T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METİLEN MAVİSİ BOYASININ SULU ÇÖZELTİLERDEN SUSAM KÜSPESİ KULLANILARAK ADSORPSİYONU VE YANIT YÜZEY METODU İLE OPTİMİZASYONU

Davut GÜNDÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Temmuz, 2019

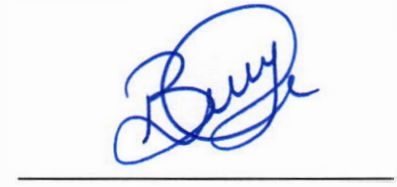
T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METİLEN MAVİSİ BOYASININ SULU ÇÖZELTİLERDEN SUSAM KÜSPESİ KULLANILARAK ADSORPSİYONU VE YANIT YÜZEY METODU İLE OPTİMİZASYONU

Davut GÜNDÜZ tarafından hazırlanan tez çalışması çalışması 10/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Belma ÖZBEK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri
Prof. Dr. Belma ÖZBEK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Dilek KAZAN, Üye
Marmara Üniversitesi



Doç. Dr. Elçin YILMAZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi



Danışmanım Prof. Dr. Belma ÖZBEK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan **"Metilen Mavisi Boyasının Sulu Çözeltilerden Susam Küspesi Kullanılarak Adsorbsiyonu ve Yanıt Yüzey Metodu ile Optimizasyonu"** başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Davut GÜNDÜZ

İmza

Çok kıymetli ailem ve biricik eşime…

Manevi destekleriniz olmasa bu tez bitmezdi.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca fikirleriyle bana yol gösteren, yardımlarını benden esirgemeyen, sıcak ve sevecen tavırlarıyla desteğini her zaman hissettiğim tez danışmanım Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Belma ÖZBEK'e teşekkürlerimi sunuyorum. Akademik bilgisi ve tecrübesini benimle paylaşarak, tez çalışmam sırasında bana her konuda yardımcı olan Arş. Gör. Pelin YILMAZ'a ve Arş. Gör. Sinem ŞİMŞEK KEKEVİ'ye ayrıca teşekkürlerimi iletiyorum. Eğitim öğretim hayatım boyunca bana maddi manevi her türlü desteği sunan, her zaman yanımda olan kıymetli aileme ve tez sürecinde anlayışı ve yardımları için biricik eşim Yüksek Kimya Mühendisi Hülya GÜNDÜZ'e en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunuyorum.

Davut GÜNDÜZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xv
ABSTRACT xvii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 2
2 PİGMENTLER VE BOYARMADDELER 3
2.1 Pigmentler ve Boyarmaddeler 3
2.2 Boya Üretiminin Tarihçesi 3
2.3 Boyaların Renklendirme Mekanizması 4
2.4 Boyaların Sınıflandırılması 4
2.4.1 Boyaların Kaynağına Göre Sınıflandırılması 5
2.4.2 Boyaların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması 6
2.4.3 Boyaların Nükleer Yapılarına Göre Sınıflandırılması 7
2.4.4 Boyaların Endüstriyel Kullanımına Göre Sınıflandırılması 7
2.5 Boyaların Adlandırılması 17
2.5.1 Resmi Olmayan Adlandırmalar 17
2.5.2 Renk İndeks İsimleri ve Numaraları 18
2.6 Boyaların Zehirleyici Etkisi 18
2.7 Metilen Mavisi 19
3 ATIK SULAR VE ATIK SU ARITMA 20
3.1 Atık Suların Tekrar Kullanımının Önemi 20
3.2 Atık Su Arıtma Evreleri 20
3.2.1 Bir Atık Su Arıtma Tesisindeki Tipik İşlemler 20
3.2.2 Ön ve Birincil Arıtma 20
3.2.3 İkincil Arıtma 21
3.2.4 Üçüncül Arıtma 21
3.2.5 Dezenfeksiyon 21
3.3 Boya Giderme Metodları 22
3.3.1 Kimyasal Arıtma Metodu 22
3.3.2 Biyolojik Arıtma Metodu 22
3.3.3 Fiziksel Arıtma Metodu 23
4 ADSORPSİYON 25
4.1 Adsorpsiyonun Tanımı 25
4.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 27
4.2.1 pH'ın Etkisi 27
4.2.2 Boya Konsantrasyonunun Etkisi 27
4.2.3 Sıcaklığın Etkisi 27
4.2.4 Adsorban Dozajının Etkisi 28
4.3 Sulu Çözeltiden Boya Giderilmesinde Kullanılan Adsorbanlar 28
4.3.1 Aktif Karbon 28
4.3.2 Düşük Maliyetli Adsorbanlar 29

4.4 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri 31
4.4.1 Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Modeli 32
4.4.2 Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Modeli 34
4.4.3 Temkin Adsorpsiyon İzoterm Modeli 35
4.5 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri 36
4.5.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model 36
4.5.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 36
4.5.3 Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli 37
4.5.4 Elovich Kinetik Modeli 37
4.6 Adsorpsiyon Termodinamiği 38
5 DENEYSEL TASARIM 39
5.1 Yanıt Yüzey Metodolojisi 39
5.2 Box-Behnken Tasarım Metodu 40
5.3 ANOVA Analizi 41
5.4 Üç Boyutlu Yanıt Yüzey Grafikleri 41
6 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 43
7 MATERYAL VE METODLAR 49
7.1 Kimyasallar 49
7.1.1 Metilen Mavisi 49
7.1.2 Susam Küspesi 50
7.2 Cihazlar 50
7.2.1 Orbital Çalkalayıcı 50
7.2.2 Manyetik Karıştırıcı 51
7.2.3 Etüv 52
7.2.4 Hassas Terazi 52
7.2.5 Mikro-Santrifüj Cihazı 53
7.2.6 UV Spektrofotometre 53
7.2.7 pH Metre 54
7.3 Adsorpsiyon Deney Prosedürü 55
7.3.1 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması 55
7.4 Hesaplamalar 57
7.5 Box-Behnken Tasarım Metodu 58
7.6 İstatistiksel Analiz ve Model Validasyonu 58
7.7 Değişkenlerin Etki Analizi 58
8 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 59
8.1 Deneysel Tasarım 59
8.2 Model Doğrulama 71
8.3 Metilen Mavisi Giderimine Proses Değişkenlerinin Etkisinin İncelenmesi 76
8.3.1 Sıcaklık Etkisi 76
8.3.2 pH Etkisi 79
8.3.3 Adsorban Dozajının Etkisi 82
8.4 Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları 86
8.4.1 Langmuir İzoterm Modeli 86
8.4.2 Freundlich İzoterm Modeli 87
8.4.3 Temkin İzoterm Modeli 89
8.5 Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları 90
8.5.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model 90
8.5.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 92
8.5.3 Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli 93
8.5.4 Elovich Kinetik Modeli 95

9 SONUÇ ve ÖNERİLER 97
KAYNAKÇA 100
A ZAMANA KARŞILIK ELDE EDİLEN METİLEN MAVİSİ YÜZDE GİDERİM DEĞERLERİ 110
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 119

SİMGE LİSTESİ

A, B	Temkin sabitleri
C_e	Denge konsantrasyonu
C_t	t anındaki çözelti konsantrasyonu
C_o	Başlangıç konsantrasyonu
E_a	Aktivasyon enerjisi
$Fe(II)Ca(OH)_2$	Demir II kalsiyum hidroksit
g	Gram
H_2O	Su
H_2O_2 + Fe(II)	Fenton reaktifi
K	Faktör sayısı
K_a	Langmuir izoterm sabiti
K_d	Adsorbent sabiti
K_f	Adsorbent kapasitesi
Kg	Kilogram
K_{id}	Partikül içi difüzyon kinetik model hız sabiti
k_1	Yalancı birinci dereceden kinetik model hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden kinetik model hız sabiti
L	Litre
M	Molarite
m^2	Metrekare
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
NaOCI	Sodyum hipoklorit
OH	Hidroksit
O_2	Oksijen
P	Basınç
pH	Asitlik yada bazlık ölçüsü
ppm	Milyonda bir
q_e	Dengede katı birim ağırlığı başına adsorbe edilen miktarı (mg/g)
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
r	Doğrusal regresyon katsayısı
rpm	Dakikadaki devir hızı
R	İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
R^2	Doğrusal regresyon katsayısı
R_L	Regresyon katsayısının uygunluk değeri
T	Sıcaklık
t	Süre
Xi	Eylem değişkeni
V	Hacim
y	Sistemin yanıt yüzey değeri
α, β	Elovich sabitleri
β	Adsorpsiyon enerjisi aktivasyon katsayısı

β_0	Model sabiti
β_1, β_2, β_3	Doğrusal katsayıları
β_{11}, β_{22}, β_{33}	Kuadratik katsayıları
>C=N	Ftalosiyanin
>C=N	Tiyazol
^0C	Santigrat derece
^0F	Fahrenheit derece
ΔG^0	Serbest enerji değişimi
ΔH^0	Entalpi değişimi
ΔS^0	Entropi değişimi
µm	Mikrometre
Π-Π	Dipol dipol
$-NO_2$	Nitro fonksiyonel grup
-N=O	Nitroso fonksiyonel grup
-NR3+	Katyonik fonksiyonel gruplar
=NR+2	Katyonik fonksiyonel gruplar
ε	Rastgele hata
σ	Standart sapma

KISALTMA LİSTESİ

AC	Aktif karbon
AD	Adsorban dozajı
ANOVA	Varyans analizi
ASTM	Amerika test ve materyal topluluğu
BOD	Biyolojik oksijen ihtiyacı
C.I.	Renk indeksi
COD	Kimyasal oksijen ihtiyacı
EU	Avrupa birliği
MM	Metilen mavisi
UV	Ultraviyole
3D	Üç boyut

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bir asit boya örneği, asit mavi 80 yapısı [44] 11
Şekil 2.2 Mordant boya siyah molekülleri [36] 11
Şekil 2.3 Tipik bir direkt boya [36] 12
Şekil 2.4 Tipik bir VAT boya [36] 13
Şekil 2.5 Tipik bir bazik boya [36] 13
Şekil 2.6 Fiber reaktif boyanın genel yapısı [36] 14
Şekil 2.7 Dispers boya sınıfı olan azo boyalarına bir örnek [36] 15
Şekil 2.8 Metilen mavisinin moleküler yapısı [56] 19
Şekil 4.1 Temel adsorpsiyon işlemi [79] 26
Şekil 4.2 Langmuir-1 izoterm grafiği [112] 33
Şekil 4.3 Langmuir-2 izoterm grafiği [112] 33
Şekil 4.4 Freundlich izoterm grafiği [114] 35
Şekil 5.1 Box-Behnken tasarım grafiği [130] 42
Şekil 7.1 Susam Küspesi 50
Şekil 7.2 IKA KS 3000i marka orbital çalkalayıcı 51
Şekil 7.3 DAIHAN Scientific Wisd marka manyetik karıştırıcı 51
Şekil 7.4 Memmert marka etüv 52
Şekil 7.5 RADWAG AS marka hassas terazi 52
Şekil 7.6 HETTICH 120 marka mikro santrifüj cihazı 53
Şekil 7.7 SHIMADZU UV-1800 marka spektrofotometre 53
Şekil 7.8 Hanna HI 2211 marka pH/ORP ölçer 54
Şekil 7.9 Metilen mavisi boyarmaddesine ait kalibrasyon eğrisi verileri 57
Şekil 8.1 Deney No 1'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 ºC, pH = 3, AD = 3 g/100 mL) 61
Şekil 8.2 Deney No 2'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 20 ºC, pH = 6, AD = 3 g/100 mL) 61
Şekil 8.3 Deney No 3'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 ºC, pH = 6, AD = 2 g/100 mL) 62
Şekil 8.4 Deney No 4'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 20 ºC, pH = 6, AD = 1 g/100 mL) 62
Şekil 8.5 Deney No 5'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 ºC, pH = 6, AD = 2 g/100 mL) 63
Şekil 8.6 Deney No 6'a ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 ºC, pH = 9, AD = 1 g/100 mL) 63
Şekil 8.7 Deney No 7'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 20 ºC, pH = 9, AD = 2 g/100 mL) 64
Şekil 8.8 Deney No 8'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 ºC, pH = 6, AD = 2 g/100 mL) 64
Şekil 8.9 Deney No 9'a ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 ºC, pH = 3, AD = 1 g/100 mL) 65
Şekil 8.10 Deney No 10'a ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 ºC, pH = 6, AD = 2 g/100 mL) 65
Şekil 8.11 Deney No 11'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 40 ºC, pH = 6, AD = 1 g/100 mL) 66
Şekil 8.12 Deney No 12'ye ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 20 ºC, pH = 3, AD = 2 g/100 mL) 66

Şekil 8.13 Deney No 13'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 40 °C, pH = 3, AD = 2 g/100 mL) 67
Şekil 8.14 Deney No 14'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 °C, pH = 6, AD = 2 g/100 mL) 67
Şekil 8.15 Deney No 15'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 °C, pH = 9, AD = 3 g/100 mL) 68
Şekil 8.16 Deney No 16'ya ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 40 °C, pH = 6, AD = 3 g/100 mL) 68
Şekil 8.17 Deney No 17'ye ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 40 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL) 69
Şekil 8.18 Elde edilen ve öngörülen metilen mavisi yüzde giderim değerlerine ait karşılaştırma grafiği 74
Şekil 8.19 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine proses değişkenlerinin etkisini gösteren kübik grafik 75
Şekil 8.20 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 9, AD = 2 g/100 mL) 77
Şekil 8.21 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 9, AD = 2 g/100 mL) 78
Şekil 8.22 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisini gösteren 3D grafiği 79
Şekil 8.23 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine pH'ın etkisi (T = 20 °C, AD = 2 g/100 mL) 80
Şekil 8.24 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine pH'ın etkisi (T = 20 °C, AD = 2 g/100 mL) 81
Şekil 8.25 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine pH'ın etkisini gösteren 3D grafiği 82
Şekil 8.26 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine adsorban dozajının etkisi (T = 20 °C, pH = 9) 84
Şekil 8.27 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine adsoban dozajının etkisi (T = 20 °C, pH = 9) 85
Şekil 8.28 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine adsoban dozajının etkisini gösteren 3D grafiği 85
Şekil 8.29 Langmuir izoterm model denklemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9) 87
Şekil 8.30 Freundlich izoterm model denklemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9) 88
Şekil 8.31 Temkin izoterm model denklemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9) 89
Şekil 8.32 Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL) 91
Şekil 8.33 Yalancı ikinci dereceden kinetik model denlemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL) 93
Şekil 8.34 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL) 94
Şekil 8.35 Elovich kinetik model denklemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL) 96

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Sentetik tekstil boyarmaddeler ve uygulamaları [36] 6
Tablo 2.2 Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması [36] 8
Tablo 2.3 Boyaların genel sınıflandırmaları ve uygulama alanları [36] 9
Tablo 3.1 Adsorpsiyon ile boya giderme metodlarının avantajları ve dezavantajları 24
Tablo 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki karşılaştırma [81] 26
Tablo 6.1 Metilen mavisi boyarmaddesinin giderimi üzerine literatürde yeralan adsorpsiyon çalışmaları 47
Tablo 6.2 Metilen mavisi boyarmaddesinin giderimi üzerine literatürde yeralan adsorpsiyon çalışmaları (devamı) 48
Tablo 7.1 Metilen mavisinin teknik özellikleri [56] 49
Tablo 7.2 Metilen mavisi boyarmaddesine ait kalibrasyon eğrisi verileri 56
Tablo 8.1 Seçilen parametreler ve seviyeleri 60
Tablo 8.2 Üç boyutlu tasarım matrisi Box-Behnken tasarım koşulları 60
Tablo 8.3 Üç seviyeli tasarım matrisi Box-Behnken tasarım doğrulama koşulları ve yanıtları 70
Tablo 8.4 Quadratik model varyans analizi (ANOVA) 72
Tablo 8.5 Karelerin sıralı model toplamı 73
Tablo 8.6 Yanıt yüzeyinde ikinci dereceden modeller için varyans analizi 74
Tablo 8.7 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 9, AD = 2 g/100 mL) 77
Tablo 8.8 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 9,AD = 2 g/100 mL) 78
Tablo 8.9 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine pH'ın etkisi (T = 20 ^oC, AD = 2 g/100 mL) 80
Tablo 8.10 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine pH'ın etkisi (T = 20 ^oC, AD = 2 g/100 mL) 81
Tablo 8.11 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine adsorban dozajının etkisi (T = 20 ^oC, pH = 9) 83
Tablo 8.12 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine adsorban dozajının etkisi (T = 20 ^oC, pH = 9) 84
Tablo 8.13 Langmuir izoterm model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 ^oC, pH = 9) 86
Tablo 8.14 Langmuir izoterm model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar 87
Tablo 8.15 Freundlich izoterm model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 ^oC, pH = 9) 88
Tablo 8.16 Freundlich izoterm model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar 88
Tablo 8.17 Temkin izoterm model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 ^oC, pH = 9) 89
Tablo 8.18 Temkin izoterm model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar . 90
Tablo 8.19 Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 ^oC, pH = 9, AD = 2 g/100 mL) 91
Tablo 8.20 Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar 92

Tablo 8.21 Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 ºC, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)..... 92
Tablo 8.22 Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar..... 93
Tablo 8.23 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 ºC, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)..... 94
Tablo 8.24 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar..... 95
Tablo 8.25 Elovich kinetik model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 ºC, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)..... 95
Tablo 8.26 Elovich kinetik model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar .. 96

ÖZET

Metilen Mavisi Boyasının Sulu Çözeltilerden Susam Küspesi Kullanılarak Adsorpsiyonu ve Yanıt Yüzey Metodu ile Optimizasyonu

Davut GÜNDÜZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Metilen mavisi, kolay uygulanabilirliği ve dayanıklılığı nedeni ile pamuk, odun ve ipeğin renklendirilmesinde kullanılan katyonik boyalardan biridir. Farklı sanayi dallarında kullanılan ve zararları olan metilen mavisi boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için membran, flokülasyon, elektrokimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon işlemi, metilen mavisinin giderilmesinde etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi için; verimli, düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban kullanımı kritik bir öneme sahiptir.

Bu çalışmada, metilen mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorban olarak; çevre dostu, düşük maliyetli ve tarımsal bir atık olan susam küspesi seçilmiştir. Susam küspesinin adsorpsiyon kabiliyeti, farklı sıcaklık (T), farklı pH ve farklı adsorban dozajı (AD) değerlerinde incelenmiştir. Design Expert programı kullanılarak, susam küspesinin boya giderimi deneylerinden elde edilen veriler Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile optimize edilmiştir.

Sulu çözeltilerdeki başlangıç metilen mavisi boya konsantrasyonu 200 ppm değerinde sabit tutularak, farklı sıcaklık, pH ve adsorban dozajı değerlerinde 25 dakika süresince adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, optimum proses parametreleri; 20 °C sıcaklık, pH 9 ve 2 g/100 mL adsorban dozajı olarak belirlenmiştir. Optimum proses şartlarında elde edilen metilen mavisi giderimi %92.26 ve birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_e) ise 9.23 mg/g olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiş olup deneysel veriler ile en uyumlu izoterm modelinin Freundlich modeli olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, adsorpsiyon kinetik çalışmaları için; Yalancı birinci dereceden kinetik model, Yalancı ikinci dereceden kinetik model, Partikül içi

difüzyon kinetik modeli ve Elovich kinetik modeli incelenmiş olup deneysel veriler ile en uyumlu kinetik modelin Yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; elde edilen bulgular, metilen mavisi boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılan susam küspesinin oldukça kısa sürede yüksek giderim performasına sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Metilen mavisi, susam küspesi, boya giderimi, adsorpsiyon, proses şartları, optimizasyon, yanıt yüzey metodu, adsorpsiyon izoterm modeli, adsorpsiyon kinetic modeli

ABSTRACT

Adsorption of Methylene Blue Dye on Sesame Seed Cake from Aqueous Solutions and Optimization by Response Surface Methodology

Davut GÜNDÜZ

Department of Chemical Engineering

Master Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Methylene blue is one of the cationic dyes used in the coloring of cotton, wood and silk due to its easy application and durability. Methylene blue dye which is used in various industries needs to be removed by applying various methods such as membrane, flocculation, electrochemical oxidation and adsorption due its toxic effects which causing the environmental pollution. Among the mentioned methods which applied for removing methylene blue dye, the adsorption process is an effective method. For the adsorption process; it is critical issue that to use an adsorbent which is efficient, low-cost, environmentally friendly and etc.

