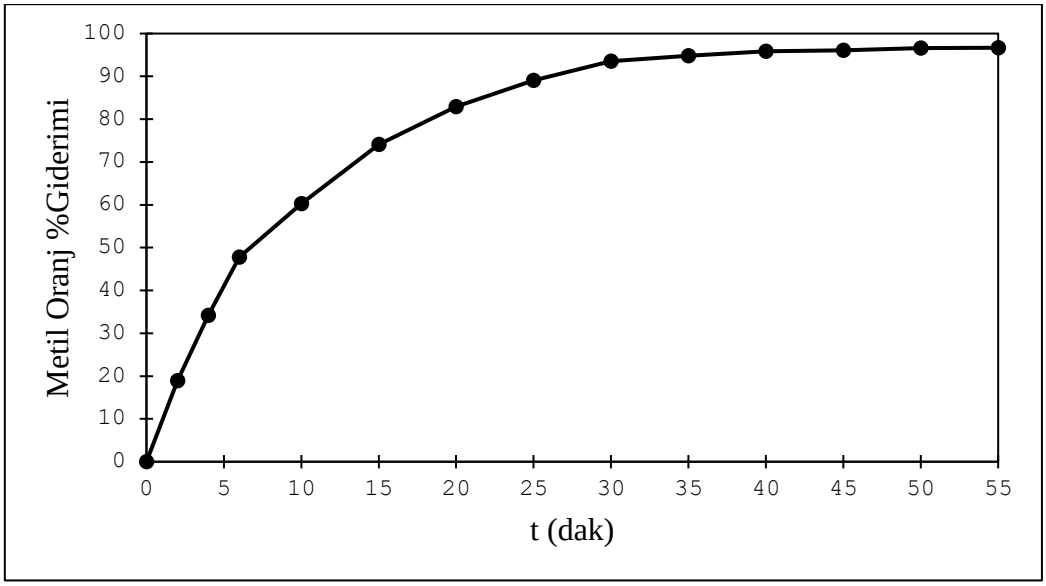
Şekil 4.12 pH 3, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 12. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



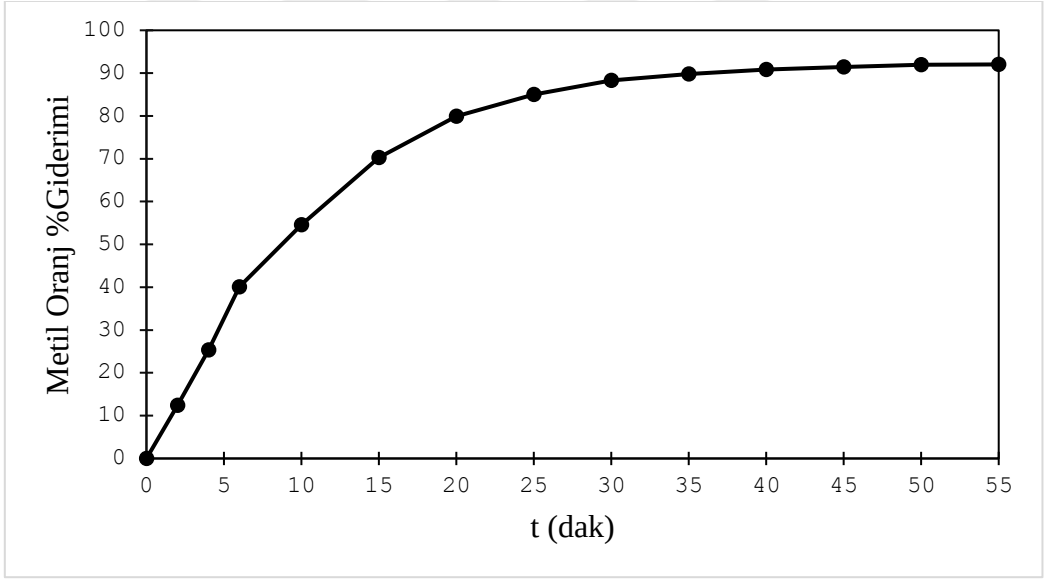
Şekil 4.13 pH 3, 40 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 13. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



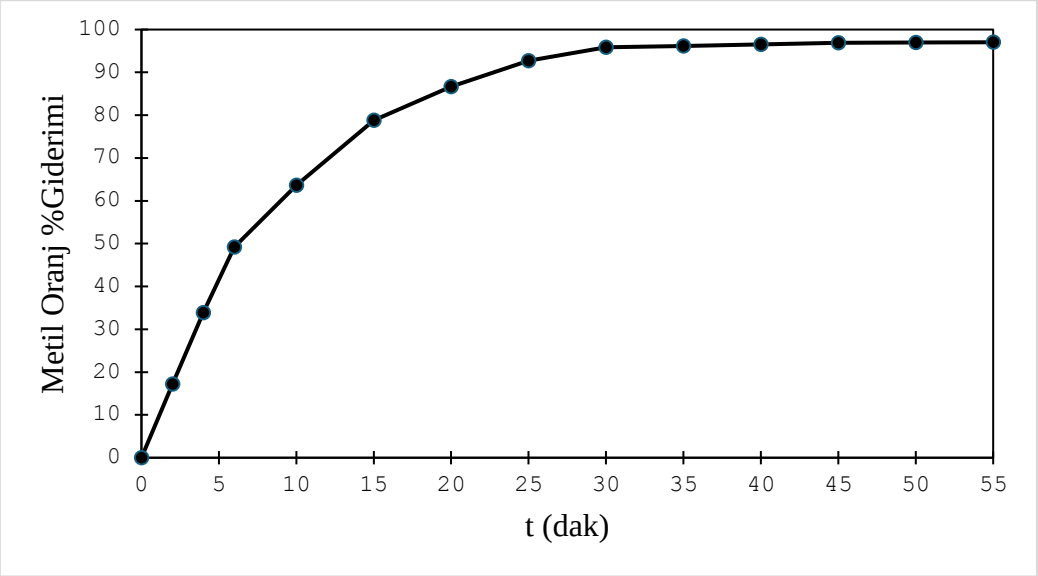
Şekil 4.14 pH 6, 30 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 14. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



Şekil 4.15 pH 9, 30 °C ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 15. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



Şekil 4.16 pH 6, 40 °C ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 16. deney için metil oranj giderim yüzdeleri



Şekil 4.17 pH 9, 40 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 17. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

Elde edilen bulgular, %GMO ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi tanımlamak üzere kurulan ikinci dereceden polinom modelin (Eşitlik 4.1) deneysel verilere yüksek uyum gösterdiğini kanıtlamıştır.

$$\%G_{MO} = 88.62+1.864(T)+6.819(pH)+6.348(AD)-0.808(T)(pH)+ 0.275(T)(AD) + 0.04(pH)(AD)- 1.084T^2+ 1.771pH^2- 4.546AD^2. \quad (4.1)$$

Tablo 4.3 Box-Behnken deney koşulları ve elde edilen yanıtlar

Deney Numaraları	AD (X_1)	T (X_2)	pH (X_3)	%G_{MO}
1	6 (1)	30 (0)	3 (-1)	84.92
2	6 (1)	20 (-1)	6 (0)	87.43
3	4 (0)	30 (0)	6 (0)	88.62
4	2 (-1)	20 (-1)	6 (0)	74.53
5	4 (0)	30 (0)	6 (0)	88.61
6	2 (-1)	30 (0)	9 (1)	86.69
7	4 (0)	20 (-1)	9 (1)	95.21
8	4 (0)	30 (0)	6 (0)	88.63
9	2 (-1)	30 (0)	3 (-1)	73.09
10	4 (0)	30 (0)	6 (0)	88.62
11	2 (-1)	40 (1)	6 (0)	78.04
12	4 (0)	20 (-1)	3 (-1)	80.15
13	4 (0)	40 (1)	3 (-1)	85.02
14	4 (0)	30 (0)	6 (0)	88.61
15	6 (1)	30 (0)	9 (1)	98.68
16	6 (1)	40 (1)	6 (0)	92.0
17	4 (0)	40 (1)	9 (1)	97.03

4.2 Modelin Geçerliliğinin Test Edilmesi

Metil oranj giderimine yönelik kurulan kuadratik modelin istatistiksel geçerliliği ANOVA analizi ile test edilmiştir. Yanıt yüzey metodolojisine dayalı ANOVA sonuçları Tablo 4.4'te sunulmuştur.

Modelin uyumsuzluk testi sonuçları p <0,0001 olarak elde edilmiş ve bu, modelin istatistiksel açıdan anlamlı olduğunu işaret etmektedir. Hesaplanan F değeri 452,51 olup, yine p <0,0001 değeri ile modelin güvenilirliği onaylanmıştır. R^2=0,9983 bulunmuş, bu değer deneysel ölçümler ile model tahminleri arasında güçlü bir bağlantı olduğunu göstermektedir.

Analiz sonuçlarına göre; Sıcaklık (A), pH (B), Adsorban Miktarı (C) ile B^2 ve C^2 katsayılarının p-değerleri 0,05'in altında çıkarak modele kayda değer etki sağladıkları gösterilmiştir. Buna karşın A·C ve B·C etkileşim terimlerinin p-değerleri 0.05'in üzerinde kalmış ve bu etmenlerin model açısından anlamlı olmadığı sonucuna varılmıştır.

Modelin Lack of Fit p-değeri 0.4728 olarak hesaplanmış ve p>0.05 olması sebebiyle istatistiksel olarak anlamlı bir uyumsuzluk belirlenmemiştir. Bu da deneysel hataların doğrulama kriterleriyle uyum içinde olduğunu işaret etmektedir.

Tablo 4.5, sıralı model toplam karelerini sunarken; Tablo 4.6, yanıt yüzeyine ait ikinci dereceden modeller için değişkenlik analizini içermektedir. Şekil 4.18'de proses değişkenlerinin metil oranj giderim yüzdeleri üzerindeki etkisini gösteren üç boyutlu (kübik) grafiği; Şekil 4.19'da ise elde edilen değerler ile öngörülen metil oranj giderim yüzdelerinin karşılaştırma grafik yer almaktadır.

Tablo 4.4 İkinci dereceden modelin varyans analizi ve anlamlılık testi

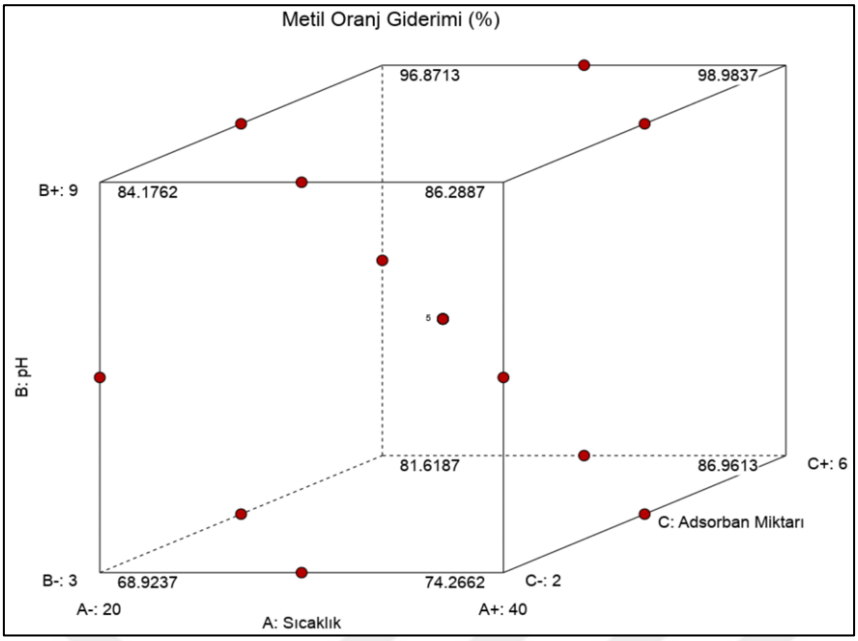
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**df**	**Ortalama Kare**	**F-değeri**	**p-değeri**	
Model	825.35	9	91.71	452.51	<0.0001	Önemli
A-Sıcaklık	27.31	1	27.31	134.74	<0.0001	
B-pH	370.33	1	370.33	1827.36	<0.0001	
C-Adsorban Dozajı	321.18	1	321.18	1584.86	<0.0001	
AB	2.33	1	2.33	11.48	0.0116	
AC	0.2862	1	0.2862	1.41	0.2734	
BC	0.0064	1	0.0064	0.0316	0.8640	
A^2	4.68	1	4.68	23.08	0.0020	
B^2	13.47	1	13.47	66.46	<0.0001	
C^2	87.61	1	87.61	432.30	<0.0001	
Residual	1.42	7	0.2027			
Lack of Fit	1.42	3	0.4728	6753.93	<0.0001	Önemli
Hata	0.0003	4	0.0001			
Toplam	826.77	16				

Tablo 4.5 Model bileşenlerinin kare toplamlarının aşamalı dağılımı

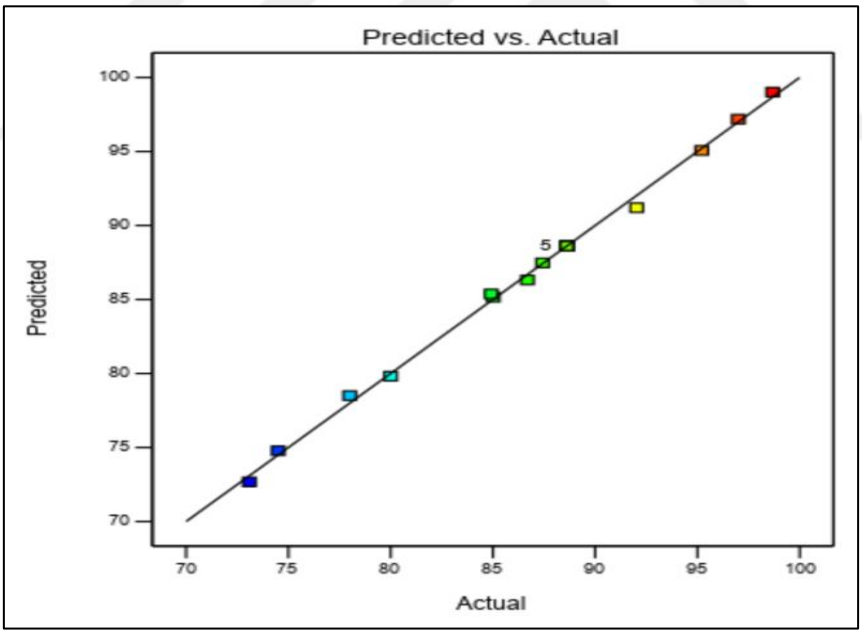
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**df**	**Ortalama Kare**	**F-değeri**	**p-değeri**	
Toplam ve Ortalama	1.281E+05	1	1.281E+05			
Toplam ve Doğrusal	718.82	3	239.61	28.85	<0.0001	
2FI ve Doğrusal	2.62	3	0.8728	0.0829	0.9678	
Quadratik ve 2FI	103.91	3	34.64	170.92	<0.0001	**Önerilen**
Kübik ve Quadratik	1.42	3	0.4728	6753.93	<0.0001	Geçersiz
Residual	0.0003	4	0.0001			
Toplam	1.290E+05	17	7585.84			

Tablo 4.6 Yanıt yüzeyi kuadratik modellerine ait anova bulguları

Kaynak	**Ardaşık p-value**	**Lack of Fit p-value**	**Adjusted R^2**	**Predicted R^2**	
Lineer	<0.0001	<0.0001	0.8393	0.7456	
2FI	0.9678	<0.0001	0.7962	0.4241	
Quadratik	<0.0001	<0.0001	0.9961	0.9726	**Önerilen**
Kübik	<0.0001		1.000		Geçersiz



Şekil 4.18 Metil oranj giderim yüzdelerine proses değişkenlerinin etkisini gösteren üç boyutlu grafik



Şekil 4.19 Gerçekleştirilen deney sonuçları ve model öngörülerini metil oranj giderim yüzdesi bazında kıyaslayan grafik

4.3 Proses Parametrelerinin Metil Oranj Giderimindeki Rolü

4.3.1 Adsorban Miktarının Metil Oranj Giderimindeki Rolü

Adsorpsiyon çalışmaları, pH 9 ve 20 °C sıcaklıkta; 2, 3, 4, 5 ve 6 g/100 mL adsorban miktarlarında 55 dakikalık deney periyodunda yürütülerek metilen oranj giderimindeki adsorban miktar etkisi analiz edilmiştir. Adsorban miktarının metil oranj giderimindeki rolünü inceleyen deneylere ait, birim adsorban başına adsorplanan metil oranj miktarına (q_t) ilişkin veriler Tablo 4.7'de sunulmuş ve Şekil 4.20'de grafik ile gösterilmiştir.

Bunların yanı sıra, 20 °C ve 9 pH koşullarında 2, 3, 4, 5 ve 6 g/100 mL adsorban dozajlarıyla yapılan deneylerin metil oranj giderim yüzdeleri grafiklerle Şekil 4.21'de gösterilmiş ve Tablo 4.8'de sunulmuştur.

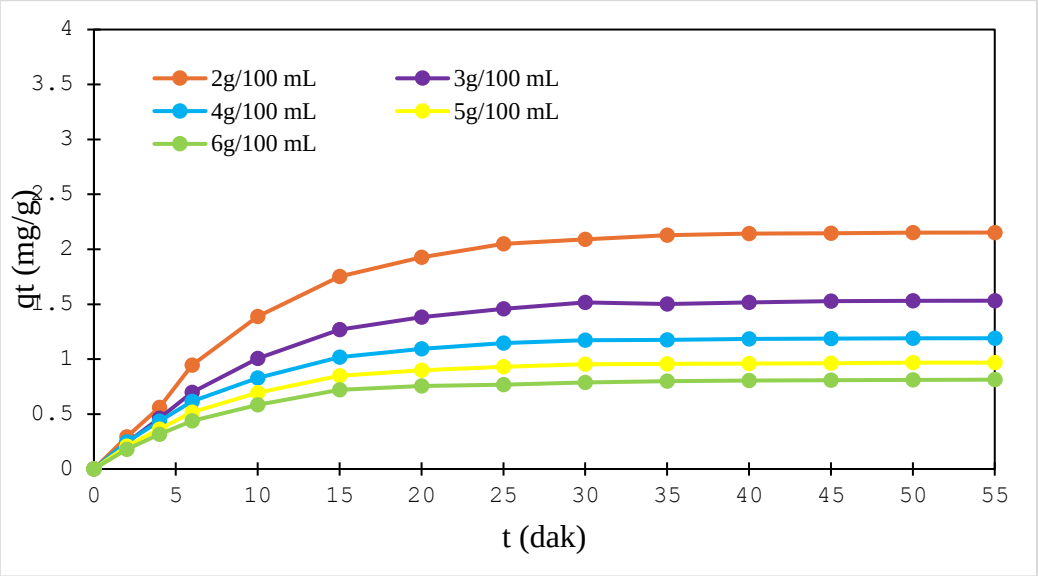
Adsorpsiyon çalışmaları neticesinde, pH 9 ve 30 °C sıcaklık şartlarında metil oranj giderim yüzdeleri; 2 g/100 mL susam küspesi miktarı için %86.07, 3 g/100 mL susam küspesi miktarı için %91.89, 4 g/100 mL susam küspesi miktarı için %95.21, 5 g/100 mL susam küspesi için %96.73 ve 6 g/100 mL susam küspesi için %97.54 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.22'de sunulan 3D grafik, Design-Expert yazılımı aracılığıyla adsorban dozajının metil oranj giderim performansına etkisini yansıtmaktadır. Şekil 4.23'te görüldüğü üzere, susam küspesi dozunun yükselmesi giderim oranını da artırmıştır.

Tablo 4.7 pH 9 ve 20 °C koşullarında adsorban miktarının q_t değerine etkisi

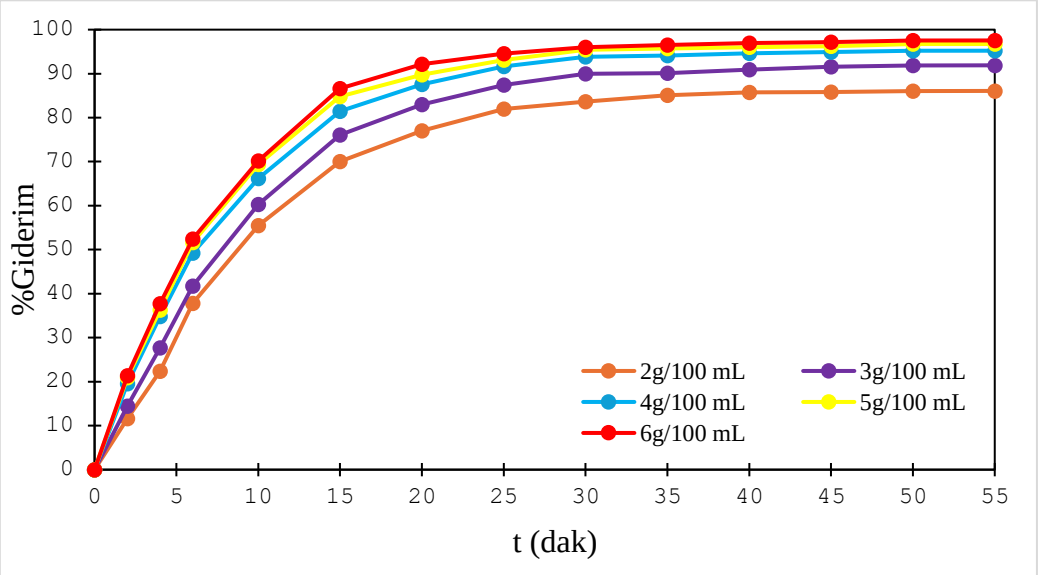
t (dakika)	**q_t (mg/g)**				
	2 (g/100 mL)	**3 (g/100 mL)**	**4 (g/100 mL)**	**5 (g/100 mL)**	**6 (g/100 mL)**
0	0	0	0	0	0
2	0.29	0.25	0.24	0.21	0.19
4	0.56	0.46	0.44	0.36	0.32
6	0.94	0.69	0.62	0.52	0.44
10	1.39	1.01	0.83	0.70	0.58
15	1.75	1.27	1.02	0.85	0.72
20	1.93	1.38	1.09	0.90	0.76
25	2.05	1.46	1.16	0.93	0.77
30	2.09	1.52	1.17	0.95	0.78
35	2.18	1.50	1.18	0.95	0.79
40	2.14	1.52	1.18	0.96	0.79
45	2.15	1.58	1.19	0.96	0.80
50	2.15	1.53	1.19	0.97	0.81
55	2.15	1.53	1.19	0.97	0.81