In this present study, for removing process of methylene blue dye from aqueous solutions, sesame seed cake was chosen as the adsorbent due to its desirable properties such as environmentally friendly, low cost, agricultural waste and etc. Adsorption capacity of sesame seed cake was investigated in various process values such as temperature (T), pH and adsorbent dosage (AD). The data obtained from the dye removal experiments by using sesame seed cake was evaluated by using Design Expert program and optimized with respect to Response Surface Methodology (RSM).

The initial methylene blue dye concentration in aqueous solutions was kept constant at 200 ppm and adsorption experiments were carried out for 25 minutes at various temperature, pH and adsorbent dosage values. As a result of the experiments, the optimum process parameters were obtained as 20 °C of temperature, pH 9 and 2 g/100 mL of adsorbent dosage. The methylene blue removal rate obtained at optimum process conditions was 92.26% and the amount of methylene blue adsorbed in g adsorbent (q_e) was found as 9.23 mg/g.

For the adsorption isotherm studies, Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were investigated and it was determined that the most suitable isotherm model was found as the Freundlich isotherm model. However, for the adsorption kinetic studies; Pseudo

first-order kinetic model, Pseudo second-order kinetic model, Intra-particle diffusion kinetic model and Elovich kinetic model were investigated and it was determined that the most suitable kinetic model with the experimental data was found as Pseudo second-order kinetic model.

As a conclusion, the findings obtained from the present study indicated that the sesame seed cake used as an adsorbent for removing process of methylene blue dye from aqueous solutions had a high removal performance in a really short time.

Keywords: Methylene blue, sesame seed cake, dye removal, adsorption, process conditions, optimization, response surface methodology, adsorption isotherm model, adsorption kinetic model

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Su, dünyadaki tüm canlılar için en önemli bileşiktir. Su, yalnızca insan tüketimi ile sınırlı olmayıp; tarım, sanayi faaliyetleri, hayvancılık, turizm gibi pek çok alanda yoğun kullanıma sahiptir. Sınırlı su kaynakları ve artan kentleşme, suyu korumak için daha ileri bir teknoloji gerektirmektedir. Organik ve yüksek seviyelerde inorganik madde içeren atık sular çevreye deşarj edildiğinde çeşitli çevre ve sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle, çevreye salınan atık sulardan zararlı bileşenlerin giderilmesi büyük önem kazanmaktadır [1-3].

Hızlı sanayileşme ve kentleşme nedeniyle boyalar, pigmentler, aromatik moleküler ve benzeri çok sayıda kimyasal maddeler; tekstil, baskı, eczacılık, yiyecek, oyuncak, kağıt, plastik ve kozmetik gibi pek çok sektörde geniş kullanım alanı bulmuştur. Tekstil endüstrisi proseslerinde; boyalar, asitler, alkaliler, nişastalar ve yüzey aktif maddeler gibi çeşitli kimyasalların kullanıldığı bir sektördür.

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların çoğu monoazo, diazo ve triazo boyalarıdır; kimyasal stabilitelerinden dolayı ekoloji üzerinde olumsuz etkileri söz konusudur. Sentetik boyalar tekstil endüstrisinin çoğunda yaygın olarak kullanılır. Dünya üzerinde 10.000'den fazla farklı türde boya üretilmekte ve kullanılmaktadır [4-7].

Metilen mavisi, moleküler ağırlığı 373.9 g/mol olan ve ağırlıklı olarak pamuk, ipek ve tahta için en yaygın kullanılan aromatik bir boyarmaddedir. İlk olarak, Caro tarafından 1876'da anilin türevi bir boya olarak hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında katı, kokusuz ve bordo renklidir. Suda çözündüğünde mavi bir çözelti elde edilir [8].

Sulu çözeltilerden metilen mavisinin uzaklaştırılmasında kullanılan başlıca yöntemler arasında oksidasyon, koagülasyon, filtrasyon, ozonlama, membran filtrasyonu, hidrojen peroksit, ters ozmoz gibi işlemler yer almaktadır. Bu işlemler; yüksek maliyet, çamur gibi dezavantajlar ve uygulama zorlukları nedeniyle cazibesini yitirmektedir.

Adsorpsiyon işlemi, maddeleri sıvı çözeltilerden gidermek için pratikte yaygın olarak kullanılan bir işlemdir. Boya moleküllerini absorbe etmek ve daha sonra bunları

uzaklaştırmak için çok çeşitli adsorban materyaller kullanımıştır. Toksik kirleticilerin giderilmesi için en uygun seçeneklerden biri biyoadsorbanların kullanılmasıdır. Biyoadsorban kullanmanın en önemli avantajları, yüksek verimlilikte toksik kirleticileri giderirken en az kimyasal veya biyolojik atık üretimidir.

Son yıllarda boyaları gidermek için, muz kabuğu, pirinç kabuğu, portakal kabuğu, yumurta kabuğu, talaş, susam küspesi, bentonit, silika ve turba gibi adsorbanlar üzerine pek çok çalışma yapılmıştır [9-13]. Bu çalışmada susam küspesi kullanılmıştır. Susam, hem bütün olarak hem de öğütülmüş tohum olarak unlu mamüller ve yağ sektöründe yaygın bir şekilde kullanılan, kökeni Afrika'ya dayanan bir gıdadır. Susam küspesi lignin, hemi-selüloz, selüloz ve bazı proteinlerden oluşan karmaşık bir malzeme olması kirletici maddeler için etkili bir adsorban olma potansiyeline sahip olmasını sağlamaktadır [14]. Türkiye'de 2018 yılında 259.858 dekar alanda 17.437 ton susam üretilmiştir [15].

Bu çalışmada, adsorban olarak susam küspesi kullanılarak sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderimi üzerine sıcaklık, pH ve adsorban dozajının etkilerini incelenmiş ve elde edilen verilere göre en uygun adsorpsiyon izoterm modeli ve adsopsiyon kinetik modeli tespit edilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, metilen mavisi boyasının susam küspesi adsorbanı ile sulu çözeltilerden giderilmesi işlemine, sıcaklık, pH ve adsorban dozajının etkisi incelenerek en uygun adsorpsiyon izoterm modeli ve adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, adsorpsiyon yöntemi kullanılarak susam küspesi ile tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerden biri olan metilen mavisi boyasının uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerine sıcaklık (20 °C, 30 °C ve 40 °C), pH (3, 6 ve 9), adsorban dozajının (1 g/100 mL, 2 g/100 mL ve 3 g/100 mL) etkilerini incelemek için 17 adet deneysel çalışma yapılmıştır. Deneylerden elde edilen bulgulara göre, adsorpsiyon işlemi üzerine en etkili parametrelerin pH ve adsorban dozajı olduğu tespit edilmiştir. Tarımsal bir atık olan susam küspesinin metilen mavisi boyarmaddesinin adsorsiyon ile gideriminde etkili bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

2
PİGMENTLER VE BOYARMADDELER

2.1 Pigmentler ve Boyarmaddeler

Boya, uygulandığı substratla bağ kuran renklendirici bir maddedir. Organik bileşenlerin baskın olduğu boyalar; çözülür, kaynaşır veya diğer maddeler ile reaksiyona girmektedir. Boya uygulaması genellikle sulu bir çözelti içinde mümkündür ve boyanın lif üzerindeki haslığını arttırmak için bir renk sabitleştirici gereklidir [16-17]. Boya molekülleri yapılarında renk vermeyi sağlayan kromoforik gruplar ve boyama kabiliyeti sağlayan asidik ya da bazik oksokromlar içerir. Bu özelliklerinden dolayı boya molekülleri, lifler veya diğer materyallerle kalıcı olarak bağlanabilmektedir [18-20].

Boyalar; tekstil, deri, kâğıt, boya ve vernik endüstrilerinde geleneksel kullanımlarının yanı sıra mikroelektronik, tıbbi teşhis ve bilgi kayıt teknikleri gibi pek çok alanda vazgeçilemez kimyasallar olup yoğun bir şekilde geliştirilmeye devam edilmektedir. Boyama ve boya kullanımı en eski insan becerilerine dayanmaktadır. Başlangıçta bitki ve minerallerden elde edilen doğal maddeler boyama amaçlı kullanılmakta idi. Endüstriyel uygulamalarda imalat kumaşlarının üretimindeki hızlı ilerleme; renklendirme malzemeleri için artan talebi beraberinde getirmiştir. Kimya teknolojisinin, kimya mühendisliğinin ve organik kimyanın gelişiminin temel nedeni; boya ve öncülerin üretimde çok fazla kullanılır olmasıdır. Boyalar, günümüzde kimyasal ürün gruplarının önemli bir parçasıdır ve önemi her alanda her geçen gün artmaktadır [21-22].

2.2 Boya Üretiminin Tarihçesi

İlk boyalar, Türkiye kırmızısı (kökboyasından üretilen) ve indigo mavisidir. 1856'da William Henry Perkin tarafından Anilin morunun kimyasal sentezinin başarılması ile boya üretiminde bir atılım olmuştur. Anilin mor benzen sentezi için nitrobenzen nitranlandırılmıştır ve daha sonra okside edilerek aniline indirilmiştir. Bu çalışma, sentetik boyaların endüstriyel üretiminin temeli olarak kabul edilebilmektedir. Bir diğer keşif de; hammadde olarak anilinle bağlantılı bir dizi triarilmetan boyalarının sentezidir [23-24]. 1862'de Chrysanilin (bir akridin boyası) Nicholson tarafından sentezlenmiştir.

1870'de, diazotizasyon işlemi ile azo boyaların (Bismarck kahverengisi) üretimi gerçekleştirilmiştir. Aynı dönemde, Grabe ve Liebermann tarafından bir tür alizarin türevi boya sentezlemiştir.

1880 yılında Adolf Baeyer Nobel ödülü'nü aldığı indigo boyasını sentezlemiştir. 1889'da mordant boyaları pazarda yerini almış ve 1893'te nispeten pahalı olmayan kükürt boyaları üretilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. 19. ve 20. yüzyılların sonunda, imalat ve satış boyaları, çoğunlukla Almanya, İsviçre, İngiltere, ABD ve Fransa'da gelişen önemli ekonomik faaliyetlerdir. Daha sonraki yıllarda boya endüstrisinin adımlarına büyük katkıda bulunan çok sayıda kimyasal şirket kurulmuştur. Bu durumla birlikte yeni boyaların keşfedilmesinde kimyagerler arasında büyük bir rekabet başlamıştır. 19. yüzyılın ikinci yarısında ve 20. yüzyılın ilk yarısında, bu yarışma bazı yeni boyaların oluşmasına neden olmuştur. Ftalit sentezinde ilk safsızlıklardan arındırılmış olarak üretilen ftalosiyanin boyaları bu türde bir icat olmuştur. Ayrıca, elyafla kimyasal bir bağ oluşturabilen reaktif boya üretimini, boya teknolojilerinin geliştirilmesinde çığır açan olayları beraberinde getirmiştir [25-30].

2.3 Boyaların Renklendirme Mekanizması

Boyalar temel olarak kromoforlardan oluşan iyonlaştırıcı ve aromatik bileşiklerdir. Yapıları, aril halkalarından oluşur. Bu yapı, elektromanyetik radyasyonun emilimini, elektron bulutlarının enerjisine bağlı olarak dalga boylarında değişiklik göstermektedir. Kromoforlar, boyalara radyasyonu absorbe etme özelliği verir. Kromoforlar, boyanın delokalize elektron bulutunda enerji değişikliklerine neden olur. Bu değişiklik, rutin olarak insan gözünün görebileceği renk aralığında radyasyon emici bileşik ile sonuçlanır. İnsan gözü bu emilimi fark eder ve renklere yanıt verir.

Adsorpsiyon işlemlerinde, renk elektronlarının giderilmesi, giderilmeden kalan renk elektronlarının lokal orbitlerde tam daire dönmelerini sağlar ve merkez çekirdekte renk yoğunluğu azalır bu renk kaybına neden olur [31-32].

2.4 Boyaların Sınıflandırılması

Boyaların sınıflandırılmasında, boyanın kendine özgü kimyasal yapısı ve bağlanma şekli dikkate alınır. Boyaların bazıları güçlü bağlar oluşturan substratlarla kimyasal olarak

reaksiyona girebilir; diğerleri fiziksel tabaka ile alt tabakaya bağlanabilir. Boyaların sınıflandırılması aşağıda verilmiştir [33];

- Boyaların kaynağına göre sınıflandırılması
- Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması
- Boyaların nükleer yapılarına göre sınıflandırılması
- Boyaların endüstriyel kullanımına göre sınıflandırılması

2.4.1 Boyaların Kaynağına Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddenin çok yaygın bir şekilde sınıflandırılması, elde edildiği kaynağa dayanmaktadır. Kaynağına göre boyalar, aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

- Doğal boyalar
- Sentetik boyalar

2.4.1.1 Doğal Boyalar

Binlerce yıldır deri, kumaş, yiyecek, çömlekçilik ve konut için renklendirici malzemeler kullanılmıştır. Doğal boyalar, hayvanlardan ve bitkilerden elde edilmiştir. Günümüzde, doğal boya kaynakları nadiren kullanılmaktadır. Doğal boyalar genellikle negatif olarak yüklenir. Pozitif yüklü doğal boyalar da mevcuttur, ancak yaygın değildir. Yani, molekülün renkli kısmı katyon değil, genellikle anyondur. Her ne kadar molekülerde yük çoğu zaman yapısal formülde belirli bir atomda gösterilmiş olsa da, yüklü olan bütün moleküldür. Doğal boyaların çoğu, mordantın kullanılmasını gerektirmemektedir [34]. Boyaların kullanımı çok eskiye dayanmaktadır. Kermes (doğal kırmızı 3)'in, kırmızı renkli çamaşırlar elde etmek için kullanıldığı Exodus'un incil kitabında yer almaktadır. Karmin (doğal kırmızı 4) ve lak (doğal kırmızı 25) da kermes'e benzer boyalardandır. Bu üç boya Coccus cinsi böceklerden elde edilmiştir. En geleneksel doğal boya hemateindir (doğal siyah 1) ve ağaçların kök kısımlarından elde edilmektedir. Yine geçmişte yaygın olarak kullanılan ancak günümüzde pahalı olması nedeni ile kısıtlı işlemlerde kullanılan ve asit boya olarak bilinen safran ise Crocus Sativus'tan elde edilir [35-36].

2.4.1.2 Sentetik Boyalar

Sentetik boyalar, organik veya inorganik bileşiklerden türetilen boyalar olarak tanımlanabilir. Direk, asidik, bazik, reaktif, mordant, metal kompleksi, VAT, kükürt,

dispers boya vb. gibi bazı örnekleri verilebilir. Ancak, sınıflandırma için kullanılan sentetik tekstil boyalar 14 kategoriye ayrılır [37-38]. Sentetik tekstil boyarmaddelerinin sınıflandırılmaları ve uygulama alanları Tablo 2.1'de verilmiştir [36].

Tablo 2.1 Sentetik tekstil boyarmaddeler ve uygulamaları [36]

Sentetik Boya Grupları	**Uygulamaları**
Direk kullanılan boyalar	Pamuk, selülozik ve karışımları
VAT boyarmaddeler	Pamuk, selülozik ve karışımları
Sülfür boyaları	Pamuk, selülozik elyafları
Organik pigmentler	Pamuk, selülozik ve karışımlı kumaşlar, kağıt
Reaktif boyalar	Selülozik elyaf ve kumaş
Dispers boyalar	Sentetik Elyaf
Asidik boyalar	Yün, ipek, sentetik elyaf, deri
Azoik boyalar	Yazıcı mürekkepleri ve pigmentleri
Bazik boyalar	İpek, yün, pamuk
Oksidasyon boyaları	Saç
Geliştirilmiş boyalar	Selülozik elyaf ve kumaş
Mordant boyalar	Selülozik elyaf ve kumaşlar, ipek, yün
Optik/Floresan parlatıcı boyalar	Sentetik elyaf, deri, pamuk, spor malzemeleri
Solvent boyaları	Ahşap boyama, solvent mürekkepleri, mumlar, renklendirici yağlar

2.4.2 Boyaların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmasında, her grubun karakteristik özellikleri dikkatee alınmakatadır. Örneğin, azo boyalarının güçlü, çok amaçlı, uygun maliyetli gibi özellikleri söz konusu iken, antrakinon boyalarının zayıf ve pahalı olma gibi özellikleri söz konusudur.

Hem sentetik boya kimyagerleri hem de boya teknolojisi uzmanları tarafından en yaygın kullanılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırma, renk indeksine göre sınıflara ayrılan

boyaların yapısal ilişkilerini göstermekle birlikte boya kimyasındaki en son keşiflerin bir kısmını vurgulamak için seçilmektedir [39].

2.4.3 Boyaların Nükleer Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Çok popüler bir yol olmasa da boyalar bu sınıflandırmayı da kullanarak da türlerine ayrılabilir [39].

- Katyonik - Bazik boyar maddeler
- Anyonik - Asidik boyar maddeler

2.4.4 Boyaların Endüstriyel Kullanımına Göre Sınıflandırılması

Boyaların endüstriyel kullanımlarını veya uygulama yöntemlerini dikkate alarak yapılan sınıflandırmadır. Boyarmaddeler, dünyada genel olarak tekstil endüstrisi tarafından tüketilmektedir. Boyaların sınıflandırılması, boyama işlemindeki performanslarına göre yönetilebilmektedir.

Dünya çapında boyarmaddelerin yaklaşık %60'ı tekstil terbiye işleminde tüketilen azo boyalarıdır. Tekstil terbiyesinde temel boya sınıfları, bu sınıflandırmada yer almaktadır. Ana boya sınıfları ve alt tabakalar üç kategoriye ayrılabilmektedir [40]:

- Protein Bazlı Tekstil Boyaları
- Selüloz Bazlı Tekstil Boyaları
- Sentetik Bazlı Tekstil Boyaları

Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaları ise Tablo 2.2'de verilmiştir [36]. Tablo 2.3'te boyaların genel sınıflandırılmaları ve uygulama alanları sunulmuştur [36].