Tablo 4.8 pH 9 ve 20 °C koşullarında adsorban miktarının metil oranj yüzde giderimine etkisi

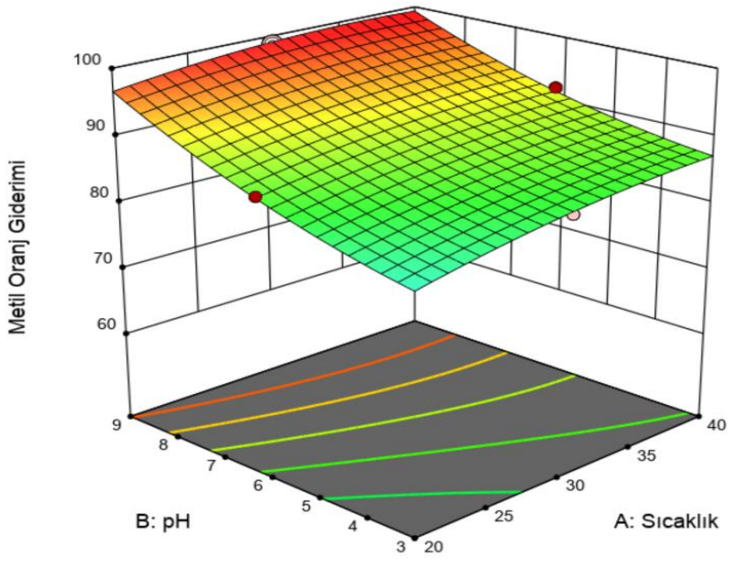
t (dakika)	Metil Oranj Giderimi (%)				
	2 (g/100 mL)	3 (g/100 mL)	4 (g/100 mL)	5 (g/100 mL)	6 (g/100 mL)
0	0	0	0	0	0
2	11.64	14.42	19.56	20.89	21.37
4	22.35	27.68	34.83	36.26	37.75
6	37.81	41.74	49.25	51.62	52.39
10	55.49	60.29	66.16	69.38	70.16
15	70.06	76.1	81.42	84.79	86.63
20	76.98	82.95	87.54	89.73	92.11
25	81.95	87.43	91.62	93.07	94.57
30	83.62	89.96	93.85	95.44	95.98
35	85.09	90.12	94.11	95.73	96.52
40	85.71	90.94	94.63	96.02	96.93
45	85.84	91.59	94.89	96.23	97.19
50	86.03	91.86	95.17	96.71	97.52
55	86.07	91.89	95.21	96.73	97.54



Şekil 4.20 pH 9 ve 20 °C koşullarında adsorban miktarının q_t değerine etkisi



Şekil 4.21 pH 9 ve 20 °C koşullarında adsorban miktarının metil oranj yüzde giderimine etkisi



Şekil 4.22 Adsorban miktarına bağlı metil oranj % giderim değerlerinin 3 boyutlu grafiği

4.3.2 Sıcaklığın Metil Oranj Giderimindeki Rolü

Metil oranj giderimine sıcaklığın etkisini değerlendirmek üzere, pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban konsantrasyonunda 20 °C ile 40 °C sıcaklık koşullarda 55 dakikalık adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Metil oranj miktarının sıcaklıkla ilişkisini ortaya koymak için ölçülen q_t verileri Tablo 4.9'da listelenmiş ve Şekil 4.23'te grafiksel biçimde gösterilmiştir.

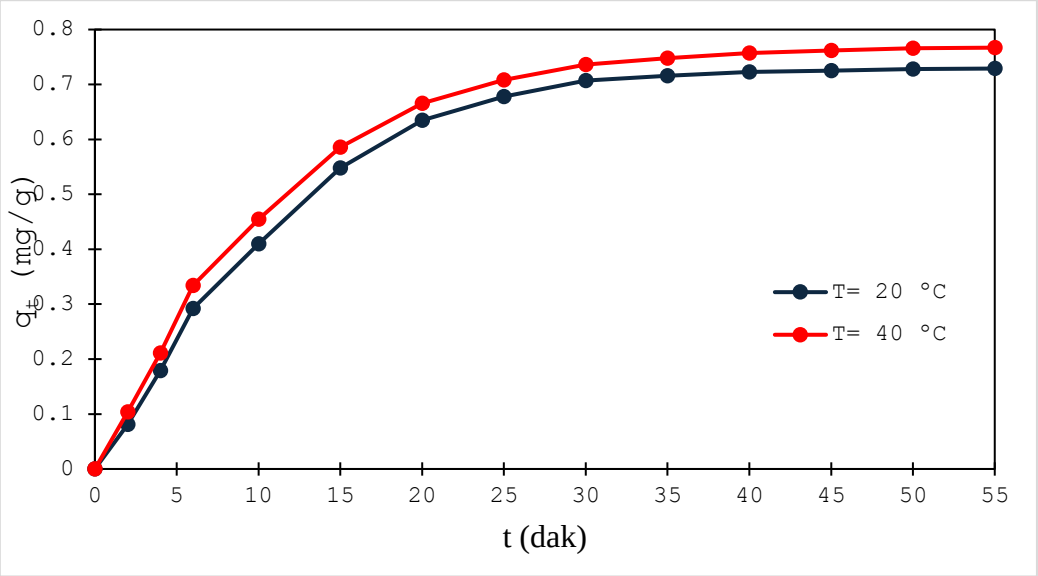
Tablo 4.10, pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban kullanılarak 20 °C ile 40 °C'de yürütülen deneylerde elde edilen metil oranj giderim yüzdelerini içermektedir; bu verilerin grafiği Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Adsorpsiyon deney verilerine göre, pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban dozajında metil oranj giderim yüzdesi 20 °C'de %87.43; 40 °C'de ise %92.03 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.25'te, Design-Expert programı ile oluşturulan 3 boyutlu grafikte metil oranj giderim yüzdesinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.25'ten de net bir şekilde görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça susam küspesinin giderim oranı yükselmektedir.

Tablo 4.9 pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında qt değerine sıcaklığın etkisi

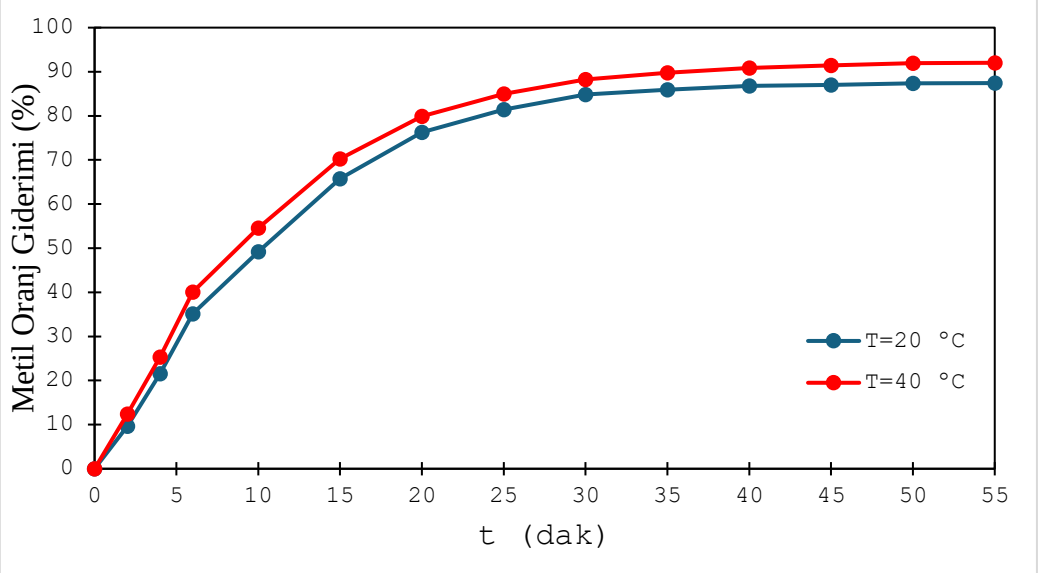
t (dakika)	**q_t (mg/g)**	
	20 ºC	**40 ºC**
0	0	0
2	0.081	0.104
4	0.179	0.211
6	0.292	0.334
10	0.41	0.455
15	0.548	0.586
20	0.635	0.666
25	0.678	0.708
30	0.707	0.736
35	0.716	0.748
40	0.723	0.757
45	0.725	0.762
50	0.728	0.766
55	0.729	0.767

Tablo 4.10 pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında metil oranj giderim yüzdesine sıcaklığın etkisi

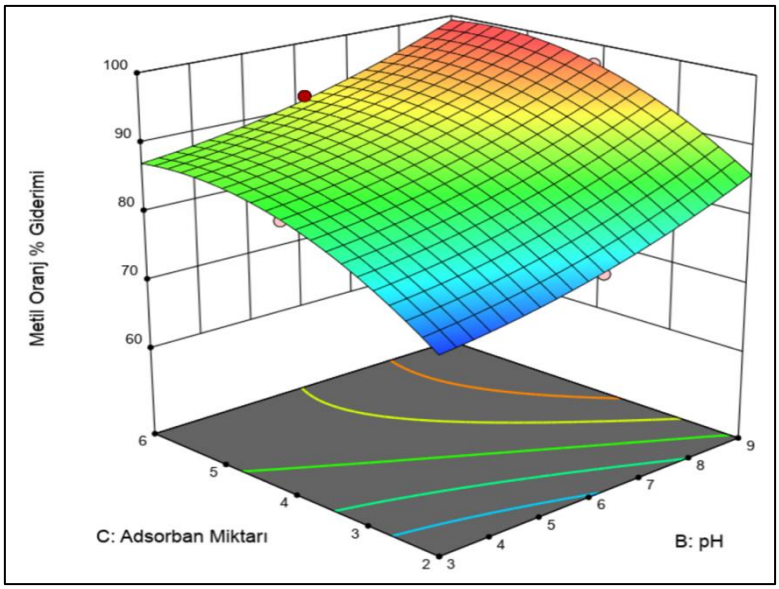
t (dakika)	**Metil Oranj Giderimi (%)**	
	20 ºC	**40 ºC**
0	0	0
2	9.67	12.44
4	21.52	25.36
6	35.09	40.09
10	49.2	54.55
15	65.77	70.27
20	76.24	79.93
25	81.39	84.99
30	84.87	88.28
35	85.9	89.75
40	86.81	90.86
45	86.98	91.45
50	87.36	91.98
55	87.43	92.03



Şekil 4.23 pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında qt değerine sıcaklığın etkisi



Şekil 4.24 pH 6 ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarnda metil oranj giderim yüzdesine sıcaklığın etkisi



Şekil 4.25 Sıcaklığa bağlı metil oranj % giderim değerlerinin 3 boyutlu grafiği

4.3.3 pH'ın Metil Oranj Giderimindeki Rolü

Sıcaklık değeri 30 °C ve adsorban miktarı 2 g/100 mL ile, pH değerleri 9 ve 3 olacak şekilde 55 dakikalık adsorpsiyon çalışmaları yürütülerek metil oranj giderimine pH'ın etkisi analiz edilmiştir. Metil oranj miktarının pH etkisini değerlendiren deneylerin q_t (her bir adsorban kütlesi başına tutulan metil oranj miktarı) verileri Tablo 4.11'de listelenmiş, Şekil 4.26'da ise grafik olarak gösterilmiştir.

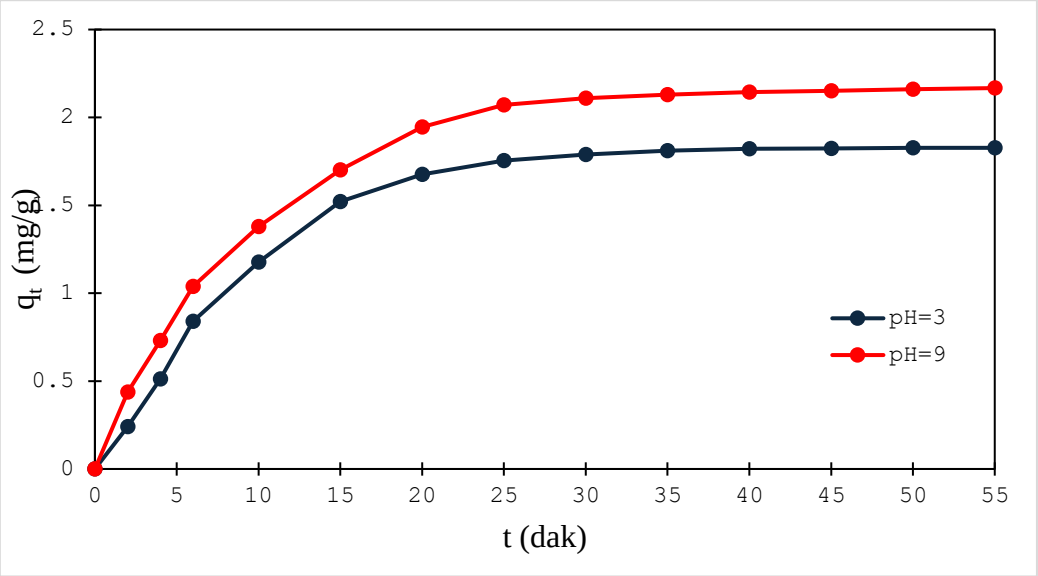
Sıcaklık değeri 30 °C ve adsorban miktarı 2 g/100 mL ile, pH değerleri 9 ve 3'te gerçekleştirilen çalışmaların metil oranj yüzde giderim sonuçları Tablo 4.12'de; bu verilerin grafik ile gösterimi ise Şekil 4.27'de yer almaktadır. Deney verilerine dayanarak, 30 °C sıcaklık ve 2 g/100 mL adsorban miktarı altında metil oranj giderim yüzdesi pH 3'te %73.09, pH 9'da ise %86.69 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.28'de, Design-Expert yazılımı ile oluşturulan üç boyutlu grafik, pH'ın metil oranj giderim yüzdesi üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 4.28'in verileri, metil oranj giderim oranının susam küspesi kullanılarak pH arttıkça yükseldiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.11 30 °C ve 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında q_t değerine pH'ın etkisi

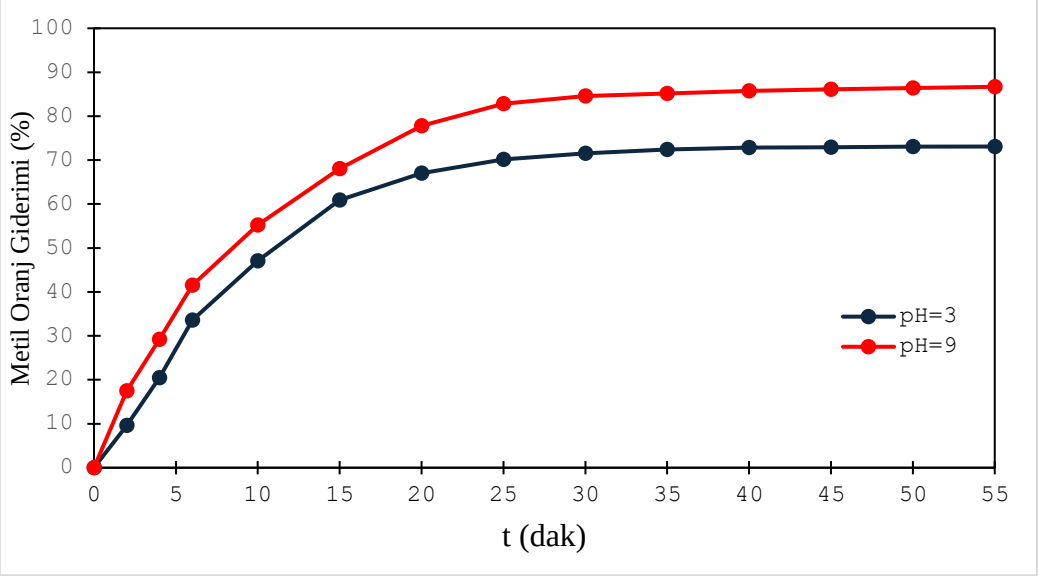
t (dakika)	**q_t (mg/g)**	
	pH 3	**pH 9**
0	0	0
2	0.241	0.437
4	0.512	0.73
6	0.84	1.039
10	1.177	1.38
15	1.522	1.702
20	1.676	1.946
25	1.754	2.072
30	1.789	2.11
35	1.81	2.13
40	1.821	2.144
45	1.823	2.152
50	1.827	2.161
55	1.827	2.167

Tablo 4.12 30 ºC ve 2 g/100 mL adssorban miktarı koşullarında metil oranj giderim yüzdesine pH'ın etkisi

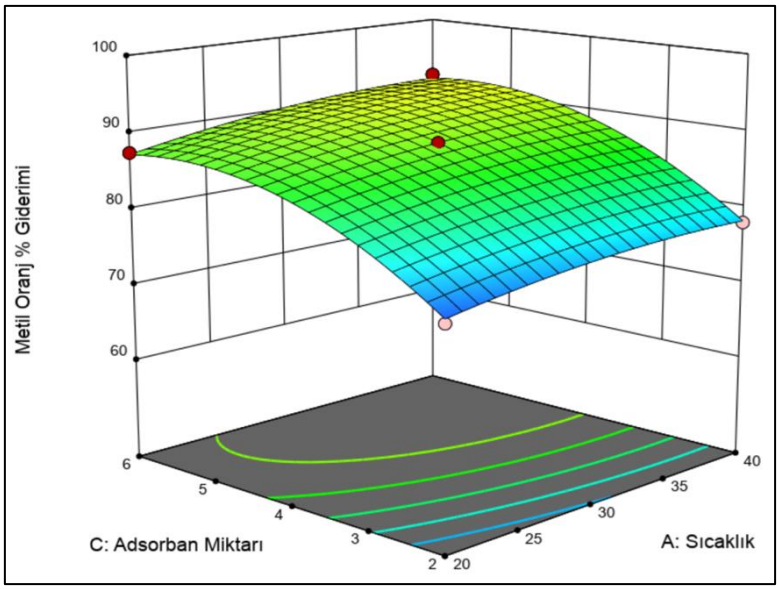
t (dakika)	Metil Oranj Giderimi (%)	
	pH 3	pH 9
0	0	0
2	9.64	17.48
4	20.47	29.19
6	33.59	41.56
10	47.06	55.19
15	60.87	68.08
20	67.03	77.82
25	70.16	82.87
30	71.55	84.61
35	72.41	85.19
40	72.84	85.76
45	72.91	86.09
50	73.06	86.42
55	73.09	86.69



Şekil 4.26 30 °C ve 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında q_t değerine pH'ın etkisi



Şekil 4.27 30 ºC ve 2 g/100 mL adssorban miktarı koşullarında metil oranj giderim yüzdesine pH'ın etkisi



Şekil 4.28 pH'a bağlı metil oranj % giderim değerlerinin 3 boyutlu grafiği

4.4 Adsorpsiyon Denge İzoterm Modellerinin İncelenmesi

Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, metil oranj giderimi için optimum koşulun 9 pH, 4 g/100 mL ve 20 °C sıcaklık olduğu açıkça belirlenmiştir. Bu doğrultuda, adsorpsiyon izoterm modelini test etmek üzere, optimum şartlar olan 20 °C ve pH 9'da; 2, 3, 4, 5 ve 6 g/100 mL adsorban miktarlarında yürütülmüştür. Bulunan deneysel sonuçlar; Temkin, Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri ile teste tabi tutulmuş, veriye en uygun model seçilmiştir.

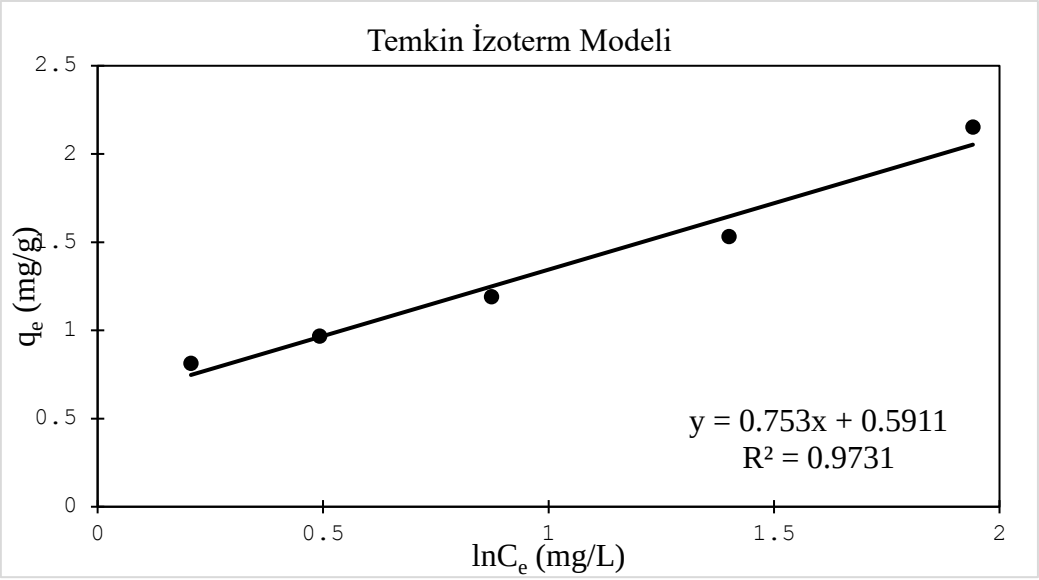
4.4.1 Temkin İzoterm Modeli

Tablo 4.13'teki ln Ce ile q_e değerleri arasındaki ilişkinin grafiksel sunumu (Şekil 4.29) üzerinden A_T ve B sabitleri hesaplanmıştır (Eşitlik 4.2). Yapılan istatistiksel analizlerde, regresyon katsayısı $R^2 = 0.973$ ve standart sapma $\sigma = 0.078$ olarak tespit edilmiştir. Tablo 4.14, Temkin adsorpsiyon izoterminden elde edilen sabit ve katsayı değerlerini içermektedir.