Tablo 2.2 Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması [36]

Gruplar	**Uygulamalar**
Kromoforik Grup	Tekstil, deri
Akrid boyaları, akrid türevleri >C=N-ve >C=C Antrakinon boyaları, antrakinon türevleri >C=O ve >C=C Arilmetan boyaları; Difenil metan bazlı diarilmetan boyaları Trifenil metan bazlı triarmetan boyaları, -N = N-azo yapısına dayanan azo boyaları Siyanin boyaları, ftalosiyanin türevleri Diazonyum tuzlarına dayanan Diazonyum boyaları -$N0_2$ nitro fonksiyonel grubuna dayalı nitro boyaları Nitroso boyaları, bir -N = O nitroso işlevselliğine dayanır	Tekstil
Ftalosiyanin boyaları, ftalosiyanin türevleri > C = N >C=N	Kağıt
Kinon-imin boyaları, kinin türevleri	Yün ve Kağıt
Azin boyaları; -Eurhodin boyaları, -Safranin boyaları, safranin türevleri -C-N=C- - C-N-C	Deri ve tekstil
Xanthene'den elde edilen Xanthene boyaları -O-C_6H_4-0	Pamuk, ipek ve yün
İndofenol boyaları, indofenol türevleri >C=N-ve >C=O	Renkli fotoğrafçılık
Oksazin boyaları, oksazin türevleri -C-N=C =C-O-C=	Patiska baskı
Oksazon boyaları, oksazon türevleri	Patiska baskı
Tiazin boyaları, tiazin türevleri	Patiska baskı
Tiazol boyaları, tiazol türevleri >C=N- and -S-0=	Ara Boyası
Floren boyaları, florin türevleri	Ara Boyası
Rhodamin boyaları, rhodamin pyronin boyalarının türevleri	Ara Boyası

Tablo 2.3 Boyaların genel sınıflandırmaları ve uygulama alanları [36]

Sınıf	**Substratlar**	**Uygulama Metodu**	**Kimyasal Tipleri**
Asit	Naylon, yün, ipek, kağıt, mürekkep, deri	Asidik boya banyosuna	Azo, antrakinon, trifenilmetan, azin, ksanten, nitro azo
Azoik bileşen	Pamuk, sentetik ipek, selüloz asetat ve polyester	Stabilize diazonyum solüsyonu ile işlenmiş ve bir bağlayıcı bileşen ile işlenmiş fiber	Azo
Bazik	Kağıt, poliakrilonitril, modifiye naylon, polyester ve mürekkep	Asidik boya banyolarından uygulanmış	Siyanin, hemisiyanin, diazahemisiyanin, difenilmetan, triarilmetan, azo, azin, ksanten, akridin, oksazin ve antrakinon
Direkt	Pamuk, yapay ipek, kağıt, deri, naylon	Nötral yada çok az alkalin ve ilave elektrolitler içeren banyolar	Azo, ftalosiyanin, stilben, oksazin
Dispers	Polyester, poliamid, asetat, akrilik ve plastikler	Sulu dispersiyonlar yüksek sıcaklık ve basınç yada düşük sıcaklıkta giysilere kaplanabilir.	Azo, antrakinon, stiril, nitro, benzodifuranon
Floresan parlatıcılar	Sabunlar ve deterjanlar	Solüsyon, dispersiyon yada süspansiyona	Stilben, pirazoles, kumarin, naftalimid
Mordant	Yün, deri ve anodize alüminyum	Krom tuzları ile birlikte uygulanır	Azo ve antrakinon
Oksidasyon bazları	Saç, kürk ve yün	Substrat üzerine okside edilmiş aromatik aminler ve fenoller	Anilin siyahı, indeterminat yapılar
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Boyadaki reaktif bölgenin, fiber üzerindeki fonksiyonel grup ile alkalin pH ve sıcaklık altında kovalent bağlanması	Azo, antrokinon, ftalosiyanin, formazan, oksazin ve bazik
Solvent	Plastik, petrol, vernik, laklar, boyalar, mürekkepler, vakslar	Substrat içinde çözündürme	Azo, trifenilmetan, antrakinon, ftalosiyanin

Tablo 2.3 Boyaların genel sınıflandırmaları ve uygulama alanları [36] (devamı)

Sınıf	**Substratlar**	**Uygulama Metodu**	**Kimyasal Tipleri**
Sülfür	Pamuk ve sentetik ipek	Aromatik substratlara, fiber üzerinde çözünmeyen sülfür içeren ürünlere	Belirsiz yapılar
Vat	Pamuk, sentetik ipek, yün	Suda çözünmeyen boyaları sodyum bi sülfit ile indirgeme ile çözündürme	Antrakinon, indigoid

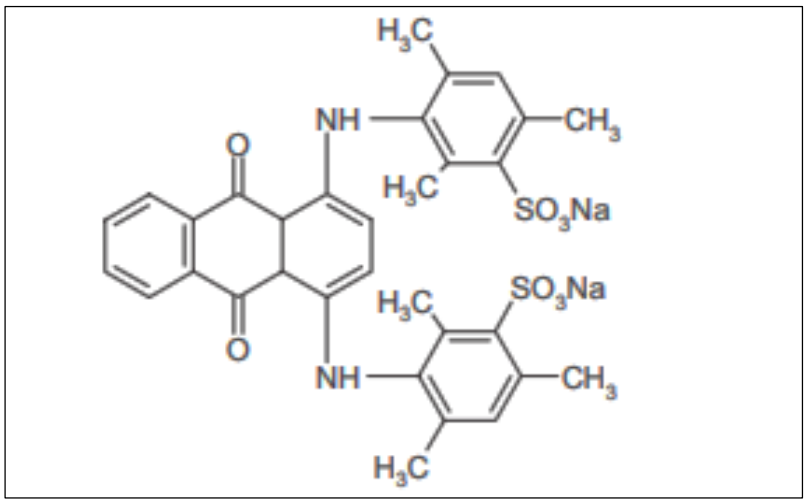
2.4.4.1 Protein Bazlı Tekstil Boyaları

Protein bazlı tekstil boyaları asidik ve mordant boyalar olmak üzere iki başlık altında incelenebilmektedir;

a) Asidik Boyalar

Asidik boyalar suda çözünür ve anyoniktir. Bu boyalar tipik olarak akrilik, yün, naylon ve naylon/pamuk karışımlarını renklendirmek için kullanılmaktadır. Ayrıca, bu boyalar kağıt, deri, püskürtmeli baskı mürekkebi, yiyecek ve kozmetik için kullanılmak üzere sahip oldukları özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Boya uygulamalarında, kumaşların azotlu lifleri için organik veya inorganik asit çözeltilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle bu tür boyalar, asit boyaları olarak adlandırılmaktadırlar.

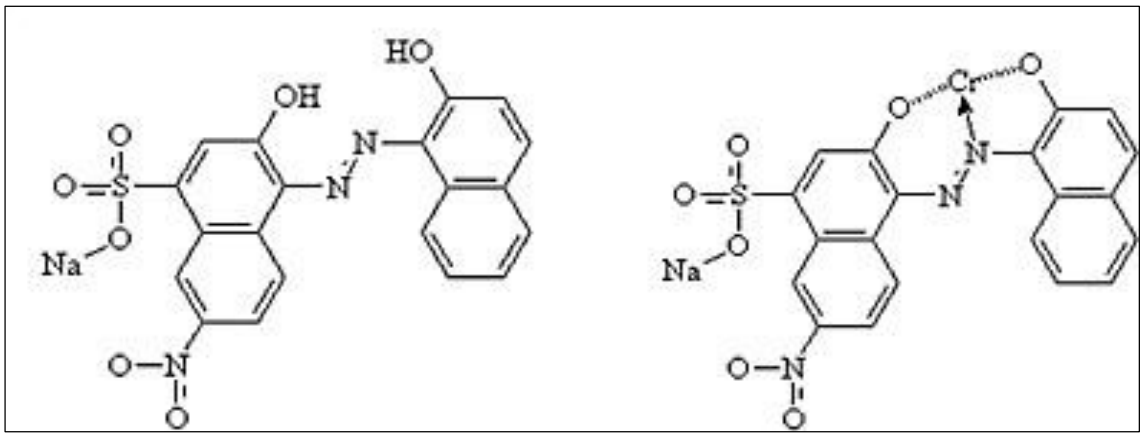
Boya ve elyaf arasındaki kimyasal reaksiyonların bir sonucu olarak, çözünmeyen renk molekülleri elyaf üzerinde ortaya çıkmaktadır. Ticari olarak en önemli üç asit boyası; azo, antrakinon ve triarilmetandır. Bu boyalar genellikle, 39 °C'den yüksek sıcaklıklarda sıvı olarak uygulanmaktadır. Asit boyalar transfer baskı için de kullanılabilir, ancak ticari olarak önemli bir kullanım alanına sahip değildir. Genel olarak bu boyalar zayıf ıslaklık dayanıklılığına sahiptir. Moleküler ağırlıkları arttıkça, boya alımının homojenliği özelliği azalmaktadır [41-44]. Şekil 2.1'de tipik bir asit boya yapısı gösterilmektedir [44].



Şekil 2.1 Bir asit boya örneği, asit mavi 80 yapısı [44]

b) Mordant Boyalar

Mordant boyaları "sabitleme ajanları", bazı asit boyalarının renk sağlamlığını arttırmak için kullanılır. Mordantlar, metal iyonlarıyla kompleks oluşturma yeteneğine sahiptirler. Mordantlar genel olarak metal tuzudur. Herbir metalik tuz, boya molekülleri ile çözünmeyen bir kompleks oluşturarak herhangi bir özel boya ile farklı bir renk oluşturmaktadır. Sodyum veya potasyum dikromat gibi krom tuzlarının kullanımı sentetik mordant boyalar için çok yaygındır. Şekil 2.2'de krom (III) iyonlu ve iyonsuz olarak C.I. mordant Siyahı 1 gösterilmektedir. Krom (III), 6 koordinat kompleksi oluşturmakta, bu nedenle iki mordant siyah molekülü bir iyona bağlanmaktadır Metal tuzu yerine, tannik asit ve tartarik asit gibi organik moleküller de mordant olarak kullanılabilir [45]. Şekil 2.2'de tipik bir mordant boya yapısı verilmiştir [36].



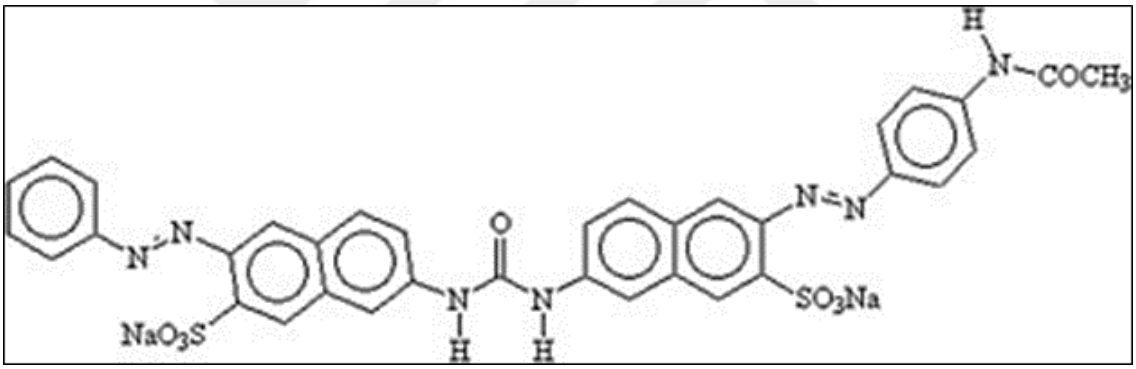
Şekil 2.2 Mordant boya siyah molekülleri [36]

2.4.4.2 Selüloz Bazlı Tekstil Boyaları

Selüloz bazlı tekstil boyaları, direkt, VAT, bazik ve fiber reaktif boyalar olmak üzere dört başlık altında incelenebilmektedir;

a) Direkt Boyalar

Direkt boyalar, soğuk suda bile suda yüksek oranda çözünürlüğe sahip olan anyonik boyalardır. Çoğunluğu suda 8 ila 40 g/L arasında çözünürlüğe sahiptir. Birkaçı 80 g/L'ye kadar çözünürlüğe sahiptir. Başlıca kullanımları pamuk, selüloz, kâğıt, deri ve daha az oranda naylonun boyanmasıdır. Direkt boyalar; sulu çözeltilerde elektrolitlerin varlığında kullanılırlarsa kalıcı olmaktadırlar. Selülozik elyaflara karşı yüksek boyama özelliğine sahiptirler. Elektrostatik kuvvetlerle liflere bağlanırlar. Herhangi bir itici etkiyi en aza indirmek için, sülfonat gruplarının molekül boyunca karşı taraftaki hidrojen bağının -OH gruplarına eşit bir şekilde yayıldığına dikkat edilmelidir [45]. Şekil 2.3'de tipik bir direkt boya yapısı verilmiştir [36].

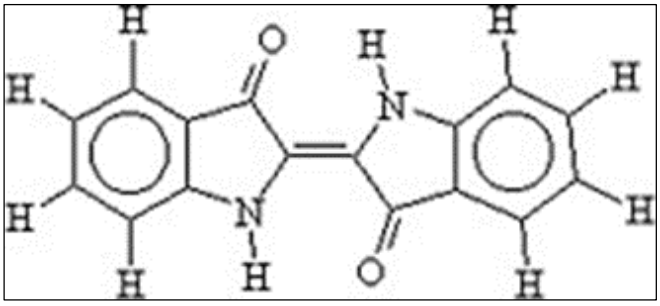


Şekil 2.3 Tipik bir direkt boya [36]

b) VAT Boyalar

VAT boyar maddeleri, halkaya bağlı ve halka elektronları ile konjuge olmuş en az iki oksijen atomu içeren suda çözünmeyen renkli bileşiklerdir. İçerisinde sodyum hidroksit gibi alkali bir indirgen maddenin bulunduğu ortamda, sodyum hidroksit ile muamele edildiklerinde yapılarındaki oksijenler kolaylıkla fenolat şekline dönüşerek molekülün suda çözünmesini sağlarlar. Bu işlem sonucu oluşan ürüne sodyum löko bileşiği denir. Löko bileşiği, selüloz kumaş yüzeyinde tutulduktan sonra hava ve bazı oksitleme maddeleri ile yükseltgenerek yeniden suda çözünmeyen pigmentlere dönüşür [46].

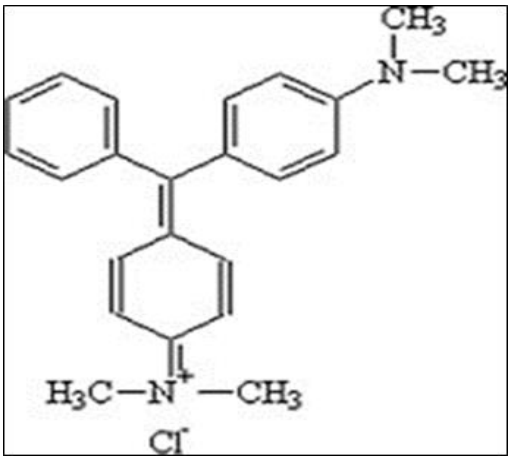
Şekil 2.4'te tipik bir VAT boya yapısı verilmiştir [36].



Şekil 2.4 Tipik bir VAT boya [36]

c) Bazik Boyalar

Bazik boyalar, suda çözünür katyonik boyalar olup çözelti içine renkli katyonlar verdiklerinden katyonik boyalar olarakta adlandırılmaktadırlar. Kağıda, modifiye naylonlara ve modifiye edilmiş polyesterlere uygulanmaya uygundurlar. -NR3+ veya =NR2+ gibi katyonik fonksiyonel gruplar bazik boyaların yapısında bulunmaktadır. Bu boyalar, alkalin banyosunda yün boyamak için kullanılmaktadır. Bu tip boyaların asıl kullanımı, kumaşın parlaklığı ışığa ve yıkamaya karşı dayanıklılıktan daha önemli ise ipek, yün ve tanen mordantlanmış pamuk içindir. Temel kimyasal sınıfları, diazahemisiniyanin, triarilmetan, siyanin, hemiciyanin, tiazin, oksazin ve akridindir [47]. Bazı bazik boyalar biyolojik olarak aktiftir ve tıpta antiseptik olarak kullanılabilmektedir. Şekil 2.5'te tipik bir bazik boya yapısı verilmiştir [36].



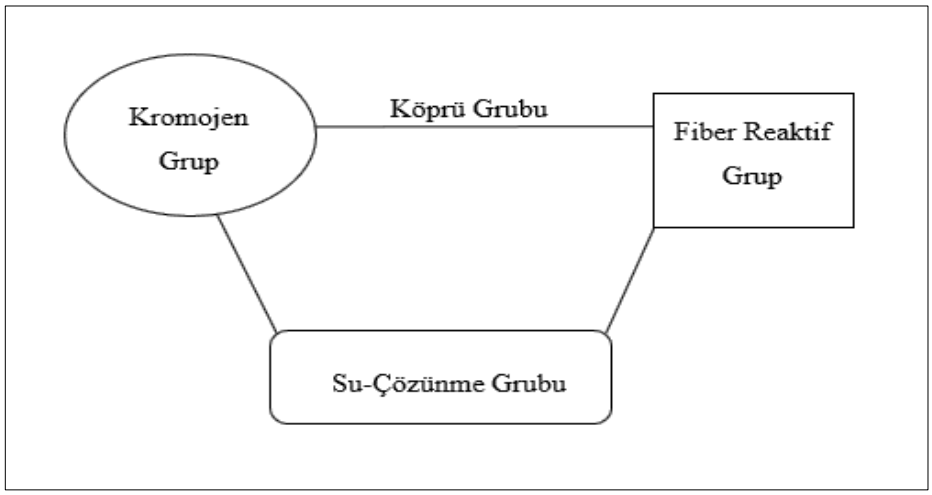
Şekil 2.5 Tipik bir bazik boya [36]

d) Fiber Reaktif Boyalar

Fiber reaktif boyalar, fiber molekülleri ile kovalent bağlar oluşturarak boyamaktadırlar. Boya ile kumaş molekülleri arasında kimyasal bir reaksiyon meydana gelmektedir ve bu olay boyayı kumaşın bir parçası haline getirmektedir. Bu nedenle, fiber reaktif boyalar kalıcıdır. Fiber reaktif boya ile boyanmış giysiler birçok yıkamaya dayanabilmekte ve aynı canlı renkleri koruyabilmektedir. Fiber reaktif boyaların molekülleri, direkt boya moleküllerinden çok daha küçüktür. Fiber reaktif boyaların avantajları, mükemmel renk tonu üretilebilirliği ve pürüzsüz görünüm özellikleridir. Bu iki önemli özelliğin yanı sıra, fiber reaktif boyaların olağanüstü ıslaklık dayanıklılığı vardır [48].

Fiber reaktif boyaların direkt boyalara göre avantajı, kimyasal yapılarının çok daha basit olması, emme spektrumlarının daha dar emme bantları göstermesidir. Geleneksel kumaş boyalarıyla çalışılması, daha pahalı oldukları için pek tercih edilmemektedirler. Ancak birçok usta bu boyaları tercih etmektedir. Tekstil endüstrisinin ayrılmaz bir parçası olan fiber reaktif boya ürünleri ilk kez 1956'da tanıtılmıştır. Uygulama sıcaklığına göre fiber reaktif boyalar; sıcak ve soğuk boyama grupları olarak iki kategoriye ayrılmaktadır. Fiber reaktif boyalar ipek ve naylonları boyayabilmektedir ve boyanan ana fiberler selülozik ve yünlüdür. Fiber reaktif boyalar en iyi pamuk, keten, ipek gibi selülozik liflerini boyamaktadır. Fiber reaktif boyalar ayrıca, çok sayıda boya arasında en parlak renge sahip oldukları için tekstil baskı boyaları olarakta bilinmektedirler [48].

Şekil 2.6'da fiber reaktif boyaların genel yapısı verilmiştir [36].



Şekil 2.6 Fiber reaktif boyanın genel yapısı [36]

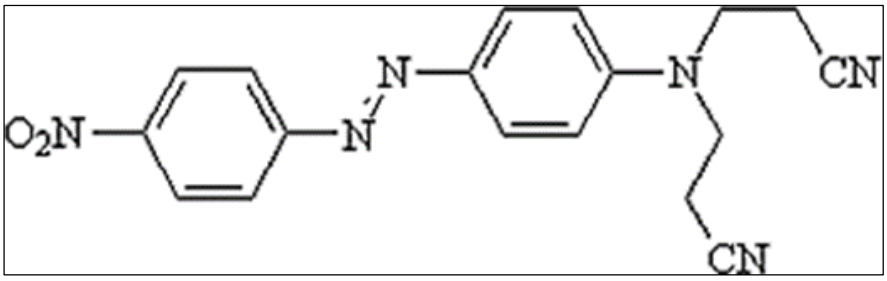
2.4.4.3 Sentetik Bazlı Tekstil Boyaları

Sentetik bazlı tekstil boyaları, dispers ve solvent boyalar olmak üzere iki başlık altında incelenebilmektedir.

a) Dispers Boyalar

Dispers boyalar, çok az suda çözünürlüğe sahiptir. Kolloidal bir yapıya sahiptirler. Dispers boya molekülleri, tüm boyalar arasında en küçük molekül yapısına sahiptirler. Çoğunlukla polyesterde kullanılmaktadırlar ancak bazı türleri naylon ve asetat için de kullanılmaktadır. Polyester, taşıyıcı kimyasallarla kaynatılarak veya sıvı formunu yüksek basınç gerektiren yaklaşık 130 °C'ye ısıtmak koşulu ile dispers boyalar ile boyanmaktadır Dispers boya, boya banyosunda mikroskobik partiküllerin süspansiyonu veya dispersiyonu olarak bulunmaktadır [48].

Boya banyosu koşulları, boyanın boyamada karşılaşacağı zorluk seviyesine göre değişmektedir. Burada ifade edilen zorluk derecesi liflere nüfuziyet zorluğunun ifadesidir. Dispers boyalar, sentetik liflerin süblimasyon baskısı olarak boya kalemlerinde ve mürekkeplerde renklendirici olarak kullanılırlar. Yüksek sıcaklıklarda kuru olarak uygulanmakta, böylece süblimasyon işlemi ardından kolloidal absorpsiyon sağlamaktadır. Yüksek sıcaklık boyayı süblime eder ve elyafın içine girdikten sonra boya katı bir kolloidal duruma yoğunlaşır ve elyaf üzerinde emilir [49]. Şekil 2.7'de tipik bir azo boya yapısı verilmiştir [36].