$$q_e = B * \ln A_T + B * \ln C_e \qquad (4.2)$$

Tablo 4.13 20 °C ve pH 9 koşullarında Temkin izoterm formülü için kullanılan veriler

$\mathbf{lnC_e}$ **(mg/L)**	$\mathbf{q_e}$ **(mg/g)**
0.207	0.813
0.492	0.968
0.873	1.190
1.400	1.532
1.941	2.152



Şekil 4.29 pH 9 ve 20 °C koşullarında Temkin izoterm model grafiği

Tablo 4.14 Temkin izoterm model denkleminden elde edilen katsayılar ve sabitler

Temkin İzoterm Model Denklemi	$\mathbf{A_t}$ **(L/mg)**	**B (L/mg)**	$\mathbf{R^2}$	**σ**
$q_e = 0.753 lnC_e + 0.5911$	2.1933	0.753	0.973	0.078

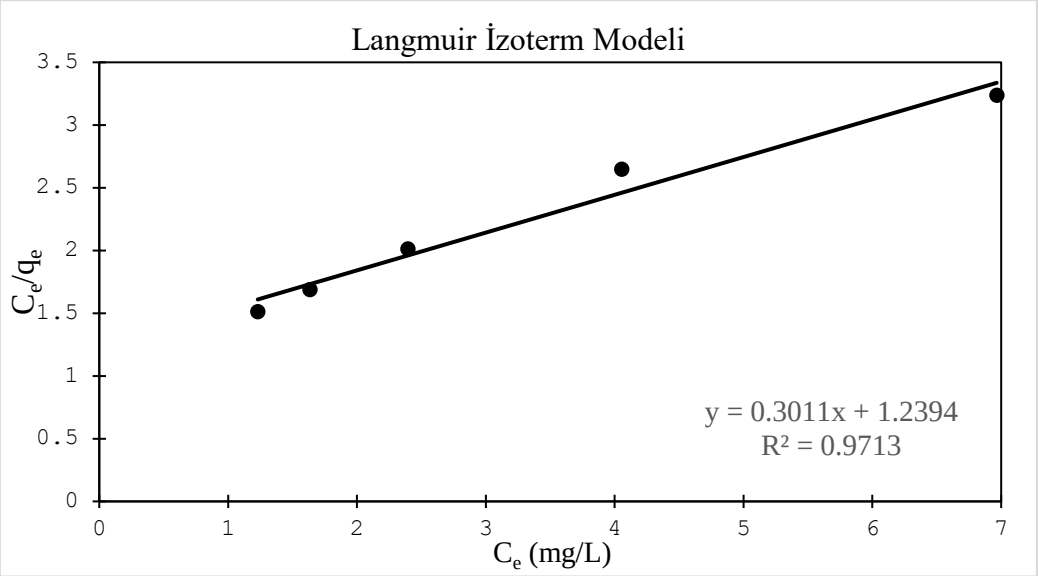
4.4.2 Langmuir İzoterm Modeli

Tablo 4.15'teki denge konsantrasyonu (C_e) ve C_e/q_e verileri temel alınarak çizilen grafik (Şekil 4.30) üzerinden q_m ve K_a parametreleri belirlenmiştir (Eşitlik 4.3). Yapılan hesaplama sonucunda istatistiksel analizler, R^2 değerini 0.9713 ve σ (standart sapma) değerini 0.108 olarak göstermiştir. Tablo 4.16, Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen sabit ve katsayı değerlerini içermektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L * q_m} \quad (4.3)$$

Tablo 4.15 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında Langmuir izoterm formülü için kullanılan veriler

C_e (mg/L)	**C_e/q_e**
1.23	1.51
1.64	1.69
2.39	2.01
4.05	2.65
6.96	3.24



Şekil 4.30 pH 9 ve 20 °C koşullarında Langmuir izoterm model grafiği

Tablo 4.16 Langmuir izoterm model denkleminden elde edilen katsayılar ve sabitler

Langmuir İzoterm Model Denklemi	**q_m (mg/g)**	**K_L (L/mg)**	**R^2**	**σ**
$C_e/q_e=0.3011C_e+1.2394$	3.322	0.243	0.9713	0.108

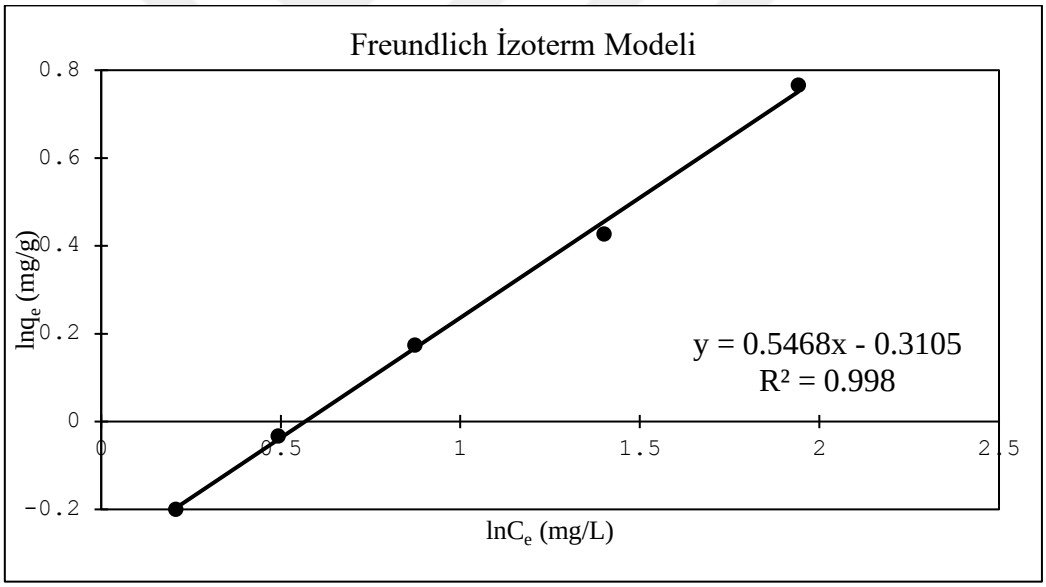
4.4.3 Freundlich İzoterm Modeli

Şekil 4.31'de sunulan grafikler, Tablo 4.17'de listelenen ln C_e–ln q_e değerleri yardımıyla K_F ve n sabitlerinin belirlenmesini sağlamıştır (Eşitlik 4.4). Yapılan hesaplama sonucunda istatistiksel analizler, R^2 değerini 0.998, σ (standart sapma) değerini 0.046 olarak göstermiştir. Tablo 4.18, Freundlich adsorpsiyon izoterminden elde edilen sabit ve katsayı değerlerini içermektedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} * \ln C_e \tag{4.4}$$

Tablo 4.17 pH 9 ve 20 °C koşullarında Freundlich izoterm formülü için kullanılan veriler

lnC_e (mg/L)	**lnq_e (mg/g)**
0.21	-0.20
0.49	-0.03
0.87	0.17
1.40	0.43
1.94	0.77



Şekil 4.31 pH 9 ve 20 °C koşullarında Freundlich izoterm model grafiği

Tablo 4.18 Freundlich izoterm model denkleminden elde edilen katsayılar ve sabitler

Freundlich İzoterm Model Denklemi	**n (mg/g)**	**K_F (L/mg)**	**R^2**	**σ**
$lnq_e = 0.5468lnC_e - 0.3105$	1.820	0.730	0.998	0.0158

4.5 Adsorpsiyon Kinetik Modellerinin İncelenmesi

pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında gerçekleştirilen deney kapsamında Elovich, yalancı birinci dereceden, partikül içi difüzyon ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri test edilmiştir. Elde edilen veri seti üzerinde yapılan karşılaştırmalı değerlendirme sonucunda, en iyi uyumu sağlayan kinetik model belirlenmiştir.

4.5.1 Elovich Kinetik Modeli

Tablo 4.19'daki ln t–q_t değerleri esas alınarak çizilen Şekil 4.32 grafiği üzerinden Elovich kinetik model sabitleri elde edilmiştir. Yapılan hesaplama sonucunda istatistiksel analizler, R^2 değerini 0.8716, σ (standart sapma) değerini 0.1374 olarak göstermiştir. Tablo 4.20 Elovich kinetik model ile bulunan sabit ve katsayı değerlerini içermektedir (Eşitlik 4.5).

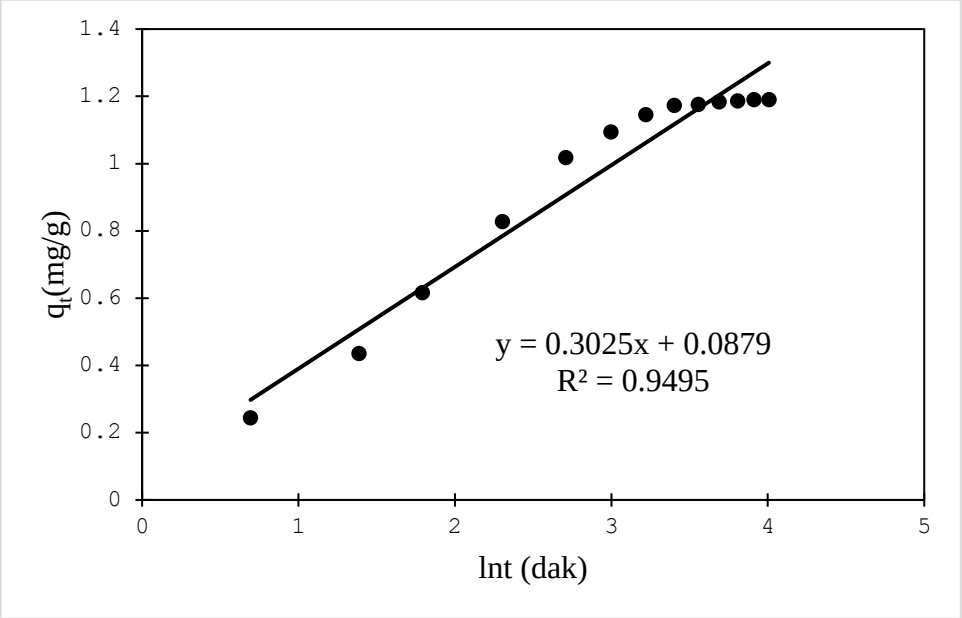
$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln t \tag{4.5}$$

Tablo 4.19 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında Elovich kinetik modeli için kullanılan veriler

t (dakika)	lnt (dakika)	q_t (mg/g)
2	0.693	0.244
4	1.386	0.435
6	1.792	0.616
10	2.303	0.827
15	2.708	1.018
20	2.996	1.094
25	3.219	1.145
30	3.401	1.173

Tablo 4.19 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında Elovich kinetik modeli için kullanılan veriler (devamı)

t (dakika)	lnt (dakika)	q_t (mg/g)
35	3.555	1.176
40	3.689	1.183
45	3.807	1.186
50	3.912	1.190
55	4.007	1.190



Şekil 4.32 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında Elovich kinetik model grafiği

Tablo 4.20 Elovich kinetik model ile bulunan katsayılar ve sabitler

Elovich Kinetik Model Denklemi	α	β	R^2	σ
q_t=0.3025*lnt+ 0.0879	1.339	3.307	0.949	0.071

4.5.2 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Şekil 4.33'te yer alan grafik, Tablo 4.21'deki t ile $\ln(q_e - q_t)$ verilerinden yararlanılarak birinci dereceden yalancı kinetik model sabitlerinin elde edilmesini sağlamıştır (Eşitlik 4.6). Yapılan hesaplama sonucunda istatistiksel analizler, R^2 değerini 0.9784, σ (standart sapma) değerini 0.351 olarak göstermiştir. Tablo 4.22, birinci dereceden yalancı kinetik model ile bulunan katsayı ve sabit değerlerini içermektedir.