Şekil 2.7 Dispers boya sınıfı olan azo boyalarına bir örnek [36]

b) Solvent Boyalar

Solvent boyalar, suda çözünmeyen ancak çözücüde çözünür boyalar olup sülfonik asit, karboksilik asit veya kuaterner amonyum gibi polar çözünürlük sağlayan polar grupların az olduğu boyalardır.Plastik, benzin, yağ ve balmumunu renklendirmek için kullanılmaktadırlar. Solvent boyalar, metalize polyester filmlerin taklidi için de kullanılmaktadır. Solventlerde kolloidal bir çözelti oluşturmaktadırlar. Bazik boyalardan metal bileşen bazlı boyalara doğru ışık haslığında artış vardır [45].

2.4.4.4 Diğer Endüstriyel Boyalar

Temel boyar madde gruplarından geriye kalan boyalar, azoik ve sülfür boyalar olmak üzere iki başlık altında incelenebilmektedir.

a) Azoik Boyalar

Azoik kelimesi, direkt olarak boya olmayan fakat aslında lifin içinde üretilen çözünmeyen azoik boyalara verilen ayırt edici addır. Azoik boyaların uygulanması için çözünmez bir renk molekülü oluşturmak üzere elyafın içine emdirilmiş iki çözünür bileşen olmalıdır. Macun benzeri dispersiyonlar ve tozlar halinde satılan bu boya bileşenleri, özellikle pamuk olmak üzere selülozikler için kullanılmaktadır. Genelde, gölgede 16-27 °C arasında boya banyosu sıcaklıkları kullanılmaktadır [48].

b) Sülfür Boyalar

Sülfür boyaları, esas olarak pamuk için kullanılmaktadır. Sülfür boyaları ucuzdur, genellikle iyi yıkama haslığı vardır ve uygulaması kolaydır. Bu özellikler açısından bu sınıfın önemli bir ekonomik avantajı vardır. Kükürt boyaları esas olarak siyah, kahverengi ve koyu mavi gibi koyu renkler için kullanılmaktadır. Sülfür boyaları, indirgeyici madde olarak sodyum sülfit içeren bir alkali indirgeme banyosunda pamuğa uygulanmaktadır. Mevcut boya gruplarına göre, nispeten daha küçük bir boya grubudur. Sülfür içeriklerinden dolayı işlemler sonrası giderilmesi çevresel olarak önemlidir [50].

Sülfür boyaların uygulanması, çözünmeyen okside olmuş form ile boyanın suda çözünür, azaltılmış hali arasında titizlikle organize dönüşümler gerektirmektedir. Boyama teknolojilerindeki son gelişmeler, toksik sülfür ajanlarının ikame edilmesini sağlamıştır.

Günümüzde düşük sülfür ve sıfır sülfür ürünlerde toksik sülfür yerine glikoz kullanılmaktadır [49]. Sülfür boyalarının uygulanması için hem kesikli hem de sürekli prosesler kullanılabilmektedir. Sürekli uygulamalar daha düşük boya hacmi gerektirdiği için sürekli prosesler de tercih edilmektedir Bu boyalar, genellikle klora karşı zayıf bir direnceye sahiptir. Genel olarak, sülfür siyahları ticari olarak en önemli renklerdir ve iyi renk haslığının gölge parlaklığından daha önemli olduğu yerlerde kullanılmaktadır.

Sülfür boyaları, boyama işlemi nedeniyle kimyasal olarak zarar gördüğü için yün veya ipeğe uygulanamamaktadır. Sülfür boyaları, renk aralığında saf kırmızı renge sahip değildir. Pembe veya daha açık bir scarlet rengi mevcuttur [36]. Aşağıda boya sınıfları ve uygulama alanları sıralanmıştır:

- Deri boyaları - deriler için kullanılmaktadır.
- Oksitleyici boyalar - genel olarak saçlar için kullanılmaktadır.
- Optik parlatıcılar - genellikle tekstil elyafları ve kağıtlar için kullanılmaktadır.
- Solvent boyalar - ahşap boyama ve renkli vernik, solvent mürekkep, balmumu ve renklendirici yağlar vb. üretiminde kullanılmaktadır.
- Floresan boyalar - spor malzemeleri vb. için kullanılmaktadır.
- Yakıt boyaları - yakıtlarda kullanılmaktadır.
- Duman boyaları - askeri faaliyetlerde kullanılmaktadır.
- Süblimasyon boyaları - tekstil baskısı uygulamalarında kullanılmaktadır.
- Mürekkep püskürtmeli boya - mürekkep püskürtmeli yazıcılar dahil olmak üzere baskı endüstrisinde kullanılmaktadır.

2.5 Boyaların Adlandırılması

Boyalar, ticari adlarına veya renklerine bağlı olarak, renk indeks numaralarına göre (C.I.) adlandırılmaktadır [51].

2.5.1 Resmi Olmayan Adlandırmalar

Boyaların ticari isimleri üç kısımdan oluşmaktadır. İlk bölüm, üretici ve boya tipini gösteren üretici tarafından kullanılan bir markadır. İkincisi renktir ve üçüncüsü, üretici tarafından bir renk tonunu daha doğru tanımlamak ve ayrıca boyanın önemli özelliklerini belirtmek için bir kod olarak kullanılan bir alfabetik renk aralığıdır, ancak standartlaştırılmamıştır.

Renk tonunu tanımlamak için kullanılan en yaygın harfler kırmızımsı ton için R, mavimsi ton için B ve yeşilimsi tonlar için G'dir. Boyaların boyama ve haslık özellikleri; yıkama haslığı için W ve egzoz boyaları için E harfleri ile gösterilmektedir. Solvent ve dispers boyalar için, A, B, C veya D harfleri, boyanın sıcaklığa dayanıklılığını ifade etmektedir. A en düşük seviye ve D en yüksek ısı haslığı düzeyi anlamına gelmektedir. Ancak, bu isimler standart değildir. Farklı üreticiler aynı boyayı farklı adlandırabilmektedir. Farklı üreticilerin Red 4B veya Violet 2R gibi mavimsi kırmızı boyayı adlandırması bu duruma bir örnektir. Böyle bir durumda, üreticilerin broşürleri açıklayıcı olmaktadır [52].

2.5.2 Renk İndeks İsimleri ve Numaraları

1924 yılında Boyacılar ve Renkçiler Derneğinin renk indeksini yayınlaması, boyalar ve diğer renklendirici maddeler için bir referans olmuştur. Her boyaya bir numara ve bir isim verilmiştir. Verilen sayı ve isim, renk ve endüstriyel uygulama yöntemini belirtmektedir [45].

2.6 Boyaların Zehirleyici Etkisi

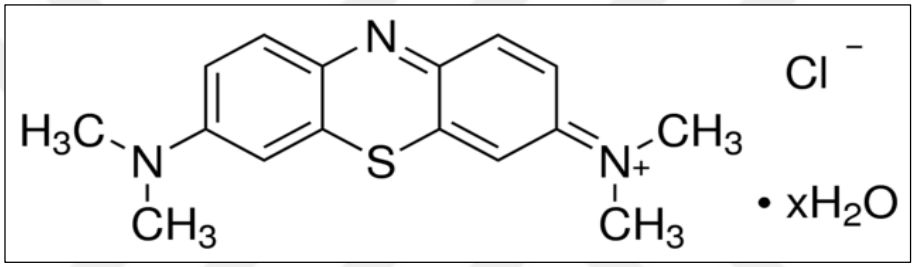
Boyalar, yapılarında metal, aromatik vb. maddelerin bulunması nedeniyle su yaşamları için toksik etkiye sahip olabilirler. Boyaları zararlı kılan bir başka özellik ise, kimyasal olarak kararlı olmaları ve dolayısı ile biyolojik olarak parçalanabilirliklerinin az olmasıdır. Toksik etkilerinden dolayı boyalar; kanserojenik, mutajenik veya teratojenik etki göstermektedirler. Boyalar insan sağlığını ciddi şekilde etkilerler. Boyaların verdiği zararlar; böbrek, üreme sistemi, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminin fonksiyon bozukluğu olarak ortaya çıkmaktadır [53].

Bu nedenle, boyaların giderilmeleri büyük önem taşımaktadır. Özellikle, boya sektörüne olan talebin artmasıyla birlikte farklı boya türlerini atıksulardan uzaklaştırmak için etkili yöntem ve teknolojilere odaklanmak, çevre ve doğal yaşamı korumak için oldukça önemli olmaktadır [54-55].

2.7 Metilen Mavisi

Tekstil endüstrisinde çeşitli amaçlar için kullanılan katyonik bir boya olan metilen mavisi, $C_{16}H_{18}N_3SCl$ moleküler formülüne sahip olan aromatik kimyasal bir bileşiktir [56]. Ağırlıklı olarak pamuk, ahşap ve ipek boyamada kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında, kokusuz ve bordo renk toz olarak görünür. Suda çözündüğünde mavi bir çözelti verir [57].

Metilen mavisi suda yaşayan hayvanların yanı sıra insanların da gözlerinde kalıcı yanmalara sebep olabilmektedir. Mide bulantısı, kusma, cilde temasında tahriş edici etkisi gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır [58]. Metilen mavisi boyasının yapısal formülü Şekil 2.8'de gösterilmektedir [56].



Şekil 2.8 Metilen mavisinin moleküler yapısı [56]

3
ATIK SULAR VE ATIK SU ARITMA

3.1 Atık Suların Tekrar Kullanımının Önemi

Su, dünya yüzeyinin %71'ini kaplamaktadır ve okyanuslar tüm suyun yaklaşık %97'sini oluşturmaktadır. %3'lük tatlı su artıklarının büyük kısmı buzullarda ve buz örtüsünde tutulmaktadır. Kullanılan suyun çoğu nehirlerden gelmekte ve göllerde sadece %0.3 oranında su bulunmaktadır. Sürdürülebilir su temini sağlamak; artan nüfus, artan şehirleşme, kuraklık, azalan kaynaklar ve benzeri faktörler nedeni ile zorlaşmaktadır. Kuraklığın artması, iklim değişikliğinin dünya su kaynakları üzerindeki olumsuz etkisi endişeler yaratmaktadır. Su kaynaklarını koruma önlemlerinin alınmasına rağmen, yeni su kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısı ile atık suların arıtılarak atık suların geri kazanılması önemli hale gelmiştir [59].

Atık su arıtımının temel amacı, kirletici maddeleri gidererek tatlı su kaynaklarının kalitesini korumaktır. Arıtma yoluyla atık sular faydalı hale gelmektedir. Tekstil atık sularının kontrol parametreleri olarak toplam çözünmüş katı, kimyasal oksijen ihtiyacı (COD), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD), renk ve pH değerleri sıralanabilir [60].

3.2 Atık Su Arıtma Evreleri

3.2.1 Bir Atık Su Arıtma Tesisindeki Tipik İşlemler

Genel olarak, atık su arıtma tesisleri atık suları veya belediye kurumlarından gelen kanalizasyon sularını toplamaktadır. Atık su veya kanalizasyon atık suları, evsel ve endüstriyel atık suları içermektedir. Konvansiyonel bir atık su arıtma tesisi, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma proseslerini içermektedir [61].

3.2.2 Ön ve Birincil Arıtma

Tesis girişi ile birlikte, atık su akışı ön eleklere ve kum odalarına gitmektedir. Bu aşamada temel amaç; boru, pompa gibi atık su taşıma cihazlarını, üniteleri takip eden akışı ve alıcı gövdeleri korumaktır. Bu aşamada çökelebilir maddeleri, kum ve kısmen katı maddeleri

gidermek için ilk ayırmaya maruz kalmaktadır [62]. Bu ayırmadan bir sonraki işlem, organik ve inorganik çökeltilebilir askıda katı maddelerin giderilmesidir. İşlem, %33'e kadar BOİ ve %60'a kadar askıda katı maddeleri uzaklaştırmaktadır. Birincil arıtmanın sonunda atık tankların dibine düşmekte ve orada birikmektedir [63].

3.2.3 İkincil Arıtma

Önceki aşamada biriken atık su, organik maddeleri gidermek için ikincil arıtmaya akar. Önceki aşama, fiziksel arıtma olarak sınıflandırılabilir; ancak ikincil işlemde biyolojik bozunma için mikroorganizmalara (örneğin; aktif çamur, lagün sistemi, stabilizasyon havuzları ve biyofilmlere) ihtiyaç duyulmaktadır. Mikroorganizmalar, atık suyun biyolojik olarak parçalanabilir içeriğinin önemli ölçüde uzaklaştırılmasınında etkili olmaktadır. Bu tür işlemlerde çok çeşitli mikroorganizmalar rol almakta; bakteri, protozoa, mantar ve diğerleri, organik maddenin besin kaynağı olarak işlev görmektedirler. Mikrobiyal yıkım BOD'nin %90'a kadar giderilmesini sağlamaktadır. Sonrasında bu atık madde, temizlenmiş atık su üretmek için içeriğindeki çamurun askıya alınması amacıyla bir temizleyiciye gider [64].

3.2.4 Üçüncül Arıtma

Üçüncül ya da ileri işlem, geriye kalan ve daha yüksek kalitede atık su temin eden organik maddenin neredeyse tümünü uzaklaştırmayı amaçlamaktadır. Üçüncül arıtma renk ve kokuyu, kalan besin seviyesini (azot ve fosfor), refrakter maddeyi (ağır metaller ve mikro kirleticiler) ve patojen seviyesini azaltır. Böylece suyun geri dönüşümü potansiyelini artmaktadır. Atık su için istenen kalite seviyesine göre farklı teknolojiler ve yöntemler kullanılabilir. Bu teknikler; filtrasyon, membran işlemleri, doğal sistemlere geçiş ve kimyasal koagülatörlerin eklenmesidir [65].

3.2.5 Dezenfeksiyon

Dezenfeksiyon, okyanus çıkışı, nehirler ve kanalizasyonların bakteri sayısını özellikle su kaynaklı hastalıkların önlenmesi için ve patojen organizmaları azaltmak için kullanılmaktadır. Dezenfeksiyon teknikleri çoğunlukla klorlama, ozon ve ultraviyole (UV) ışığını içermektedir. Dezenfeksiyon teknikleri sonucu meydana gelen yan ürünler, doğal su kaynakları içindeki organik maddelerle reaksiyona girmesi sucul hayat için üremeyi etkilemekte ve insan sağlığı için de önemli bir tehdit olmaktadır [65-68].

3.3 Boya Giderme Metodları

Kirleticileri atık sudan gidermek için çeşitli uygulama yöntemleri vardır. Yöntemler üç kategoride sınıflandırılabilir: biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemler. Bu yöntemlerin olumlu ve olumsuz yanları vardır. Tekstil ve kağıt endüstrisi, yüksek maliyet ve bertaraf sorunları nedeniyle boyayı atık sudan büyük ölçüde gidermek için bu geleneksel yöntemlerin çoğunu kullanmamaktadır [69-70]. Atık suların karmaşık yapısından dolayı tek bir işlemle yeterli arıtma sağlanamamaktadır. Suyun kalitesini en ekonomik şekilde sağlamak için farklı işlemlerin birleşimi kullanılmaktadır [71].

3.3.1 Kimyasal Arıtma Metodu

Kimyasal yöntemler arasında; yüzdürme ve filtrasyonla birleştirilmiş koagülasyon veya topaklanma, elektroflotasyon, elektrokinetik koagülasyon, oksitleyici maddeler (ozon), ışınlama, elektrokimyasal işlemlerle geleneksel oksidasyon yöntemleri yeralmaktadır [72].

Mevcut kimyasal işlemler genellikle pahalıdır ve boyalar giderilse bile konsantre çamur birikiminden dolayı bertaraf sorunları tamamen çözülememektedir. Aşırı kimyasal kullanımıyla ikincil bir kirlilik probleminin ortaya çıkma olasılığı da söz konusu olmaktadır. Hidroksil radikalleri gibi çok güçlü oksitleyici ajanların üretimine dayanan ileri oksidasyon işlemleri olarak bilinen yeni teknikler, kirleticilerin bozunması için başarıyla uygulanmaktadır [73].

3.3.2 Biyolojik Arıtma Metodu

Fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında, biyolojik arıtma genellikle en ekonomik çözümdür. Mikrobiyal bozunma, mikrobiyal biyokütle adsorpsiyonu ve bioremediasyon sistemleri gibi biyobozunma yöntemleri yaygın olarak endüstriyel atık sulara uygulanmaktadır. Bakteriler, mayalar, algler ve mantarlar gibi birçok mikroorganizmanın kullanılmasıyla farklı kirleticilerin parçalanması mümkündür [74]. Teknik kısıtlamalar uygulamaları sınırlandırmaktadır. Biyolojik arıtmanın sınırlamaları arasında, geniş bir arazi alanı gerektirmesi, bazı kimyasalların toksisitesinin yanı sıra günlük değişime karşı duyarlılık ve kullanımda daha az esneklik olmasıdır. [75-76].

3.3.3 Fiziksel Arıtma Metodu

Membran filtrasyon işlemleri (nanofiltrasyon, ters ozmoz, elektrodiyaliz) ve adsorpsiyon teknikleri, uygulamada en yaygın kullanılan fiziksel arıtma teknikleridir. Membran işlemlerinin dezavantajı, membrandaki kirlenme ortaya çıkmadan sınırlı bir ömre sahip olmalarıdır. Bu yöntemin uygulanması için kirlenme meydana geldikten sonra tekrar başlamadan önce periyodik değiştirme yapılmalıdır. Bu şekilde maliyeti ekonomik boyutlara taşınabilecektir.

Literatür verilerine göre sıvı faz adsorpsiyonu, kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılmasında en popüler yöntemlerden biridir. Bu yöntemin temel avantajı, adsorpsiyon işleminin uygun tasarlanması durumunda yüksek kalitede arıtılmış atık su elde edilecek olmasıdır. Özellikle adsorban ucuz ise ve uygulamadan önce ilave bir ön işlem gerektirmiyor ise bu yöntem, atık suların arıtılması için etkili ve avantajlı bir yöntem haline gelir.

Adsorpsiyon işlemi, atık su arıtma uygulamaları için etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyon; ilk maliyet, tasarım basitliği, kullanım kolaylığı ve toksik kirleticilere duyarlılık açısından atık su arıtımı için diğer tekniklere göre daha avantajlıdır. Ayrıca, adsorpsiyon işlemi sonucunda zararlı maddelerin oluşumu gözlenmez [77]. Adsorpsiyon işlemine göre farklı boya giderme yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları Tablo 3.1'de verilmiştir [78].

Tablo 3.1 Adsorpsiyon ile boya giderme metodlarının avantajları ve dezavantajları [78]

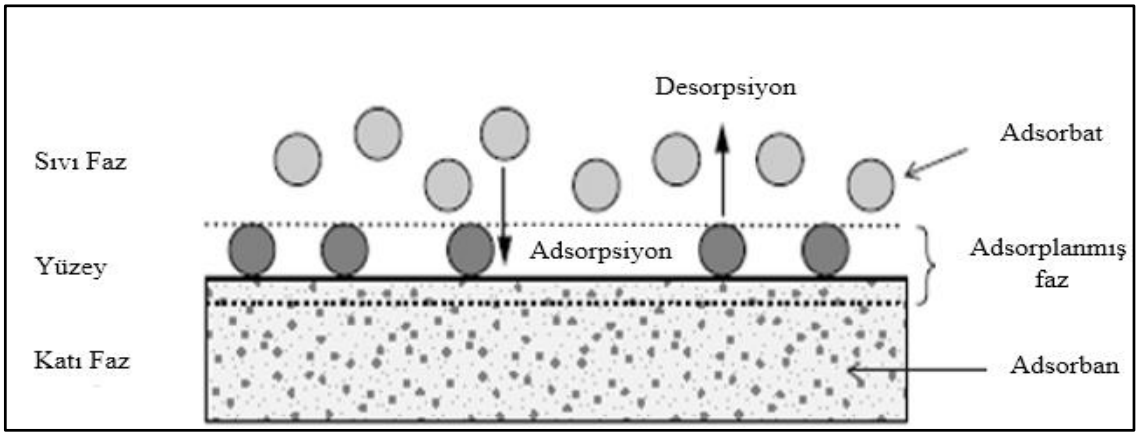
Metod	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal Arıtmalar		
Oksidatif proses	Uygulama basitliği	(H_2O) Ajanın aktivite gerektirmesi
H_20_2 + Fe(II) tuzları (Fenton reaktifi)	Fenton reaktifi uygun bir kimyasal yoldur.	Çamur üretimi
Ozonlama	Ozon gaz halinde uygulanabilir. Atık su ve çamur hacmini artırmaz.	Kısa yarı ömür (20 dak)
Fotokimyasal	Çamur üretilmez ve kötü kokular büyük ölçüde azalır.	Yan ürün oluşumu
Sodyum hipoklorit (NaOCI)	Azo bağlarının parçalanmasını başlatır ve hızlandırır.	Aromatik aminler açığa çıkar.
Elektrokimyasal yıkım	Kimyasal madde tüketimi ve çamur birikmesi yoktur.	Yüksek akış hızları, boya gideriminde azalmaya neden olur.
Biyolojik Arıtmalar		
Beyaz çürükçül mantarlar ile renk giderimi	Beyaz çürükçül mantarlar enzimleri kullanarak boyaları bozabilir.	Enzim üretiminin güvenilir olmadığı görülmüştür.
Diğer mikrobiyal kültürler (karışık bakteriyel)	24-30 saat içinde renk giderimi	Aerobik koşullarda azo boyalar kolayca metabolize edilemez.
Canlı/ölü mikrobiyal biyokütle tarafından adsorpsiyon	Bazı boyaların mikrobiyal türlerle bağlanmaya özel bir eğilimi vardır.	Tüm boyalar için etkili değildir.
Anaerobik tekstil boya biyoremedasyon sistemleri	Azo ve diğer suda çözünür boyaların renk giderilmesine izin verir.	Anaerobik parçalanma metan açığa çıkarır.
Fiziksel Arıtmalar		
Aktif karbon ile adsorpsiyon	Çok çeşitli boyaların iyi giderilmesi	Çok pahalı olması
Membran filtrasyon	Tüm boya türlerini giderir.	Konsantre çamur üretimi
İyon değiştirme	Rejenarasyon işlemi ile adsorban kaybı olmaması	Tüm boyalarda etkili olamaması
Işınlama	Laboratuar ölçeğinde etkili oksidasyon	Çok miktarda çözünmüş oksijen gerektirmesi
Elektrokinetik koagülasyon	Ekonomik olarak uygun	Yüksek çamur üretimi

4
ADSORPSİYON

4.1 Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon, istenmeyen maddelerin bir sıvı veya katı yüzeyinde gazlardan veya sıvılardan uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan bir faz transfer yöntemidir. Bu katı yüzeyler aktif özelliğe sahiptir ve yüzeyler bu özelliklerinden dolayı bitişik fazdaki çözücüler ile temas etme kabiliyetine sahiptir. Yüzeyler tipik olarak enerjisel olarak heterojendir, yani aktif bölgeler farklı enerjilere sahiptir. Adsorpsiyon, atık su arıtma gibi farklı çevresel uygulamalarda kullanılan doğal ve etkili bir işlemdir. Adsorpsiyon teorisi için geçerli olan temel adsorpsiyon örneği Şekil 4.1'de verilmiştir [79].

Adsorpsiyon teorisine göre adsorban, adsorpsiyon işlemi için yüzey sağlayan katı maddedir ve adsorbe edilecek olana adsorbat adı verilir. Adsorpsiyon, yüzeyde meydana gelen bir işlem olduğundan yüzey alanı adsorbanlar için önemli bir parametredir. Adsorbanların gözenekli olmaları, yüzey alanı olarak geniş bir yüzey oluşturur. Adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki tipte sınıflandırılabilir. Kimyasal adsorpsiyon, genel olarak elektronların değişimiyle gerçekleşen ve adsorban yüzeyinde moleküller veya adsorbat iyonları arasında güçlü kimyasal ilişkilerin oluşması ile açıklanmaktadır [80]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki karşılaştırma Tablo 4.1'de verilmiştir [81].



Şekil 4.1 Temel adsorpsiyon işlemi [79]

Tablo 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki karşılaştırma [81]

FİZİKSEL ADSORPSİYON	**KİMYASAL ADSORPSİYON**
Kılcal yollardaki moleküler yoğunlaşma	Yüzeydeki adsorbatın monomoleküler tabaka oluşturması
Kimyasal bağ yok	Kimyasal bağ ile
Desorpsiyon ile geri dönüşümlü	Tersinmez
Seçici olmayan yüzeye bağlanma	Seçici yüzeye bağlanma

Fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon çoğunlukla geri dönüşümlüdür. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ve adsorban arasındaki intrapartikül bağlar, zayıf van der waals bağları ile karakterizedir. Van der waals kuvvetlerinin yanı sıra, hidrojen bağları, polarite, dipol-dipol etkileşimi, vb. faktörler adsorpsiyonu kontrol eden fiziksel faktörlerdir. Adsorpsiyon etkinliğini etkileyen parametreler arasında adsorban partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH, temas süresi, adsorban-adsorban etkileşimi, adsorban yüzey alanı ve adsorban oranı yer almaktadır [82].

4.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

4.2.1 pH'ın Etkisi

Atık su arıtımında adsorbent kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri çözeltinin pH'ıdır. Çözelti pH'ındaki herhangi bir değişiklik, adsorptif molekülün iyonlaşma derecesinde ve adsorbentin yüzey özelliklerinde değişikliklere neden olur. Bu durum, adsorpsiyon verimliliği ile çözelti pH'ının yakından ilgili olduğunu göstermektedir [83-84].

4.2.2 Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorbsiyon verimliliği, adsorban yüzeyi üzerindeki alanlara, adsorbat molekülünün iyonlaşması ve/veya ayrışmasına ve boyanın konsantrasyonuna bağlıdır. Yüksek miktarda adsorbe edilebilen boya miktarı, başlangıç boya konsantrasyonuna bağlıdır. Genel olarak, başlangıç boya konsantrasyonundaki artış ile boya giderme yüzdesi düşer. Bunun nedeni, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğudur. Bununla birlikte, başlangıç boya konsantrasyonundaki artış, adsorban kapasitesinde bir artışa yol açacaktır. Bu durum, yüksek başlangıç boya konsantrasyonunda kütle transferinin yüksek itici güç ile gerçekleşmesi ile açıklanabilir [85].

4.2.3 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde değişikliklere neden olur. Bu nedenle, sıcaklığın etkisi önemli bir fizikokimyasal işlem parametresidir. Adsorpsiyon endotermik bir işlem ise, adsorpsiyon miktarı artan sıcaklıkla birlikte artmalıdır. Bunun nedeni, boya moleküllerinin hareket kabiliyetinin artması ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon için aktif alanların sayısındaki artıştır. Tersine, ekzotermik işlem ise, artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin azalması anlamına gelir. Sıcaklığın arttırılması, boya türleri ile adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler arasındaki adsorptif kuvvetleri zayıflatır ve adsorpsiyonu azaltır [86].

4.2.4 Adsorban Dozajının Etkisi

Adsorban kapasitesinin belirlenmesinde, adsorban dozajı önemli bir proses değişkenidir. Genel olarak, boyar madde uzaklaştırma yüzdesi, adsorban dozajı arttıkça artar. Adsorban yüzeyindeki sorpsiyon bölgelerinin miktarı adsorban miktarı ile artmaktadır. Adsorban dozajı, en az miktarda adsorbanla adsorbe edilecek boyar maddenin adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi sağlamaktadır [86].

4.3 Sulu Çözeltiden Boya Giderilmesinde Kullanılan Adsorbanlar

Su arıtımında kullanılan adsorbanlar, doğal kaynaklı veya endüstriyel olarak tasarlanmış adsorbanlar olabilir. Doğal kaynaklı adsorbanlar; mineraller, doğal zeolitler, oksitler veya biyopolimerler olarak bilinir. Diğer taraftan, endüstriyel olarak tasarlanmış adsorbanlar için ise karbonlu adsorbanlar, polimerik adsorbanlar, oksidik adsorbanlar ve zeolitler örnek olarak verilebilir. Bunların yanında mühendislik işlemlerinden geçmiş maliyetli adsorbanlara göre son zamalarda daha düşük maliyetli adsorbanlar alternatif olarak kullanılabilmektedir [87-88].

Genellikle, en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, tasarlanmış adsorbanlar tarafından sağlanır. Bununla birlikte, üretimlerinin standart özelliklere sahip olması için çok detaylı kalite kontroller gerekir ve bu durum tasarlanmış adsorbanları oldukça pahalı hale getirir. Buna karşılık, doğal kaynaklı adsorbanlar daha düşük maliyet ile elde edilebilir. Ancak, bu tür adsorbanlarla ilgili çalışmalar sınırlıdır ve endüstriyel anlamda kullanılabilirliklerini değerlendirmek ve tasarlanmış adsorbanlarla karşılaştırmak için yeterli bilgi yoktur [89].

4.3.1 Aktif Karbon

Katı sorbentleri kullanan adsorpsiyon teknikleri, belirli kimyasal kirletici sınıflarını sudan gidermek için yaygın olarak kullanılır. Önerilen tüm emici malzemeler arasında, aktif karbon kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılmasında en çok kullanılanıdır. Boyaları adsorbsiyon kapasiteleri yüksektir. Yüksek kapasite; yapısal özelliklerinden ve geniş yüzey alanı sağlayan gözenekli doğalarından ve verimlerini artırmak için kimyasal işlemle kolayca modifiye edilebilen kimyasal yapılarından kaynaklanmaktadır. Aktif karbon; dispers ve VAT boyaları için oldukça pahalıdır ve etkisizdir [90-91].

4.3.2 Düşük Maliyetli Adsorbanlar

Maliyet aslında adsorban materyallerin karşılaştırılmasında göstergedir. Atık sulardan boyanın uzaklaştırılması için birkaç araştırmacı tarafından bir dizi tarımsal atık ve/veya yan ürün ve endüstriyel atık ürünü önerilmiştir. Düşük maliyetli adsorbanlar; doğada bulunan, ucuz, kolay erişilebilen, az işlem gerektiren ve boya giderim işlemlerinde etkili olan malzemelerdir [92].

4.3.2.1 Tarımsal Katı Atıklar

Ham tarımsal katı atıklar, talaş ve ağaç kabuğu gibi orman endüstrilerinden kaynaklanan atık maddeler adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler büyük miktarlarda bulunmaktadır ve fizikokimyasal özelliklerinden ve düşük maliyetlerinden dolayı emici madde olarak potansiyele sahip olabilmektedirler [93].

4.3.2.2 Biyokütle Katı Atık Bazlı Aktif Karbon

Kömür bazlı granül aktif karbon, tarımsal yan üründen elde edilen edilen, düşük maliyetli ikame sunma kabiliyeti gibi özelliklerinden dolayı avantajlar sunmaktadır. Tarımsal yan ürünler, bol miktarda bulunmalarından dolayı, aktif karbon üretimi için iyi bir hammadde kaynağıdır [94].

4.3.2.3 Endüstriyel Yan Ürünler

Düşük maliyetli olmalarından dolayı metal hidroksit çamuru, uçucu kül ve kırmızı çamur gibi endüstriyel katı atıkların boyanın uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir [95].

a) Metal Hidroksit Çamuru

Metal hidroksit çamurunun azo reaktif (anyonik) boyaları giderme kapasitesi ve mekanizması üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Kalsiyum hidroksit varlığında atık su içerisindeki metal iyonlarının çöktürülmesiyle üretilen, çözünmemiş metal hidroksitler ve diğer metal tuzlarını da içerebilen, galvanizleme endüstrisinin kurutulmuş bir çamurudur. Yapılan araştırmalar; pozitif yüklü adsorban olan metal hidroksit çamurunun azo reaktif boyalar için yüksek adsorpsiyon kapasitesine (48-62 mg boya/g malzeme) sahip olduğunu göstermiştir [95].

b) Uçucu Kül

Uçucu kül, boyaları adsorbe eden bir başka endüstriyel yan ürünüdür [96]. Uçucu kül, atık maddelerin yanma işlemlerinden sonra ortaya çıkan bir maddedir. Ağır metaller gibi bazı tehlikeli maddeler içerebilmesine rağmen, birçok endüstride büyük ölçüde kullanılmaktadır. Şeker endüstrisinde üretilen uçucu küller, büyük miktarlarda toksik metaller içermez ve boyaların adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Uçucu kül, 15.6 m^2/g yüzey alanına sahiptir. Özellikleri, kaynağına bağlı olarak son derece değişkenlik göstermektedir [97-98].

c) Kırmızı Çamur

Bir diğer endüstriyel yan ürün kırmızı çamurdur. Atık kırmızı çamur, alümina üretiminden atılan bir boksit işlem kalıntısıdır. Adsorban olarak kulllanılan kırmızı çamurunun Kongo kırmızısını giderme kapasitesinin maksimum 4.05 mg/g olduğu bulunmuştur [99-101].

4.3.2.4 İnorganik Malzemeler

a) Kil Minerali

Killer genellikle toprakların, tortuların, kayaların ve suyun kolloid fraksiyonunu (<2 μm) oluşturan mineraller olarak tanımlanır. Killer, yüksek emilim ve iyon değişimi potansiyeli gibi bazı önemli özelliklere olup etkili ve düşük maliyetli adsorbanlardır. Katman yapılıdırlar ve adsorban olarak iyonlar için tutucu özellik gösterirler. Kil mineralleri hem katyonik hem de anyonik boyalara karşı güçlü bir afinite göstermektedir ve birçok araştırmacı tarafından killerin boyaları gidermek için iyi bir kabiliyete sahip oldukları kanıtlanmıştır. Son yıllarda, inorganik iyonların ve organik moleküllerin adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle, kaolinit, bentonit, diatomit gibi ham kil malzemelerinin kullanımı artmıştır [102-104].

b) Silisli Malzemeler

Silika tanecikleri; alunit, dolomit ve perlit gibi doğal silisli sorbentler, düşük maliyetleri, bolluğu, yüksek emilim özellikleri ve bulunabilirlikleri nedeniyle atık su arıtımında kullanılmaktadır. Doğal silisli sorbentler arasında, silis tanecikleri, hidrofilik yüzeylerinin kimyasal reaktivitesi gibi bazı özel özelliklere sahiptir. Silisli malzemeler, gözenekli yapı,

mekanik stabilite ve yüksek yüzey gibi kirleticileri gidermek için önemli özelliklere sahiptir [105-107].

c) Zeolitler

Zeolitler, boşluk yapıları nedeniyle oldukça gözenekli malzemelerdir. Zeolitler, çok fazla doğal tipte, çok çeşitli türde oluşur. Zeolitler, yüksek spesifik yüzey alanları, yüksek iyon değişim kapasitesi ve daha da önemlisi düşük maliyetli olması nedeniyle ilgi çekici adsorbanlardır. Zeolitlerin sorbent davranışı üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara göre, çiğ klinoptilolit, aşırı düşük emme kapasiteleri nedeniyle boyaların giderilmesi için uygun değildir. Zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri temel olarak iyon değişim yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Zeolitlerin boya giderme etkinliği kil malzemeler kadar iyi olmasa da, zeolitlerin kolay bulunabilirliği ve düşük maliyetleri dezavantajlarını telafi edilebilmektedir [108-109].

4.3.2.5 Biyoadsorbanlar ve Mikrobiyal Biyokütle

Biyosorpsiyon, biyolojik maddeleri ve kontaminantları sulu çözeltilerden rekabetçi, etkili ve ucuz bir şekilde gidermek için kullanır. Boya moleküllerini seyreltik sulu çözeltiden gidermek için inaktif ve ölü biyokütle kullanmak etkili bir yöntemdir. Aynı zamanda seyreltik çözeltilerden tarımsal atıklar, mikroorganizmalar, organik ve inorganik kirlilikleri gidermek için de alternatif bir metottur. Kitin, kitosan, turba, mayalar, mantarlar veya bakteriyel biyokütle, solüsyonlardan boya gidermek için kullanılabilecek biyolojik maddelerdir. Biyosorbentler genellikle aktif karbon gibi yaygın kullanılan sorbentlerden çok daha seçicidir ve boyayı düşük seviyeli konsantrasyonlara indirger. Asgher tarafından sulu çözeltilerden boyaların giderilmesine yönelik dünya çapında biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır [2].

4.4 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorpsiyon kapasitesini belirlemek ve adsorban ile adsorplanan malzeme arasındaki etkileşimi açıklamak için önemlidir. Ayrıca adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon mekanizmalarının anlaşılmasına da yardımcı olmaktadır. Adsorpsiyon işlemlerinde yüzey fazları tek katmanlı ya da çok katmanlı olarak kabul edilebilmektedir. Adsorpsiyon izoterm modelleri için en yaygın kullanılan modeller Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleridir [110].

4.4.1 Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Modeli

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, özellikle çoklu tek tabakalı adsorpsiyon işlemleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu modelde, adsorpsiyon işleminin adsorban içindeki spesifik homojen bölgelerde meydana geldiği varsayılmıştır [111]. Langmuir izoterm modeli, Denklem 4.1 ile gösterilmiştir:

$$q_e = \left(\frac{q_m * K_a * C_e}{1 + K_a * C_e}\right) \tag{4.1}$$

q_e: denge anında adsorplanmış boya miktarını (mg/g),

C_e: çözelti içerisindeki boyanın denge konsantrasyonunu (mg/L),

q_m: maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

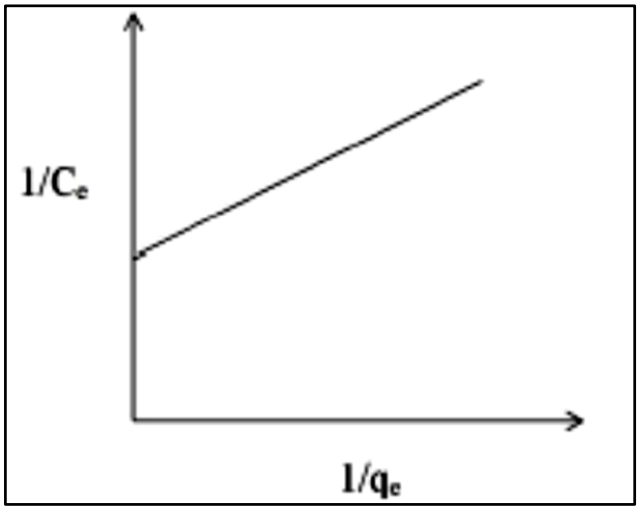
K_a: Langmuir izoterm sabitini (L/mg) ifade etmektedir.

Langmuir adsorpsiyon izoterm model denkleminin (Denklem 4.1) doğrusallaştırılması ile; Langmuir-1 izoterm modeli (Denklem 4.2) ve Langmuir-2 izoterm modeli (Denklem 4.13) elde edilmektedir.

Langmuir-1 İzoterm Modeli:

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

C_e/q_e ve C_e arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_m$ ve $1/K_a*q_m$ değerlerini verecektir (Şekil 4.2) [112].

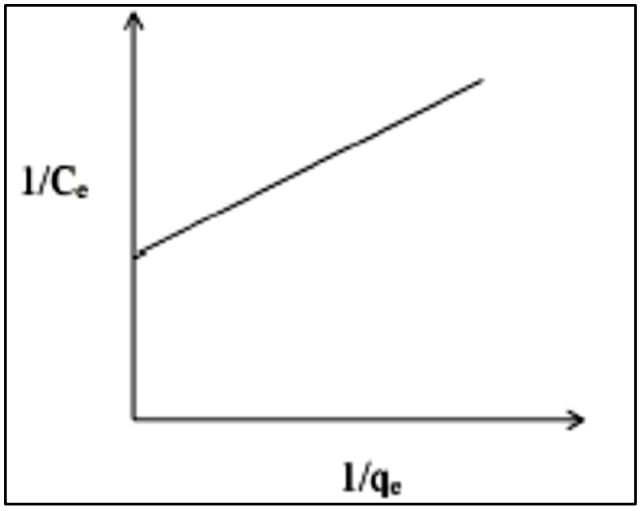


Şekil 4.2 Langmuir-1 izoterm grafiği [112]

a) Langmuir-2 İzoterm Modeli

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_a * q_m} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \tag{4.3}$$

$1/q_e$ ve $1/C_e$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/K_a*q_m$ ve $1/q_m$ değerlerini vermektedir (Şekil 4.3) [112].