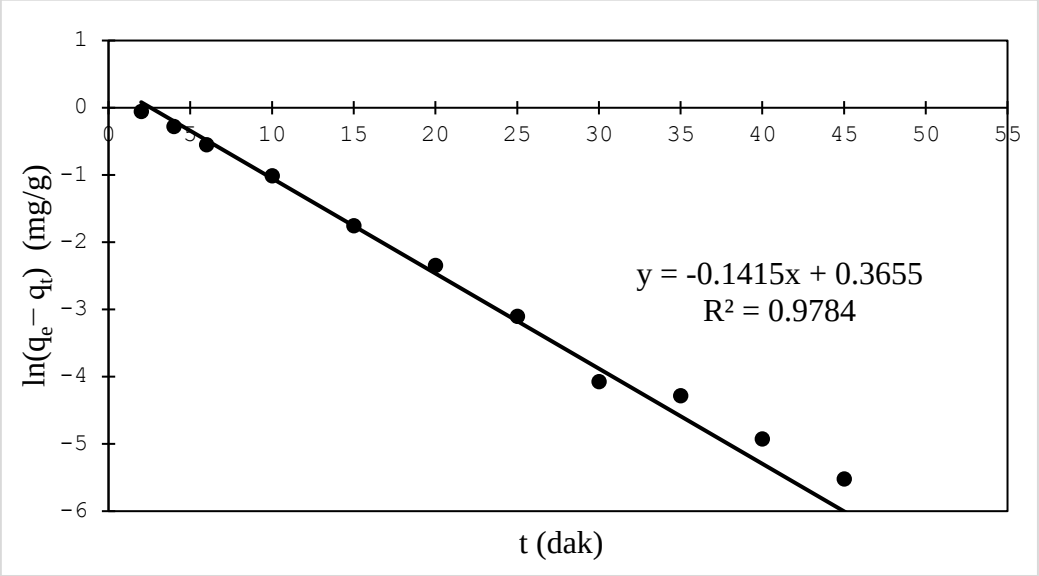
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.6)$$

Tablo 4.21 20 °C, pH 9 ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında birinci dereceden yalancı kinetik modeli için kullanılan veriler

t (dak)	$\ln(q_e - q_t)$
2	-0.056
4	-0.281
6	-0.554
10	-1.013
15	-1.758
20	-2.345
25	-3.104

Tablo 4.21 20 °C, pH 9 ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında birinci dereceden yalancı kinetik modeli için kullanılan veriler (devamı)

t (dak)	ln(qe− qt)
30	-4.075
35	-4.287
40	-4.927
45	-5.521
50	-7.601



Şekil 4.33 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL koşullarında birinci dereceden yalancı kinetik model grafiği

Tablo 4.22 Yalancı birinci kinetik model ile bulunan katsayılar ve sabitler

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model denklemi	q_e, deneysel (mg/g)	q_e, teorik (mg/g)	k_1 (dak^{-1})	R^2	σ
$\ln(q_e - q_t) = -0.1415t + 0.3655$	1.190	1.441	0.136	0.9784	0.351

4.5.3 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Şekil 4.34'te sunulan grafik, Tablo 4.23'te yer alan t ile t/q_t verileri kullanılarak yalancı ikinci dereceden kinetik model sabitlerinin hesaplanmasını sağlamıştır (Eşitlik 4.7). Yapılan hesaplama sonucunda istatistiksel analizler, R^2 değerini 0.993, σ (standart sapma) değerini 1.023 olarak göstermiştir. Tablo 4.24, yalancı birinci dereceden kinetik model ile bulunan katsayı ve sabit değerlerini içermektedir.

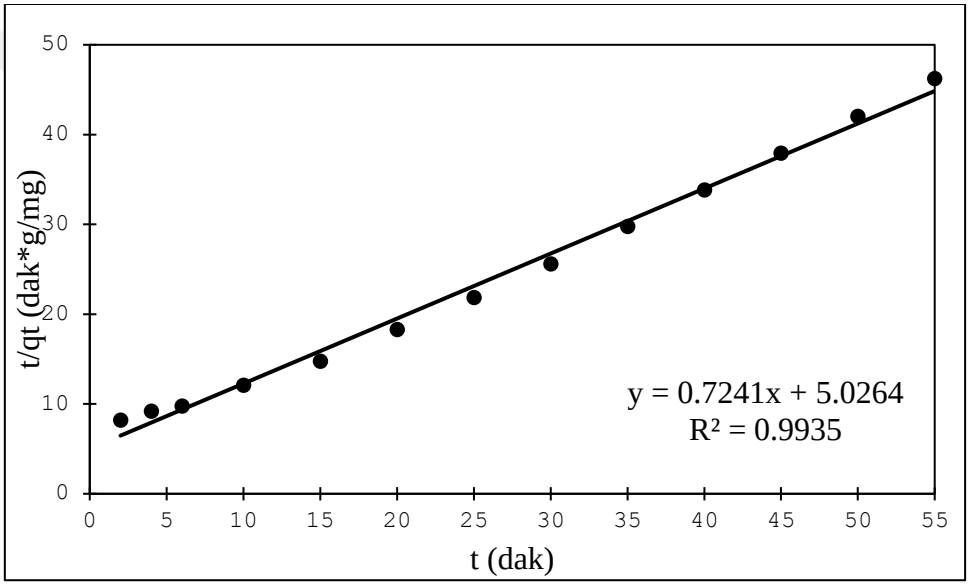
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \tag{4.7}$$

Tablo 4.23 pH 9, 20 °C, ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında ikinci dereceden yalancı kinetik model için kullanılan veriler

t (dakika)	q_t (mg/g)	t/q_t (dak*g/mg)
2	0.244	8.180
4	0.435	9.187
6	0.616	9.746
10	0.827	12.092
15	1.018	14.738
20	1.094	18.277
25	1.145	21.829
30	1.173	25.573
35	1.176	29.752
40	1.183	33.816

Tablo 4.23 pH 9, 20 °C, ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında ikinci dereceden yalancı kinetik model için kullanılan veriler (devamı)

t (dakika)	q_t (mg/g)	t/q_t (dak*g/mg)
45	1.186	37.939
50	1.190	42.030
55	1.190	46.214



Şekil 4.34 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında ikinci dereceden yalancı kinetik model grafiği

Tablo 4.24 İkinci dereceden yalancı kinetik model ile bulunan katsayılar ve sabitler

Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model denklemi	q_e, (mg/g)	k_2 (dak^{-1})	R^2	σ
$t/q_t = 0.7241t + 7.1734$	1.381	0.0287	0.9935	1.023

4.5.4 Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli

Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'daki grafikler, Tablo 4.25'te listelenen $t_{1/2}$ ile q_t verilerini kullanarak partikül içi difüzyon model sabitlerinin belirlenmesini sağlamıştır (Eşitlik 4.8). Adsorpsiyon sürecinin çok aşamalı bir mekanizmaya sahip olması nedeniyle, grafik iki ayrı doğrusal bölgeye ayrılmıştır. Bu ayrım, adsorpsiyonun farklı kinetik evrelerde ilerlediğini göstermektedir: ilk evre yüzey adsorpsiyonunu (film difüzyonu), ikinci evre ise partikül içi difüzyonu temsil etmektedir. Analiz bulguları, birinci bölgede regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.8894 ve standart sapma (σ) değeri 0.301; ikinci bölgede regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.9621 ve standart sapma değeri (σ) 0.031 olarak bulunmuştur. Tablo 4.26, partikül içi kinetik model ile bulunan katsayı ve sabit değerlerini içermektedir.

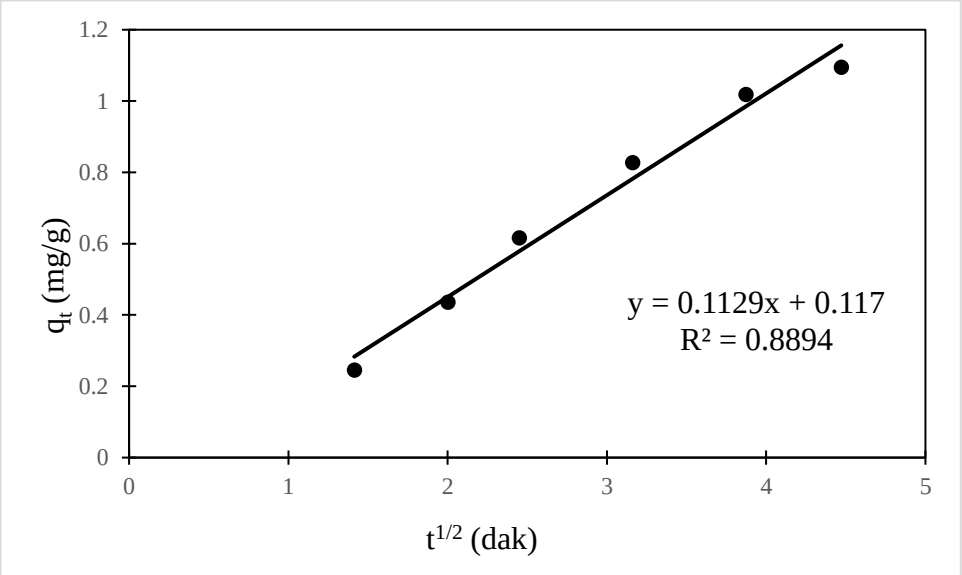
$$q_t = k_{id} * t^{\frac{1}{2}} + C_1 \tag{4.8}$$

Tablo 4.25 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında partikül içi difüzyon kinetik modeli için kullanılan veriler

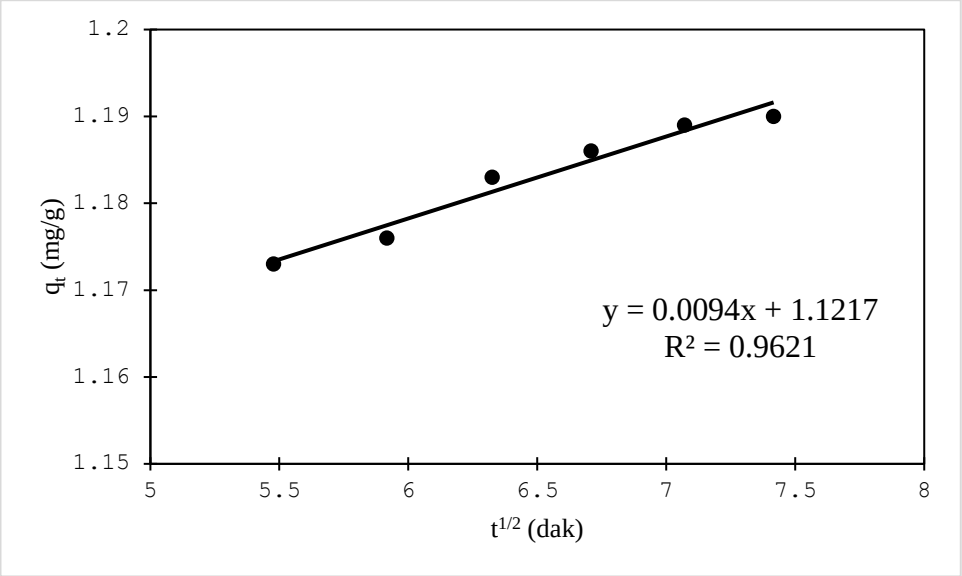
t (dakika)	**$t^{1/2}$ (dakika)**	**q_t (mg/g)**
2	1.414	0.245
4	2.001	0.435
6	2.449	0.616
10	3.162	0.827
15	3.872	1.018
20	4.472	1.094
25	5.002	1.145
30	5.477	1.173
35	5.916	1.176

Tablo 4.25 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında partikül içi difüzyon kinetik modeli için kullanılan veriler (devamı)

t (dakika)	**$t^{1/2}$ (dakika)**	**q_t (mg/g)**
40	6.325	1.183
45	6.708	1.186
50	7.071	1.189
55	7.416	1.190



Şekil 4.35 pH 9, 20 °C ve 4 g/100 mL koşullarında partikül içi difüzyon kinetik model grafiği



Şekil 4.36 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait ikinci grafik (pH 9, 20 ºC ve 4 g/100 mL adsorban miktarı)

Tablo 4.26 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait bulunan sabitler ve katsayılar

Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model Denklemi	**K_{id} (mg/g*dak^2)**	**C_i (mg/g)**	**R^2**	**σ**
$q_t = 0.1129t^{1/2} + 0.117$	0.1229	0.117	0.8894	0.301
$q_t = 0.0094t^{1/2} + 0.1217$	0.0094	1.1217	0.9621	0.031

5
SONUÇ

Sanayi kaynaklı atık suların özellikle boyar maddeler içermesi, sucul ekosistemlerde toksik, karsinojenik ve estetik sorunlara yol açarak ciddi çevresel tehditler oluşturmaktadır. Bu bağlamda, düşük maliyetli, etkili ve çevre dostu arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi, sürdürülebilir atıksu yönetimi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu araştırmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak tercih edilen bir azo boyarmadde olan metil oranjın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla, tarımsal bir yan ürün olan susam küspesi, doğal bir adsorban olarak değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon verimliliğini etkileyen başlıca üç parametre; sıcaklık (20 °C, 30 °C, 40 °C), pH (3, 6, 9) ve susam küspesi miktarı (2, 4, 6 g/100 mL) incelenmiş olup deneysel planlama Box–Behnken tasarım yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler, Design-Expert yazılımı aracılığıyla Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) kapsamında analiz edilmiştir.

Elde edilen başlıca bulgular aşağıda özetlenmiştirr:

- Parametrik etki sıralaması açısından, pH ve adsorban miktarı en etkili değişkenler olarak belirlenmiş; sıcaklığın ise istatistiksel olarak anlamlı ancak görece daha sınırlı bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle pH 9 koşulunda ve yüksek dozaj seviyelerinde (6 g/100 mL), giderim performansının anlamlı biçimde arttığı saptanmıştır.
- ANOVA analizi sonuçları, kurulan ikinci dereceden (quadratic) modelin deneysel verilerle yüksek derecede uyumlu olduğunu göstermiştir (R^2 =

0.9983). Modelin geçerliliği, F değeri = 452.51 ve $p < 0.0001$ ile istatistiksel olarak da teyit edilmiştir.

- Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek metil oranj giderimi %98.68 olarak pH 9, 30 °C ve 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında elde edilmiştir.
- Elde edilen deneysel veriler; hammadde ve enerji verimliliği açısından değerlendirildiğinde %95.21 giderimin elde edildiği; pH 9, 20 °C sıcaklık ve 4 g/100 mL adsorban miktarı koşulları optimum koşullar olarak seçilmiştir. Optimum koşulların bu değerler olarak seçilmesinde, daha düşük sıcaklık ve daha az adsorban miktarı ile yüksek verim elde edilmesi etkili olmuştur. Böylece hem enerji tüketiminin hem de adsorban maliyetinin azaltılması sağlanmış, aynı zamanda sistemin endüstriyel uygulanabilirliği artırılmıştır. Bu nedenle izoterm ve kinetik modellemeler, %95.21 giderim veriminin elde edildiği optimum koşullar dikkate alınarak yürütülmüştür.
- İzoterm modellemesi sonucunda, deney verileri ile en yüksek uyumu gösteren modelin Freundlich olduğu tespit edilmiştir ($R^2 = 0.998$, $\sigma = 0.0158$). Bu durum, adsorpsiyon sürecinin heterojen yüzeylerde ve çok katmanlı olarak gerçekleştiğine işaret etmektedir. Langmuir modeli de oldukça yüksek bir korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.9713$) ile tek tabakalı ve homojen yüzey adsorpsiyonuna dair önemli ipuçları sunmuştur.
- Kinetik model değerlendirmesi kapsamında en yüksek uyum, yalancı ikinci dereceden kinetik model ile elde edilmiştir ($R^2 = 0.9935$, $\sigma = 1.023$). Bu bulgu, adsorpsiyon mekanizmasında kimyasal etkileşimlerin baskın olduğunu göstermektedir. Ayrıca, partikül içi difüzyon modelinin iki doğrusal bölge içermesi, adsorpsiyonun başlangıçta film difüzyonu ile başladığını, ardından partikül içi difüzyon ile devam ettiğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, hiçbir kimyasal veya fiziksel ön işleme tabi tutulmadan adsorpsiyon işlemine tabi tutulan susam küspesi, metil oranjın sulu çözelti içerisinden uzaklaştırılmasında yüksek verimlilik sergileyerek hem ekonomik hem de çevre dostu bir adsorban olduğunu kanıtlamıştır. Elde edilen bulgular, susam küspesinin endüstriyel atıksuların arıtımında yeniden kullanım potansiyeline güçlü biçimde

işaret etmektedir. Bu çalışma, atık biyokütlelerin çevresel sorunlara çözüm olarak yeniden değerlendirilmesinde önemli bir örnek teşkil etmektedir.

Bundan sonraki çalışmalar için;

- Yüzey karakterizasyonu için FTIR, BET ve SEM analizlerinin yapılması,
- Gerçek tekstil atıksuyu örnekleri ile deneylerin tekrarlanması,
- Yapay zeka tabanlı optimizasyon teknikleri ile süreç verimliliğinin artırılması

önerilmektedir.

KAYNAKÇA

Abdel-Ghani, N. T., El-Chaghaby, G. A., & Helal, F. S. (2019). Rice husk as an effective bioadsorbent for removal of methyl orange from aqueous solution. *Water Science and Technology, 79*(9), 1685–1694.

Ahmaruzzaman, M. (2010). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. Advances in Colloid and Interface Science, 166(1–2), 36–59.

Ahmouda, K., Boudiaf, M., & Benhaoua, B. (2022). A novel study on the preferential attachment of chromophore and auxochrome groups in azo dye adsorption on greenly synthesized magnetite nanoparticles. Nanoscale Advances, 4(15), 3250–3271.

Ali, I., Asim, M., & Khan, T. A. (2015). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. Journal of Environmental Management, 113, 170–183.

Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2017). Kinetic and isotherm studies of adsorption of dye from aqueous solution using activated carbon derived from date palm fibers. Applied Water Science, 7(4), 1569–1578.

Alyasi, H., Mackey, H., & McKay, G. (2023). Adsorption of Methyl Orange from Water Using Chitosan Bead like Materials. Molecules, 28(18), 6561.

Andriambahiny, R. N. A., Das, J., Roy, B., Lodh, B., & Pal, B. (2025). A review on the recent advancement of acid modified bio adsorbents for the removal of methyl orange dye from wastewater treatment. Discover Chemistry, 2, Article 92.

Antalya Ticaret Borsası. (2022). Susam Sektörel Analiz Toplantısı Raporu. Antalya Ticaret Borsası. (Türkiye'de susam üretiminin 2022 verilerine dayanan tarımsal istatistik raporu).

Barka, N., Bouslikhane, M., Elhalil, A., & Hafidi, A. (2019). Biosorption of dyes and heavy metals from aqueous solutions by low-cost adsorbents: a review. Environmental Chemistry Letters, 17(1), 243–261.

Bechtold, T., & Mussak, R. (2009). Handbook of Natural Colorants. Wiley.

Benli, H. (2024). Bio-mordants: a review. Environmental Science and Pollution Research, 31, 20714–20771.

Box, G. E. P., & Behnken, D. W. (1960). Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics, 2*(4), 455–475.

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

Dawood, S., & Sen, T. K. (2018). Adsorption kinetics and equilibrium of methyl orange dye onto raw and modified coconut coir. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(3), 3133–3142.

Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. Journal of Hazardous Materials, 167(1–3), 1–9.

Doğan, M., Alkan, M., & Şahin, Ö. (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Desalination, 249(3), 1278–1289.

El-Bery, H. M., & El-Shafey, E. I. (2020). Adsorption kinetics and isotherms of methylene blue on activated carbon from sugarcane bagasse. Desalination and Water Treatment, 176, 128–138.

Erdal, S., Karakaya, Y., & Kıranşan, M. (2023). Effective adsorption of methyl orange dye by pistachio nutshell derived biochar modified with titanium dioxide. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 20, 100768.

EPA. (2012). Guidelines for Water Reuse. United States Environmental Protection Agency.

FAO. (2017). Wastewater: From Waste to Resource. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156(1), 2–10.

Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (2012). Chemistry of the Elements (2nd ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann.

Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management, 90(8), 2313–2342.

Gupta, V. K., Ali, I., & Saini, V. K. (2015). Application of industrial solid wastes as adsorbents for wastewater treatment: A review. Industrial & Engineering Chemistry Research, 54(8), 1977–1993.

Hameed, B. H. (2009). Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. Journal of Hazardous Materials, 162(2–3), 939–944.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34(5), 451–465.

Kanan, M., & Mansour, S. (2024). Trends in effective removal of emerging contaminants from wastewater. Journal of Environmental Chemistry, 45, 123–145.

Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(4), 4676–4697.