Şekil 4.3 Langmuir-2 izoterm grafiği [112]

Ayırma faktörü olan R_L değeri, Denklem 4.4 kullanılarak hesaplanabilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_a * C_o} \tag{4.4}$$

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tipinin geri dönüşümsüz olduğu, R_L ifadesi $0 < R_L < 1$ aralığında ise modelin uyumlu olduğu, $R_L = 1$ ise doğrusal olduğu, $R_L > 1$ ise modelin olumsuz olduğu sonucuna varılabilmektedir. K_a, Langmuir sabitini (1/ppm) ve C_0 ise başlangıç boya konsantrasyonunu (ppm) ifade etmektedir [112].

4.4.2 Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Modeli

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyon işlemlerinde uygulanmaktadır. Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, Denklem 4.5'te verilmiştir [113].

$$q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4.5}$$

Freundlich adsorpsiyon izoterm medel denkleminin (Denklem 4.5) doğrusallaştırılması ile; Denklem 4.6 elde edilmektedir [113].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} * \ln C_e \tag{4.6}$$

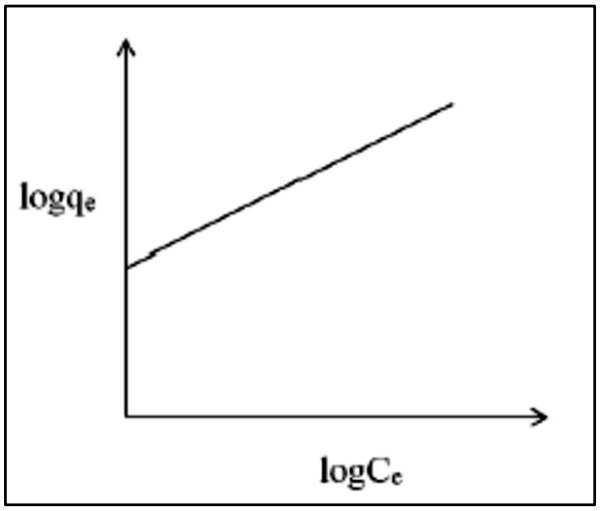
q_e: denge zamanında adsorplanan boyarmadde miktarını (mg/g),

C_e: çözeltideki boyarmaddenin denge konsantrasyonu'nu (mg/L),

K_f: adsorban kapasitesini (mg/g)

n: Freundlich için adsorpsiyon sabiti

n değeri, adsorpsiyon ve çözelti konsantrasyonu arasındaki doğrusal olmama derecesini göstermektedir. $n = 1$ ise doğrusal olduğu, $n < 1$ ise kimyasal bir adsorpsiyon prosesi olduğu, $n > 1$ ise fiziksel bir adsorpsiyon prosesi olduğu sonucuna varılabilmektedir [114-117]. Log q_e ile log C_e arasında çizilen grafiğin kesim noktası K_f, eğimi ise n değerini vermektedir (Şekil 4.4) [114].



Şekil 4.4 Freundlich izoterm grafiği [114]

4.4.3 Temkin Adsorpsiyon İzoterm Modeli

Temkin adsorpsiyon izoterm modelinde, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimler göz önüne alınmaktadır. Model, çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermini ifade eden model, Denklem 4.7'de verilmiştir. B, Temkin izoterm sabiti olup Denklem 4.8'da ifade edilmiştir [115].

$$q_e = B * \ln A_t + B * \ln C_e \tag{4.7}$$

$$B = \frac{R.T}{b} \tag{4.8}$$

B: Temkin izoterm sabitidir.

b: adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir (J/mol).

A: denge bağlanma sabitidir (L/g).

T: mutlak sıcaklıktır (^oK).

R: ideal gaz sabitidir (J/mol ^oK).

B ve A değerleri; q_e ile ln C_e değerleri arasında çizilen lineer grafiğin eğim ve kesim noktasından hesaplanır [115].

4.5 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon kinetik modellerinin belirlenmesinde; kimyasal reaksiyon, difüzyon kontrolü veya kütle transfer katsayısı gibi adsorpsiyon işlemlerinin kontrol mekanizmaları kullanılır. Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için geliştirilen kinetik modeller; Yalancı birici dereceden kinetik model, Yalancı ikinci dereceden kinetik model, Partikül içi difüzyon kinetik modeli ve Elovich kinetik modeli olarak sıralanabilir [118].

4.5.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birici dereceden kinetik model, Denklem 4.9'de; bu denklemin lineer formu ise Denklem 4.10'de verilmiştir [118].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \tag{4.9}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 * t) \tag{4.10}$$

Burada, q_t ve q_e, sırasıyla t anı ve denge anındaki adsorpsiyon kapasitelerini (mg/g), k_1 yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini (dak^{-1}) ve t temas süresini (dak) ifade etmektedir. Hız sabiti k_1, $\ln(q_e-q_t)$'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, q_e değeri ise çizilen grafiğin kesim noktasından bulunur.

4.5.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetiğini tanımlayan diğer bir kinetik model, Yalancı ikinci dereceden modeldir ve Denklem 4.11'da verilmiştir [119].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \tag{4.11}$$

Burada, q_e ve q_t dengede ve t anında adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), k_2 yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini ($g.mg^{-1}.dak^{-1}$) ifade etmektedir. Denklem 4.11'un lineer formu, Denklem 4.12'da verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{{q_e}^2 * k_2} + \frac{1}{q_e} * t \quad (4.12)$$

Burada, t/q_t ve t arasında çizilen grafiğin kesim noktası $q_e^{-2}.k_2^{-1}$ değerini, eğim ise denge adsorpsiyon kapasitesi olan q_e^{-1} değerini vermektedir [119].

4.5.3 Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli

Partikül içi difüzyon kinetik modelinde adsorpsiyon, çözünen moleküllerin sulu fazdan adsorban partiküllerinin yüzeyine ve ardından gözeneklerin içerisine taşınmasını içeren birkaç adımda gerçekleşir [120]. Adsorpsiyon miktarı, adsorpsiyon prosesinde $t^{1/2}$ ile orantılı olarak değişmektedir (Denklem 4.13).

$$q_t = K_{id} * t^{1/2} \quad (4.13)$$

Burada, q_t değeri t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, $t^{1/2}$ saniyedeki yarı ömür ve K_{id} (mg/g $dk^{1/2}$) partikül içi difüzyon kinetik model hız sabiti olarak ifade edilmektedir. Hız sabitini bulmak için q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin eğiminden faydalanılır. Eğim, K_{id} değerini vermektedir [121].

4.5.4 Elovich Kinetik Modeli

Elovich kinetik modeli, Denklem 4.14'de, bu denklemin lineer formu ise Denklem 4.15'de verilmiştir [121].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha * \exp(-\beta * q_t) \quad (4.14)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * lnt \quad (4.15)$$

Elovich kinetik denkleminde yeralan α, başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak), β (g/mg) ise elovich sabitidir. Bu sabitler, q_t ile lnt arasında çizilen grafik kullanılarak elde edilir.

4.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işlemine ait termodinamik parametreler, farklı deneysel şartlar altında elde edilen denge sabitleri dikkate alınarak hesaplanabilir (Denklem 4.16-4.18) [122].

$$\Delta G = -R * \ln K_d(T) \tag{4.16}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{4.17}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{4.18}$$

ΔG^0 Gibbs serbest enerji değişimi (kj/mol), ΔH^0 entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS^0 entropi değişimi (kJ/mol.K), R ideal gaz sabiti, T mutlak sıcaklık (K), K_d Langmuir denkleminden elde edilen adsorpsiyon katsayısıdır (L/g). ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri, $\ln K_d$ ve 1/T arasında çizilen grafikten bulunabilmektedir.

Termodinamik parametrelerin hesaplanması, adsorpsiyon süreci hakkında bir sonuca varmak için önemlidir. Sürecin kendiliğinden olup olmadığı ya da endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğu hakkında bilgi vermektedir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^o) eğer negatif ise reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşir. ΔH^0 entalpi değişimi eğer pozitif ise reaksiyon endotermiktir [123].

5
DENEYSEL TASARIM

5.1 Yanıt Yüzey Metodolojisi

Yanıt yüzey metodolojisi; her seferinde bir değişkeni değiştirerek ve diğer değişkenleri sabit tutarak bir süreci incelemek için kullanılan geleneksel yöntem olup işlem için önem taşıyan tüm parametrelerin birleşik etkisini göstermez. Geleneksel yöntem ise zaman alıcıdır ve optimum koşulları belirlemek için çok sayıda deney gerektirir. Birçok deney yapılmasına rağmen, yöntem tam güvenilir değildir. Geleneksel kısıtlamalar, tüm parametreleri aynı anda değiştirmenin mümkün olduğu yanıt yüzey metodolojisi (RSM) gibi istatistiksel deneysel tasarım kullanılarak bertaraf edilebilir [124].

Başlangıçta Box ve Wilson tarafından açıklanan RSM, çok değişkenli bir sistem için kullanılan optimum koşulları belirlemek için kullanılan deneysel bir yaklaşımdır. RSM, süreçleri geliştirmek ve optimize etmek için uygulanabilir matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin bir kombinasyonudur. RSM, sürece dahil olan tüm faktörleri, özellikle bu faktörler arasındaki karmaşık etkileşimlerin varlığında değerlendirmek için önemli bir yaklaşımdır. RSM'nin temel amacı, süreç için en uygun koşulları oluşturmaktır. Adsorpsiyon proseslerinin geliştirilmesinde istatistiksel deneysel tasarım tekniklerinin kullanılması, gelişmiş ürün verimleri, azalan proses değişkenliği ve azaltılmış geliştirme süresi ve toplam maliyetlerle sonuçlanabilir. Yanıt yüzeyi metodolojisinin tasarım prosedürü aşağıdaki gibidir [125-127].

- Hedeflenen yanıtın yeterli ve güvenilir bir şekilde ölçülmesi için bir dizi deney tasarlanması,
- En iyi uygunluğa sahip ikinci dereceden yanıt yüzey modeli geliştirme,
- Maksimum veya minimum yanıt değeri üreten en uygun deneysel parametre setinin bulunması,
- Proses değişkenlerinin üç boyutlu grafikler ile direkt ve interaktif etkilerini gösterilmesidir.

Tüm değişkenlerin ölçülebilir olduğu varsayıldığında yanıt yüzey modeli, Denklem 5.1'de ifade edilmiştir.

$$y = f(x_1, x_2, x_3, x_4 \ldots\ldots\ldots x_k) \tag{5.1}$$

Burada, y sistemin yanıtıdır. x_i faktör olarak adlandırılan eylem değişkenlerini ifade eder. Amaç, sistemin yanıt değişkenini optimize etmektir. Bağımsız değişkenlerin, ihmal edilebilir hatalarla yapılan deneylerde sürekli ve kontrol edilebilir olduğu varsayılmaktadır. Bağımsız değişkenler ve yanıt yüzeyi arasındaki fonksiyonel ilişki için uygun bir yaklaşım bulunması gerekmektedir. Yanıt yüzey metodolojisinde genellikle ikinci dereceden bir model kullanılır (Denklem 5.2) [128].

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \tag{5.2}$$

Burada, x_1, x_2, ..., x_k, y cevabını etkileyen girdi faktörleridir; b_0, b_{ii} (i = 1, 2, ..., k), b_{ij} (i = 1, 2, ..., k; j = 1, 2, ..., k) bilinmeyen parametrelerdir. ε ise rastgele hata değeridir. İkinci mertebe modelde yeralan katsayılar ise en küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplanır [129].

5.2 Box-Behnken Tasarım Metodu

Box-Behnken tasarımları 1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilmiştir. Bu tasarım metoduna göre 4 merkez noktası da dahil olmak üzere toplam 16 deney üzerinden değerlendirme yapılması öngörülmektedir. 3 faktör ve bu faktörlerin 3'er seviyesi bir küpün üzerinde noktalar olarak gösterilmektedir. Deneysel tasarım kapsamında yapılan deneylerden elde edilen yanıtlar, faktörlerin fonksiyonu olarak tanımlanmakta, model denkleminin oluşturulması için çeşitli polinom modelleri kullanılmaktadır.

Elde edilen polinom denklemler, sistem cevabının parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini göstermektedir. Box-Behnken için gereken deney sayısı, Denklem 5.3'e göre hesaplanmaktadır;

$$N = k_2 + k + c_p \tag{5.3}$$

Burada, k faktör sayısıdır ve c_p, merkezi noktanın tekrarlanma sayısıdır. Box-Behnken tasarım modeli, Denklem 5.4'te verilmiştir [130].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (5.4)$$

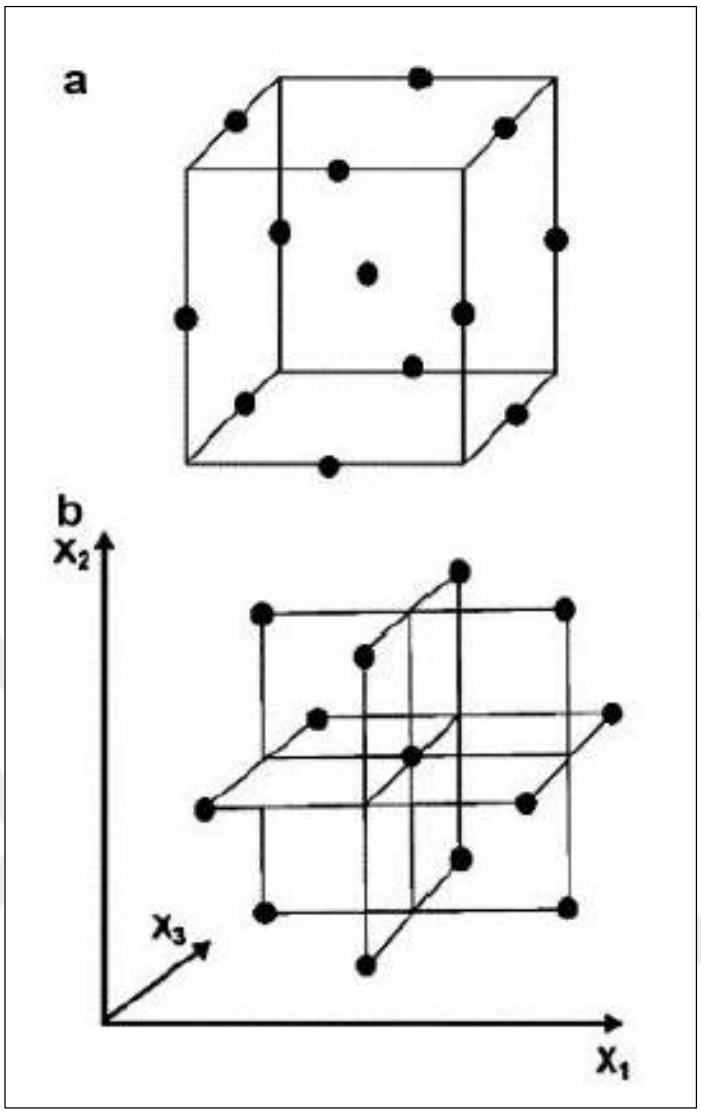
Burada, y tahmini yanıt, β_0 model sabiti; x_1, x_2 ve x_3 bağımsız değişkenler; β_1, β_2 ve β_3 doğrusal katsayılar; β_{12}, β_{13} ve β_{23} çapraz ürün katsayıları ve β_{11}, β_{22} and β_{33} kuadratik katsayılardır [130]. Box-Behnken tasarım modeline ait grafik Şekil 5.1'de verilmiştir.

5.3 ANOVA Analizi

ANOVA, model parametreleri üzerinde hipotezleri test etmek amacıyla bir veri setindeki toplam varyasyonu belirli varyasyon kaynakları ile ilişkilendirilmiş bileşen parçalarına bölen istatistiksel bir tekniktir. Bağımsız değişkenlerin önemi ve etkileşimleri ANOVA ile test edilir. İkinci dereceden polinom modellerin uygunluğunun belirlenmesinde, normal grafikler ve artık analizleri uygulanır. Modelin kalitesinin belirlenmesinde R^2 değeri, istatistiksel önemi için de F testi dikkate alınır [131].

5.4 Üç Boyutlu Yanıt Yüzey Grafikleri

Yanıt yüzey eğrileri değişkenler arasındaki etkileşimin incelenmesinde ve optimum noktanın bulunmasında büyük kolaylık sağlamaktadır. Eğer ikiden fazla değişken varsa, diğer değişkenlerin düzeyleri sabit tutularak asıl ilgilenilen değişkenin değerlerini görmek mümkün olmaktadır [132-133].



Şekil 5.1 Box-Behnken tasarım grafiği [130]

6
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Boyarmaddeler genellikle birçok endüstrinin işlem görmüş atık sularında eser miktarlarda bulunur. Atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında maliyetin düşük olması adsorpsiyonu önemli hale getirmiştir. Metilen mavisi boyarmaddesinin giderimi üzerine literatürde yeralan adsorpsiyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir. Ayrıca, Tablo 6.1'de literatürden yer alan bu çalışmalar detaylı bir şekilde sunulmuştur.

Zhang vd. 2019 [134] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip zencefil samanını adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmalar pH 2-12, sıcaklık 25 ^{o}C ve temas süresi olarak 60 dak seçilerek yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 62.54 mg/g olarak elde edilmiştir. Deneysel verilerin, Langmuir izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Moeinian vd. 2019 [135] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi üzerine ham pirinç kabuğundan elde edilen silika bazlı malzemeyi adsorban olarak kullanmıştır. Adsorpsiyon prosesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu, pH, temas süresi ve adsorban dozajı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Silika bazlı adsorban, ham pirinç kabuğunun 800 ^{o}C sıcaklıktaki fırında 4 saat süre boyunca sülfürik asit ve hidroklorik asit liçing işlemi sonucu elde edilmiştir. Deneyler 25 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Maksimum giderim verimliliği; 10 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 1 g/L adsorban dozajı, 60 dak temas süresi ve pH = 8'de %96.7 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi 103.11 mg/g olarak tespit edilmiştir. Elde edilen veriler, Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir.

Mouni vd. 2018 [136] yaptıkları çalışmada, Cezayir kaolini adsorbanıyla metilen mavisinin sulu çözeltilerden giderilmesi üzerine pH, temas süresi, boya konsantrasyonu ve sıcaklığın etkilerini araştırmıştır. Elde edilen veriler, Langmuir izotermi ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi T = 25 ^{o}C ve pH = 6.0 için 52.76 mg/g olarak elde edilmiştir. Hesaplanan termodinamik veriler adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve giderimin

yüksek sıcaklıklarda arttığını göstermiştir. 4 döngü halinde su ile yapılan desorpsiyon işlemlerinden sonra bile adsorban metilen mavisini bırakmadığı tespit edilmiştir.

Choi vd. 2018 [137] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi için mısır koçanını adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmalar pH 2-10, sıcaklık 30 ^{o}C ve temas süresi olarak 1440 dak seçilerek yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 417.1 mg/g olarak elde edilmiştir. Deneysel verilerin Langmuir izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Gunathilake vd. 2018 [138] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi için kırmızı kili adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmalar pH 10, sıcaklık 25 ^{o}C ve temas süresi olarak 60 dak seçilerek yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 3.45 mg/g olarak elde edilmiştir. Deneysel verilerin langmuir izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Singh vd. 2017 [139] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltiden metilen mavisi giderimi üzerine atık narenciye kabuğundan elde edilen aktif karbonu kullanmıştır. Adsorpsiyon üzerine pH (1-9), adsorban dozajı (0.05 - 0.25 g/50 mL), temas süresi (10-90 dak) ve başlangıç boya konsantrasyonunun (100 – 500 mg/L) etkisi incelenmiştir. Elde edilen verilerin Langmuir izotermi ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 500 mg/g olarak bulunmuştur.

Malik vd. 2016 [140] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderimi işleminde adsorban olarak mısır kabuğunu kullanmıştır. Adsorpsiyon işlemine pH, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorban dozajı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminde en etkili parametrenin pH olduğu tespit edilmiştir. Maksimum giderim pH 6.2'de 15 dak temas süresinde elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 30.33 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen verilerin Langmuir izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Yapılan kinetik çalışma sonucunda elde edilen verilerin yalancı birinci derece kinetik modelle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Kılıç vd. 2014 [141] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi üzerine tarımsal bir atık olan nohut samanını adsorban olarak kullanmıştır. pH, adsorban dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalar, pH 3-9, sıcaklık 20-50 ^{o}C ve temas süresi olarak 240 dak seçilerek gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 108.7 mg/g

olarak tespit edilmiştir. Deneysel veriler, Freundlich izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiştir.

Derakhshan vd. 2013 [142] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi üzerine pomza taşını adsorban olarak kullanmıştır. pH, adsorban dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon işlemi üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalar; pH 3-9, sıcaklık 25 ^{o}C ve temas süresi olarak 120 dak seçilerek yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 15.87 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel veriler, Freundlich izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiştir.

Mukhlish vd. 2012 [143] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderimi işleminde adsorban olarak yaprak tozunu kullanmıştır. Adsorpsiyon işlemine pH, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorban dozajı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Metilen mavisinin adsorpsiyon prosesinde en etkili parametrenin pH olduğu sonucuna varılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kaparsitesi; T = 25 ^{o}C ve pH = 6.8 için 512.55 mg/g olarak elde edilmiştir. Elde edilen verilerin, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Lutpi vd. 2011 [144] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi üzerine pomza taşı adsorban olarak kullanmıştır. pH, adsorban dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalar pH 2-12, sıcaklık 25 ^{o}C ve temas süresi olarak 30 dak seçilerek yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 78.13 mg/g olarak tespit edilmiştir. Deneysel veriler, Langmuir izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiştir.

Franca vd. 2008 [145] yaptıkları çalışmada, kahve endüstrisinde atık madde olarak ortaya çıkan kahve telvesini metilen mavisi boyasının adsorpsiyonu için kullanmıştır. Çalışmalar, 25 °C sıcaklıkta yapılmış olup temas süresi, adsorban dozu ve pH'ın etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği için yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller deneysel verilere uygulanmış, yalancı ikinci dereceden modelin en uygun model olduğu tespit edilmiştir. Deneysel verilerin; Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Bulut vd. 2006 [146] yaptıkları çalışmada, metilen mavisinin sulu çözeltilerden farklı temas zamanlarında uzaklaştırılması için buğday kabuklarını kullanmıştır. Sıcaklık, pH, adsorban dozu ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon

işlemi 60 dak gibi bir sürede dengelenmiştir. Boya giderim değerinin, adsorban dozu arttıkça azaldığı; temas süresi, sıcaklık ve başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça arttığı bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesi için Langmuir denkleminin Freundlich'ten daha iyi uyduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) farklı sıcaklıklarda (303, 313 ve 323 K) sırasıyla 16.56, 20.83 ve 21.50 mg/g olarak hesaplanmıştır. Metilen mavisinin adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci dereceden denklem ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Doğan vd. 2004 [147] yaptıkları çalışmada, perlit üzerine sulu çözeltideki metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi üzerine, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Boya giderim değeri, başlangıç boya konsantrasyonunun, ortam sıcaklığının ve pH'ın artmasıyla artmıştır. Adsorpsiyon kinetiği verilerinin, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir [134].

Tablo 6.1 Metilen mavisi boyarmaddesinin giderimi üzerine literatürde yeralan adsorpsiyon çalışmaları

Kaynak	Parametreler							
	Adsorban Kons.	**Metilen Mavisi Kons.**	**Sıcaklık (ºC)**	**pH**	**Süre (dak)**	**Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)**	**Adsorpsiyon İzoterm Modeli**	**Adsorpsiyon Kinetik Modeli**
Zhang vd. 2019 [134]	0.1 g/100 mL Zencefil samanı	100 mg/L	25	2-12	60	62.54	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden
Moeinian vd. 2019 [135]	0.1 g/100 mL Pirinç kabuğu	10 mg/L	25	5-9	90	103.11	Langmuir	-
Mouni vd. 2018 [136]	0.1 g/100 mL Kaolin	100 mg/L	25	6	180	52.76	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden
Choi vd. 2018 [137]	1.0 g/100 mL Mısır koçanı	500 mg/L	30	2-10	1440	417.10	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden
Gunathilake vd. 2018 [138]	0.2 g/100 mL Kırmızı kil	30 mg/L	25	10	60	3.45	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden
Singh vd. 2017 [139]	0.2 g/100 mL Aktif karbon	800 mg/L	28	1-9	180	500	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden
Malik vd. 2016 [140]	0.1 g/100 mL Mısır kabuğu	100 mg/L	120	6.2	15	30.33	Langmuir	Yalancı birinci dereceden

Tablo 6.2 Metilen mavisi boyarmaddesinin giderimi üzerine literatürde yeralan adsorpsiyon çalışmaları (devamı)

Kaynak	Parametreler							
	Adsorban Kons.	**Metilen Mavisi Kons.**	**Sıcaklık (ºC)**	**pH**	**Süre (dak)**	**Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)**	**Adsorpsiyon İzoterm Modeli**	**Adsorpsiyon Kinetik Modeli**
Kılıç vd. 2014 [141]	0.1 g/100 mL Nohut samanı	300 mg/L	20-50	3-9	240	108.72	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden
Derakhshan vd. 2013 [142]	0.2 g/100 mL Pomza taşı	30 mg/L	25	3-9	120	15.87	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden
Mukhlish vd. 2012 [143]	0.01 g/100 mL Yaprak tozu	500 mg/L	25	6.8	80	326.32	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden
Lutpi vd. 2011 [144]	0.1 g/100 mL Ananas kabuğu	100 mg/L	25	2-12	30	78.13	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden
Franca vd. 2008 [145]	1.0 g/100 mL Kahve telvesi	100 mg/L	25	3-11	15	13.00	Temkin	Yalancı ikinci dereceden
Bulut vd. 2006 [146]	0.1 g/100 mL Buğday kabuğu	100 mg/L	50	2-9	60	21.50	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden
Doğan vd. 2004 [147]	1.0 g/100 mL Perlit	100 mg/L	30	7	30	25.97	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden

7
MATERYAL VE METODLAR

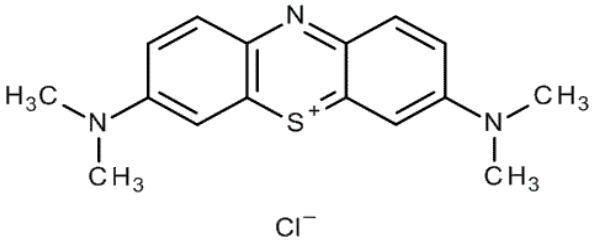
7.1 Kimyasallar

Sulu çözeltilerden boya çözeltisinin adsorpsiyon prosesi ile uzaklaştırılmasında, boya olarak metilen mavisi, adsorban olarak ise susam küspesi seçilmiştir. Sulu çözeltilerin pH ayarlamalarında sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCI), seyreltme işlemlerinde ise saf su kullanılmıştır.

7.1.1 Metilen Mavisi

Deneylerde boya olarak kullanılan metilen mavisi Gündüz Kimya firmasından toz formda tedarik edilmiştir. Renk indeks (C.I.) numarası 52015'tir. Tiyazin sınıfında bazik boyarmaddedir. Deneysel çalışmalarda dalga boyu olarak metilen mavisi içeren sulu çözeltilerin absorbans değerleri 667 nm dalga boyunda UV spektrofotometre kullanılarak okunmuştur [56]. Tablo 7.1'de, metilen mavisi boyar maddesinin teknik özellikleri verilmiştir [56].

Tablo 7.1 Metilen mavisinin teknik özellikleri [56]

Boyarmadde	Formül ve Yapısı	Renk İndeksi	Dalga Boyu
Metilen Mavisi	$C_{16}H_{18}ClN_3S * x\ H_2O$ (x=2-3) 	52015	667 nm

7.1.2 Susam Küspesi

Adsorban olarak kullanılan susam küspesi, Gordes tarım şirketinden tedarik edilmiştir. Ham susam küspesi, 50 ºC'ye ayarlı etüvde 24 saat kurutulmuştur. Daha yüksek adsorpsiyon verimi elde etmek amacıyla da ortalama 100 mesh partikül boyutuna öğütülmüştür (Şekil 7.1).



Şekil 7.1 Susam Küspesi

7.2 Cihazlar

7.2.1 Orbital Çalkalayıcı

Deneysel çalışmalarda, çözeltilerin karıştırılması için IKA KS 3000i orbital çalkalayıcı kullanılmıştır (Şekil 7.2). Orbital çalkalayıcı maksimum 500 rpm devir ve 80˚C sıcaklığa kadar ayarlanabilmektedir.



Şekil 7.2 IKA KS 3000i marka orbital çalkalayıcı

7.2.2 Manyetik Karıştırıcı

Deneysel çalışmalarda, çözelti hazırlama işlemlerinde karıştırıcı olarak 13000 rpm'e kadar çıkabilen DAIHAN Scientific Wisd marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 7.3).



Şekil 7.3 DAIHAN Scientific Wisd marka manyetik karıştırıcı

7.2.3 Etüv

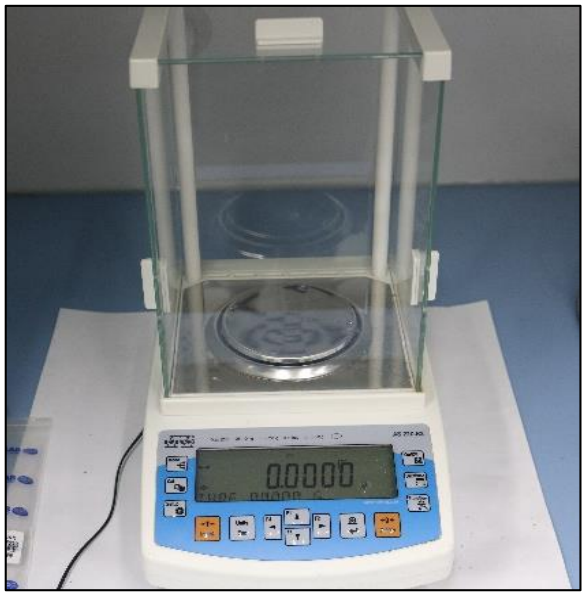
Adsorban olarak kullanılan susam küspesinin kurutma işlemi için 53 litre hacimli Memmert marka etüv kullanılmıştır (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 Memmert marka etüv

7.2.4 Hassas Terazi

Tartım işlemleri için RADWAG AS marka hassas terazi kullanılmıştır. Cihaz 0-220 g ağırlığında tartım yapabilmekte olup 0.1 mg hassasiyete sahiptir (Şekil 7.5).



Şekil 7.5 RADWAG AS marka hassas terazi

7.2.5 Mikro-Santrifüj Cihazı

Çözeltilerin santrifüj işlemi için HETTICH 120 marka mikro santrifüj cihazı kullanılmıştır. Cihaz; 24x2 mL kapasite ve 0-14000 rpm hız aralığına sahiptir (Şekil 7.6).



Şekil 7.6 HETTICH 120 marka mikro santrifüj cihazı

7.2.6 UV Spektrofotometre

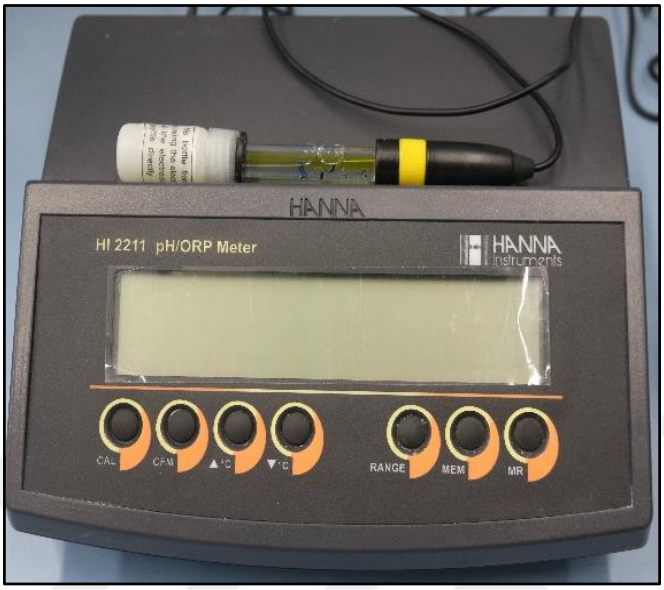
Numunelerin absorbans değerleri; 190-1100 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapabilen SHIMADZU UV-1800 marka spektrofotometre ile ölçülmüştür (Şekil 7.7).



Şekil 7.7 SHIMADZU UV-1800 marka spektrofotometre

7.2.7 pH Metre

Numunelerin pH değerleri; Hanna HI 2211 marka pH/ORP ölçer kullanılarak ±0.01 hassasiyet ile ayarlanmıştır (Şekil 7.8).



Şekil 7.8 Hanna HI 2211 marka pH/ORP ölçer

7.3 Adsorpsiyon Deney Prosedürü

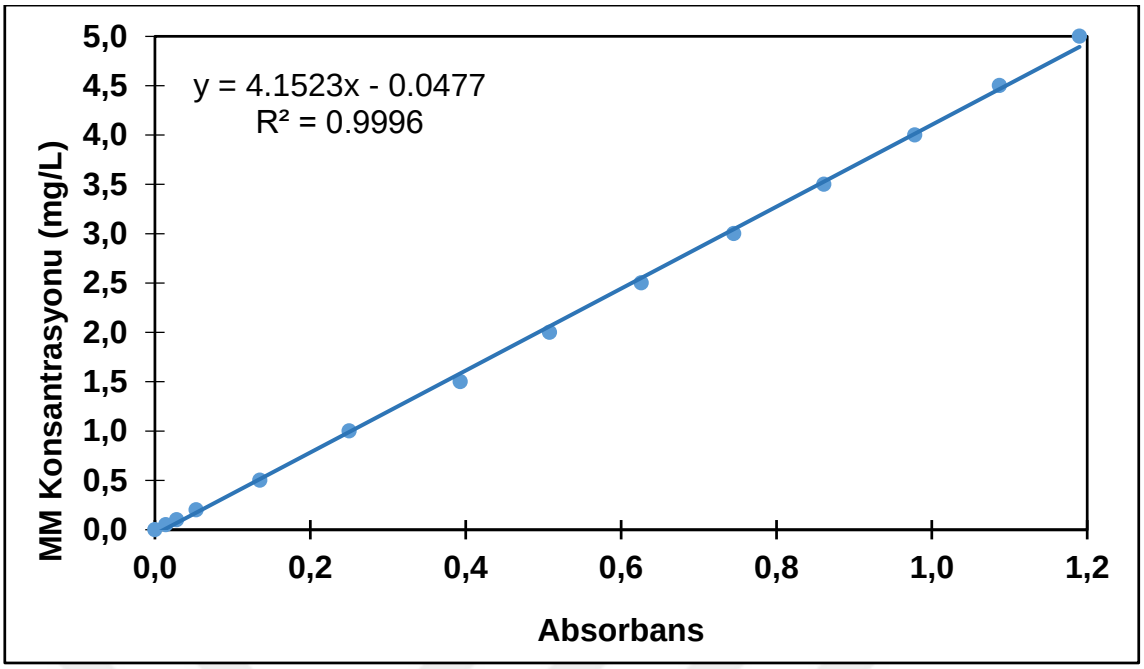
Metilen mavisinin susam küspesi üzerine adsorpsiyonu çalışmasında kullanılmak üzere hazırlanan sulu çözeltilerin sıcaklığı için sırasıyla 20 ºC, 30 ºC ve 40 ºC, pH değeri için sırasıyla 3, 6 ve 9, adsorban dozajı için sırasıyla 1 g/100 mL, 2 g/100 mL ve 3 g/100 mL seçilmiştir. Deneylerde kullanılan sulu çözeltilerin boya derişimi 200 ppm değerinde sabit tutulmuştur. %0.1'lik metilen mavisi stok çözeltisinden (1000 ppm) 20 mL alınarak saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak 200 ppm (mg/L) metilen mavisi içeren çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiyi içeren erlenmayer, orbital çalkalayıcının içerisine konulmuştur. pH ve sıcaklık değerleri ayarlanan bu çözeltiye belirlenen miktarda susam küspesi adsorbenti ilave edilerek adsorpsiyon işlemi başlatılmıştır. Orbital çalkalıyıcı hızı 150 rpm olarak seçilmiştir. Zamana karşılık alınan numuneler 12000 rpm devirde 4 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işlemi sonrası elde edilen numunelerin absorbans değerleri UV spektrofotometre ile 667 nm dalga boyunda okunmuştur [56]. Okunan absorbans değerleri kullanılarak metilen mavisi giderim yüzdeleri (%) hesaplanmıştır.

7.3.1 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

Metilen mavisi boya konsantrasyonunun tayini için, metilen mavisi çözeltisinden belirli hacimlerde numuneler alınarak saf suyla 10 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerleri UV spektrofotometre ile 667 nm dalga boyunda okunmuştur [56]. Tablo 7.2'de metilen mavisi çözeltilerinin konsantrasyonları ve ortalama adsorbans değerleri verilmiştir. Şekil 7.9'da kalibrasyon grafiği ise sunulmuştur. Elde edilen verilere göre istatiksel katsayılar; regresyon katsayısı değeri $R^2 = 0.9996$ ve standart sapma değeri $\sigma = 0.0539$ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 7.2 Metilen mavisi boyarmaddesine ait kalibrasyon eğrisi verileri

Metilen Mavisi Konsantrasyon Değerleri (mg/L)	**Absorbans Değerleri (Ortalama)**
0.0	0.0
0.05	0.014
0.10	0.028
0.20	0.053
0.50	0.135
1.0	0.250
1.5	0.393
2.0	0.508
2.5	0.626
3.0	0.745
3.5	0.861
4.0	0.978
4.5	1.087
5.0	1.190



Şekil 7.9 Metilen mavisi boyarmaddesine ait kalibrasyon eğrisi verileri

7.4 Hesaplamalar

Analiz edilen örneklerin absorbansları okunarak ilgili örneğin absorbansına karşılık gelen konsantrasyon değerleri belirlenmiş ve metilen mavisi giderim yüzdesi (%G_{MM}), Denklem 7.1 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Metilen mavisi giderim yüzdesi } (\%G_{MM}) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) * 100 \tag{7.1}$$

Herhangi bir t anındaki adsorplanan boyarmadde miktarı ise Denklem 7.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M} \tag{7.2}$$

Eşitliklerde;

C_o : Boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L)

C_t : Herhangi bir t anında çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonunu (mg/L)

q_t : t anında birim kütle adsorban başına adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

V : Çözelti hacmini (L)

M : Kullanılan adsorban kütlesi (g) ifade etmektedir.

7.5 Box-Behnken Tasarım Metodu

Bu çalışmada, metilen mavisi boyasının susam küspesi üzerinde giderimini etkileyen adsorpsiyon prosesi parametrelerini incelemek için üç faktörlü bir Box-Behnken tasarımı uygulanmıştır. Bu çalışmada, üç ana bağımsız metilen mavisi giderme etkinliği üzerindeki etkilerini değerlendirmek ve optimize etmek için toplamda 17 deney yapılmıştır. Deneysel parametreler olarak sıcaklık (T = X_1: 20, 30 ve 40 ^oC), pH (X_2: 3, 6 ve 9) ve adsorban dozu (AD = X_3: 1, 2 ve 3 g/100 mL) değerleri seçilmiştir. Başlangıç metilen mavisi boya konsantrasyonu ise 200 ppm (mg/L) olarak sabit tutulmuştur

7.6 İstatistiksel Analiz ve Model Validasyonu

Deney tasarımı analizi, Design-Expert 11 (State-Ease, Inc.) yazılımı ile yapılmıştır. Polinom regresyon modellemesi, yanıt değişkeni ve üç farklı işlem değişkeninin karşılık gelen kodlanmış değerleri arasında yapılmış ve en uygun model denklemi elde edilmiştir. Modelin hassasiyetini arttırmak için 5 orta nokta deneyi yapılmıştır. Bu noktalar, deneylerin rastgele hatalarını, doğrusal olmama ve tekrarlanabilirliğini araştırmak ve hata varyansı tahmini için ek serbestlik dereceleri sağlamak üzere tasarıma eklenmiştir. Modelin istatistiksel analizi ANOVA ile değerlendirilmiştir. R^2 ile istatistiksel önemi olan F-testi değerleri hesaplanmıştır.

7.7 Değişkenlerin Etki Analizi

Bağımsız değişkenlerin etkilerinin ve bunların bağımlı değişken üzerindeki etkileşimlerinin daha iyi anlaşılması için, ölçülen tepkilere göre 3D yanıt yüzey çizimleri kuadratik modele göre gerçekleştirilmiştir.