Khan, A., Nayarisseri, A., & Singh, S. K. (2025). Characterization and optimization of azo dyes degrading microbes isolated from textile effluent. Scientific Reports, 15, 11241.

Khan, T. A., & Singh, V. V. (2019). Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution by orange peel: Equilibrium and kinetic studies. Environmental Engineering Research, 24(1), 100–110.

Kumar, A., & Jena, S. (2022). Adsorption of methyl orange onto activated carbon derived from coconut shell. Environmental Technology & Innovation, 26, 102299.

Kumar, A. B., Vhatkar, S. S., Mathew, H. T., Singh, P., & Oraon, R. (2025). A critical review on the challenges and techno-economic assessment of dye removal technologies from wastewater. Environmental Engineering Review.

Kumar, K. V., Ramamurthi, V., & Sivanesan, S. (2010). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto activated carbon. Chemical Engineering Journal, 172(2–3), 615–622.

Kushwaha, R., Kesarwani, P., & Kushwaha, A. (2025). A comprehensive review on reactive dye and its chemical components. Industrial Engineering Journal, 54(1), 1–20.

Langer, G. A., & McKenna, C. M. (2019). Chromophores and their electronic transitions: A review. Chemical Reviews, 119(2), 842–889.

Lidsen. (2024). A review of various treatment methods for the removal of dyes from wastewater. RPM Journal, 4(4), 028.

Lin, J., Ye, W., Xie, M., Seo, D. H., Luo, J., Wan, Y., & Van der Bruggen, B. (2023). Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. Nature Reviews Earth & Environment, 4(11), 785–803.

Liu, Y., Chen, J., Duan, D., Zhang, Z., Liu, C., Cai, W., & Zhao, Z. (2024). Environmental impacts and biological technologies toward sustainable treatment of textile dyeing wastewater: A review. Sustainability, 16(24), 10867.

Manniche, L. (1995). Sacred luxuries: Fragrance, aromatics, and cosmetics in ancient Egypt. Cornell University Press.

Metcalf & Eddy, Inc. (2014). Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery (5th ed.). McGraw-Hill Education.

Mohanty, S. S., & Kumar, A. (2025). Microbial decolorization of anthraquinone dyes: Batch and continuous treatment systems – a mini review. Frontiers in Environmental Engineering, 4, 1553712.

Montgomery, D. C. (2017). Design and Analysis of Experiments (9th ed.). Wiley.

Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2016). Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments (4th ed.). Wiley.

Nagda, G. R., & Ghole, V. S. (2009). Removal of dye from wastewater by adsorption: A review. International Journal of Environmental Research, 3(3), 533–542.

Ohifueme Alegbe, E., & Uthman, T. O. (2023). A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. International Journal of Life Sciences Research, 7(2), 396–406.

Patel, R., & Singh, A. (2025). Innovative approaches to sustainable wastewater treatment. RSC Advances.

Periyasamy, S., et al. (2024). Solvent assisted salt free reactive dyeing of cotton fabric.

PubChem. (2025). Methyl orange (CID 23673835). Retrieved June 2025.

Ramamurthy, K., Priya, P. S., Murugan, R., & Arockiaraj, J. (2024). Hues of risk: Investigating genotoxicity and environmental impacts of azo textile dyes. Environmental Science and Pollution Research, 31(23), 33190–33211.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77(3), 247–255.

Sadeghy, S., Pormazar, S. M., Ghaneian, M. T., Ehrampoush, M. H., & Dalvand, A. (2024). Modeling and optimization of direct dyes removal from aqueous solutions using activated carbon produced from sesame shell waste. Scientific Reports, 14, Article 24867.

Sahu, J. N., Agarwal, S., & Meikap, B. C. (2020). Removal of methyl orange using peanut shell activated carbon. Desalination and Water Treatment, 196, 165–175.

Schmidt, H., Müller, P., & Wagner, T. (2021). Statistics of the early synthetic dye industry. npj Heritage Science, 5, 93.

Science History Institute. (2024). William Henry Perkin and the birth of the synthetic dye industry. Science History Institute website.

Shahid, M., Noreen, S., & Kanwal, S. (2013). Classification, characterization and applications of dyes: A review. Environmental Science and Pollution Research, 20(11), 8046–8059.

Sharma, P., Singh, A., & Yadav, S. (2021). Removal of methyl orange dye using banana peel derived biochar. Journal of Molecular Liquids, 335, 116232.

Shriner, R. L., Hermann, C. K. F., Morrill, T. C., Curtin, D. Y., & Fuson, R. C. (2004). The Systematic Identification of Organic Compounds (8th ed.).

Singh, A., Gupta, R., & Verma, S. (2024). Development and application of reactive dyes in textile industry: A review. Dyes and Pigments, 220, 111378.

Sundaram, M. M., & Lalitha, R. (2016). Removal of methyl orange dye using sugarcane bagasse-based activated carbon. Environmental Progress & Sustainable Energy, 35(4), 1169–1177.

Tchobanoglous, G., Stensel, H. D., & Tsuchihashi, R. (2014). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse (5th ed.). McGraw-Hill Education.

Turner, R. D., & Foster, J. M. (2020). Dye hard: The race to revolutionise the colour red – Turkey red in Europe and the Levant. Journal of Cultural Heritage Studies, 12(2), 89–105.

Turro, N. J., Ramamurthy, V., & Scaiano, J. C. (2010). Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules.University Science Books.

UNEP. (2020). Wastewater Management: A UN-Water Analytical Brief. United Nations Environment Programme.

UNESCO (WWAP). (2021). The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing Water. UNESCO Publishing.

Venkatesan, J., Kim, S. K., & Shim, M. S. (2015). Toxicological effects of azo dyes on living organisms: A review. Environmental Toxicology and Pharmacology, 39(1), 168–175.

Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. Biotechnology Advances, 26(3), 266–291.

Wu, D., Zhu, J., Zheng, Y., & Fu, L. (2024). Electrochemical sensing strategies for synthetic orange dyes. Molecules, 29(21), 5026.

WWAP. (2023). United Nations World Water Assessment Programme.

Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review. International Journal of Environmental Science and Technology, 16, 1193–1226.

Yilmaz, P., & Gündüz, D. (2021). Utilization of low-cost bio-waste adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions and optimization of process variables by response surface methodology approach. Desalination and Water Treatment, 224, 367–388.

Zollinger, H. (2003). Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments (3rd ed.). Wiley-VCH.

A
METİL ORANJ GİDERİM YÜZDESİNİN ZAMANLA DEĞİŞİMİ

Tablo A.1 pH 3, 30 °C, 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 1.deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	11.01
4	23.45
6	36.19
10	51.28
15	63.75
20	72.97
25	78.62
30	82.55
35	83.14
40	83.89
45	84.37
50	84.83
55	84.92

Tablo A.2 pH 6, 20 °C, 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 2. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	9.67
4	21.52
6	35.09
10	49.2
15	65.77
20	76.24
25	81.39
30	84.87
35	85.9
40	86.81
45	86.98
50	87.36
55	87.43

Tablo A.3 pH 6, 30 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 3. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	10.91
4	26.34
6	38.6
10	53.02
15	67.55
20	76.27
25	81.48
30	85.1
35	86.78
40	87.96
45	88.15
50	88.41
55	88.62

Tablo A.4 pH 6, 20 °C, 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 4. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	9.28
4	21.16
6	32.64
10	45.49
15	58.06
20	64.09
25	68.42
30	71.27
35	72.84
40	73.76
45	74.02
50	74.5
55	74.53

Tablo A.5 pH 6, 30 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 5. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	10.93
4	26.32
6	38.8
10	53.03
15	67.57
20	76.26
25	81.49
30	85.09
35	86.81
40	87.93
45	88.17
50	88.38
55	88.61

Tablo A.6 pH 9, 30 °C, 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 6. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	17.48
4	29.19
6	41.56
10	55.19
15	68.08
20	77.82
25	82.87
30	84.61
35	85.19
40	85.76
45	86.09
50	86.42
55	86.69

Tablo A.7 pH 9, 20 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 7. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	19.56
4	34.83
6	49.25
10	66.16
15	81.42
20	88.74
25	91.62
30	93.85
35	94.11
40	94.63
45	94.89
50	95.17
55	95.21

Tablo A.8 pH 6, 30 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 8. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	10.94
4	26.35
6	38.3
10	53.05
15	67.57
20	76.26
25	81.50
30	85.12
35	86.77
40	87.93
45	88.16
50	88.48
55	88.63

Tablo A.9 pH 3, 30 °C, 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 9. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	9.64
4	20.47
6	33.59
10	47.06
15	60.87
20	67.03
25	70.16
30	71.55
35	72.41
40	72.84
45	72.91
50	73.06
55	73.09

Tablo A.10 pH 6, 30 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 10. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	10.90
4	26.33
6	38.7
10	53.01
15	67.56
20	76.28
25	81.49
30	85.11
35	86.77
40	87.98
45	88.14
50	88.43
55	88.62

Tablo A.11 pH 6, 40 °C, 2 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 11. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	10.54
4	22.87
6	35.93
10	47.09
15	60.81
20	67.99
25	72.85
30	75.17
35	76.33
40	77.27
45	77.62
50	78.01
55	78.04

Tablo A.12 pH 3, 20 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 12. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	12.82
4	25.94
6	36.81
10	48.78
15	62.26
20	71.65
25	75.82
30	78.19
35	79.04
40	79.28
45	80.01
50	80.13
55	80.15

Tablo A.13 pH 3, 40 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 13. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	16.35
4	28.56
6	38.74
10	51.21
15	65.64
20	74.27
25	80.05
30	83.29
35	84.12
40	84.56
45	84.93
50	85.01
55	85.02

Tablo A.14 pH 6, 30 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 14. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	10.93
4	26.43
6	38.71
10	53
15	67.57
20	76.25
25	81.46
30	85.11
35	86.76
40	87.93
45	88.17
50	88.39
55	88.61

Tablo A.15 pH 9, 30 °C, 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 15. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	19.93
4	38.16
6	51.82
10	68.25
15	81.09
20	88.91
25	93.06
30	95.51
35	96.83
40	97.87
45	98.05
50	98.59
55	98.68

Tablo A.16 pH 6, 40 °C, 6 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 16. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	12.44
4	25.36
6	40.09
10	54.55
15	70.27
20	79.93
25	84.99
30	88.28
35	89.75
40	90.86
45	91.45
50	91.98
55	92.02

Tablo A.17 pH 9, 40 °C, 4 g/100 mL adsorban miktarı koşullarında 17. deney için metil oranj giderim yüzdeleri

t (dakika)	Metil Oranj Giderim Yüzdesi
0	0
2	17.18
4	33.86
6	49.24
10	63.6
15	78.79
20	86.66
25	92.75
30	95.86
35	96.14
40	96.55
45	96.87
50	97.01
55	97.03

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Sayar I., Ozbek B., (2025). “Removal Of Methyl Orange Dye Using Sesame Seed Cake: Optimization of the Adsorption Process with Isotherm and Kinetic Modeling”, GRAD SYMPOSIUM’25- Sustainable Solutons in Engineering, Istanbul, Türkiye, 15 May 2025, s.1