8
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1 Deneysel Tasarım

Sıcaklık, pH ve adsorban dozajı bağımsız proses değişkenleri olarak seçilmiştir. Yanıt ve süreç değişkenleri arasındaki matematiksel ilişkinin modellenmesi için ikinci dereceden polinom modeli olan Box-Behnken modeli kullanılnıştır. Box-Behnken modelinde, seçilen parametreler ve seviyeleri Tablo 8.1'de verilmiştir. Metilen mavisi boyasının giderimi için deneysel değişkenler olarak sıcaklık ($T = X_1$), pH (X_2) ve adsorban dozajı ($AD = X_3$) seçilmiştir. Seçilen değişkenlerin farklı kombinasyonlarına karşılık deneysel tasarımdan elde edilen sonuçlar Tablo 8.2'de sunulmuştur. 17 adet deneye ait zamana karşılık elde edilen metilen mavisi yüzde giderim değerleri Şekil 8.1-8.17'de grafiksel olarak sunulmuştur. Şekil 8.1-8.17'e ait veriler, Ek-A bölümünde Tablo A.1-A.17'de verilmiştir.

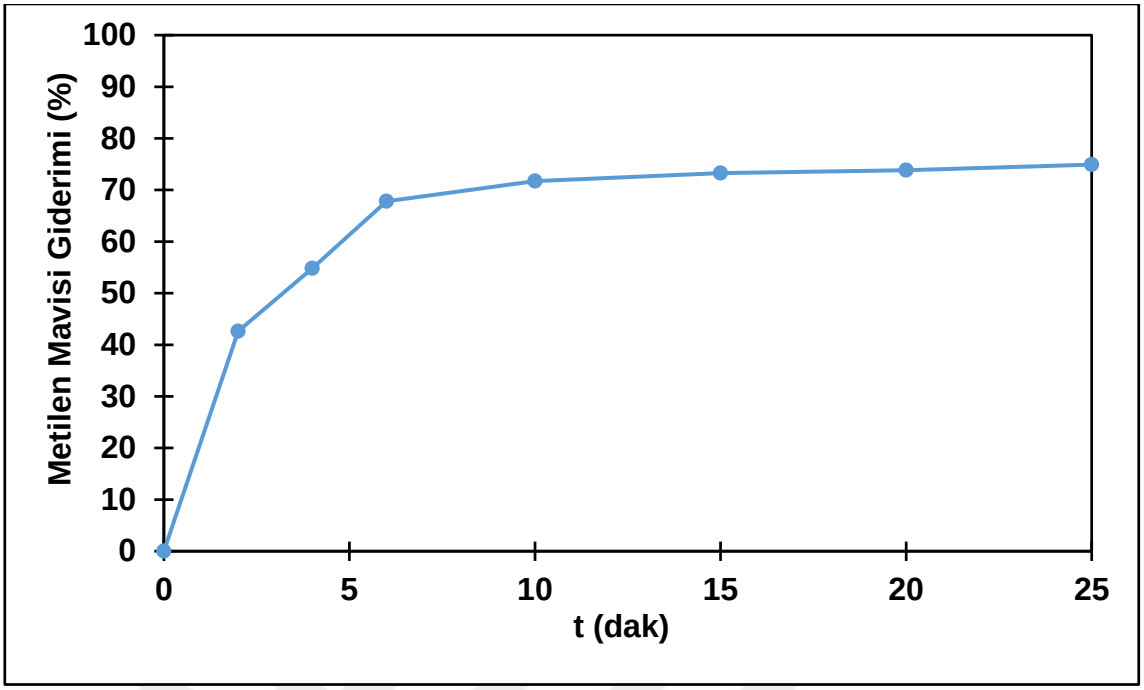
Tablo 8.1 Seçilen parametreler ve seviyeleri

Faktör	Birim	Düşük (-1)	Orta (0)	Yüksek (+1)
T, Sıcaklık (X_1)	^oC	20	30	40
pH (X_2)	-	3	6	9
AD, Adsorban Dozajı (X_3)	g/100 mL	1	2	3

Tablo 8.2 Üç boyutlu tasarım matrisi Box-Behnken tasarım koşulları

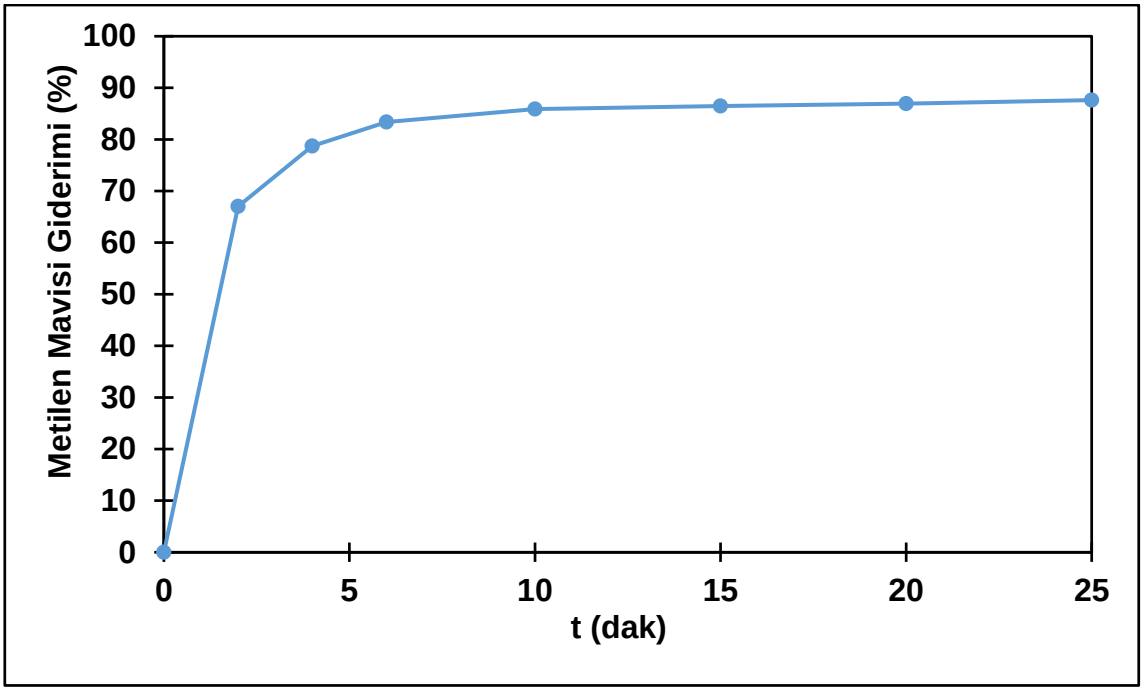
Deney No	X_1 T (^oC)	X_2 pH	X_3 AD (g/100 mL)
1	30	3	3
2	20	6	3
3	30	6	2
4	20	6	1
5	30	6	2
6	30	9	1
7	20	9	2
8	30	6	2
9	30	3	1
10	30	6	2
11	40	6	1
12	20	3	2
13	40	3	2
14	30	6	2
15	30	9	3
16	40	6	3
17	40	9	2

DENEY NO 1: T = 30 °C, pH = 3 ve AD = 3 g/100 mL



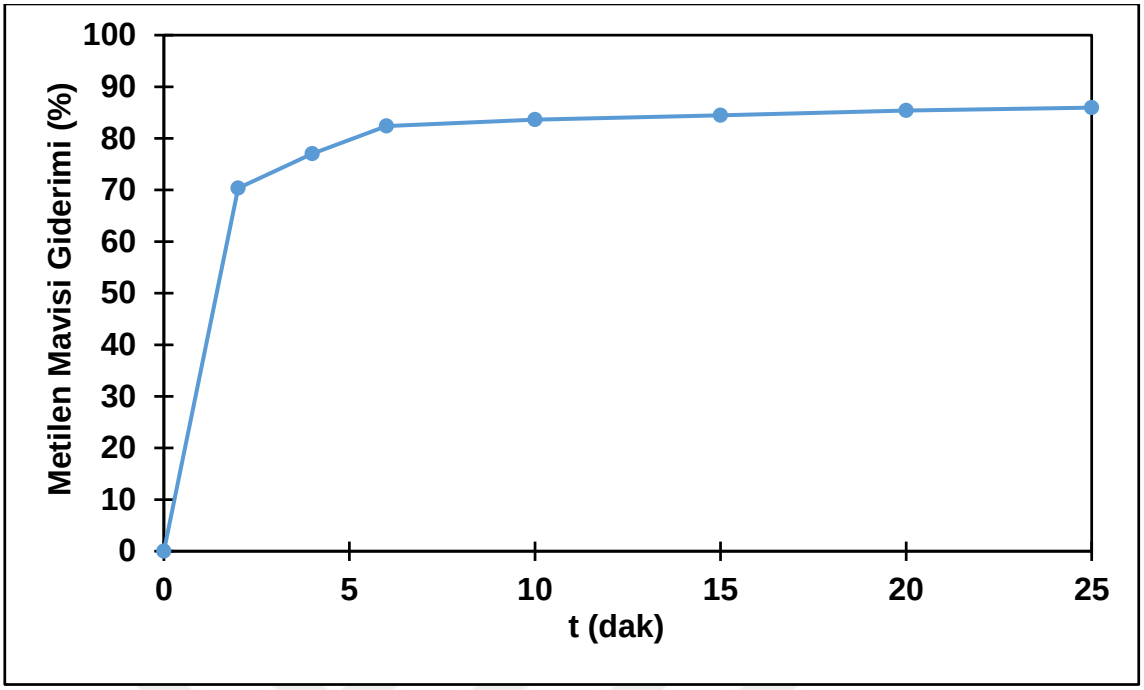
Şekil 8.1 Deney No 1'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 °C, pH = 3, AD = 3 g/100 mL)

DENEY NO 2: T = 20 °C, pH = 6 ve AD = 3 g/100 mL



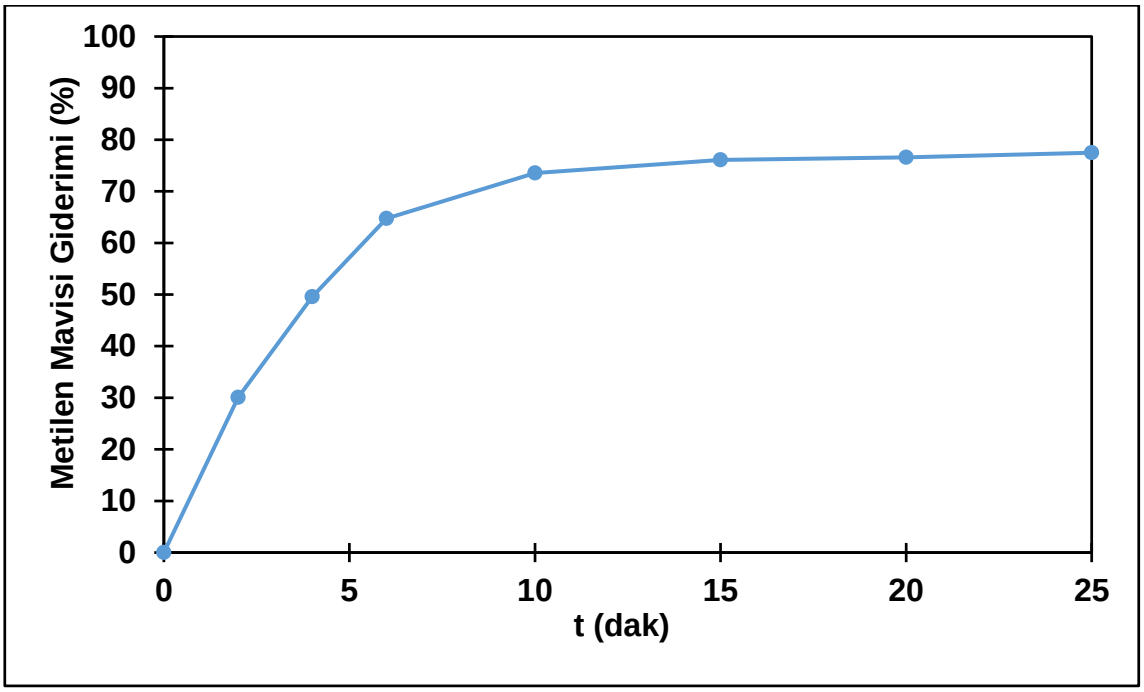
Şekil 8.2 Deney No 2'ye ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 20 °C, pH = 6, AD = 3 g/100 mL)

DENEY NO 3: T = 30 °C, pH = 6 ve AD = 2 g/100 mL



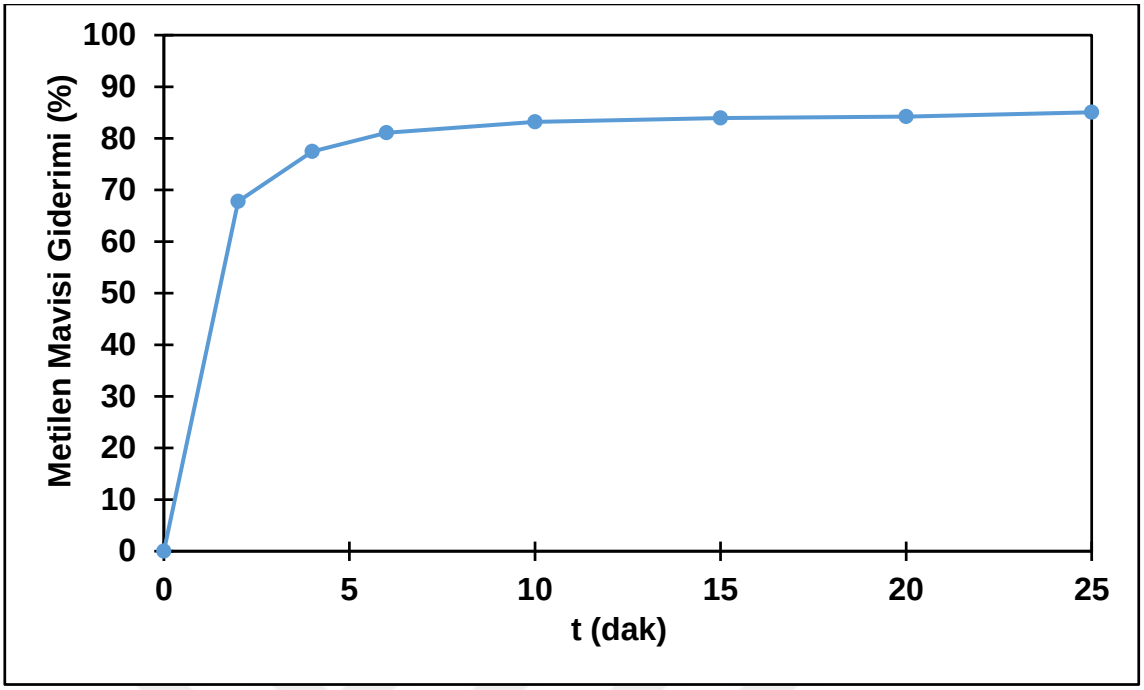
Şekil 8.3 Deney No 3'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 °C, pH = 6, AD = 2 g/100 mL)

DENEY NO 4: T = 20 °C, pH = 6 ve AD = 1 g/100 mL



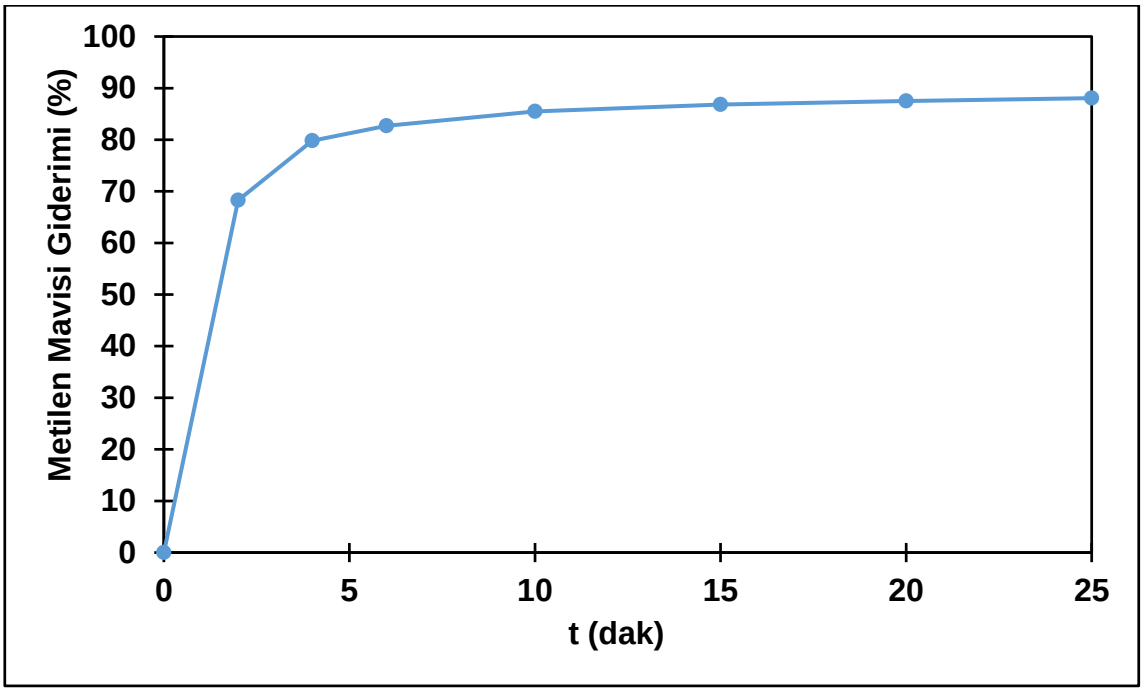
Şekil 8.4 Deney No 4'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 20 °C, pH = 6, AD = 1 g/100 mL)

DENEY NO 5: T = 30 °C, pH = 6 ve AD = 2 g/100 mL



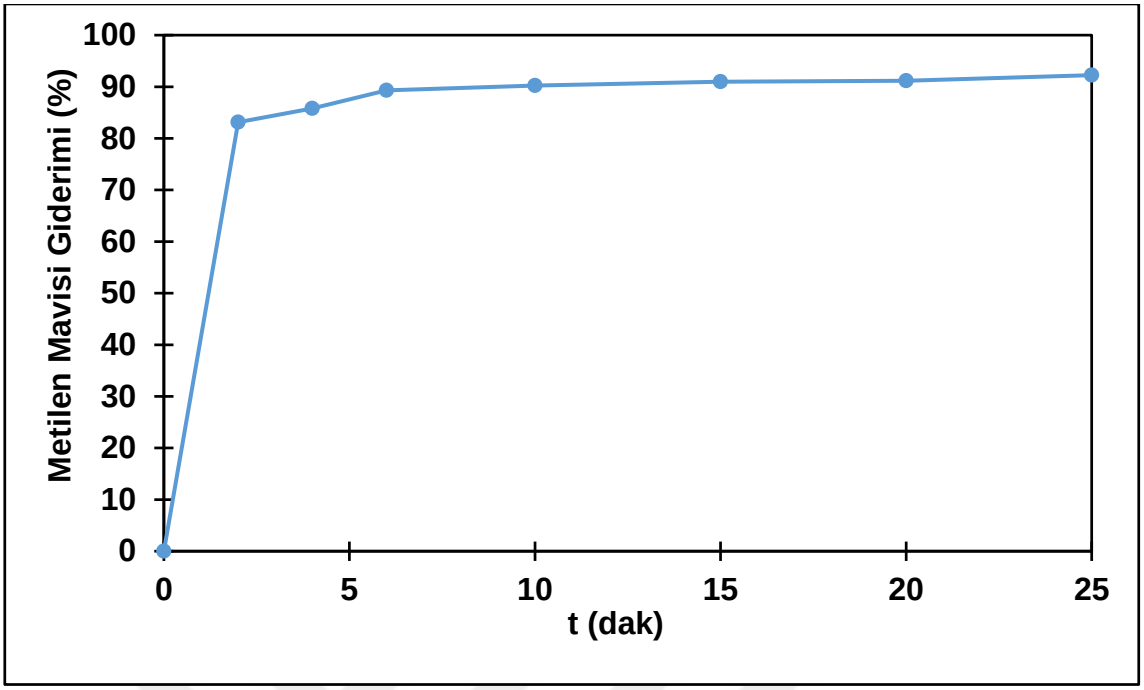
Şekil 8.5 Deney No 5'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 °C, pH = 6, AD = 2 g/100 mL)

DENEY NO 6: T = 30 °C, pH = 9 ve AD = 1 g/100 mL



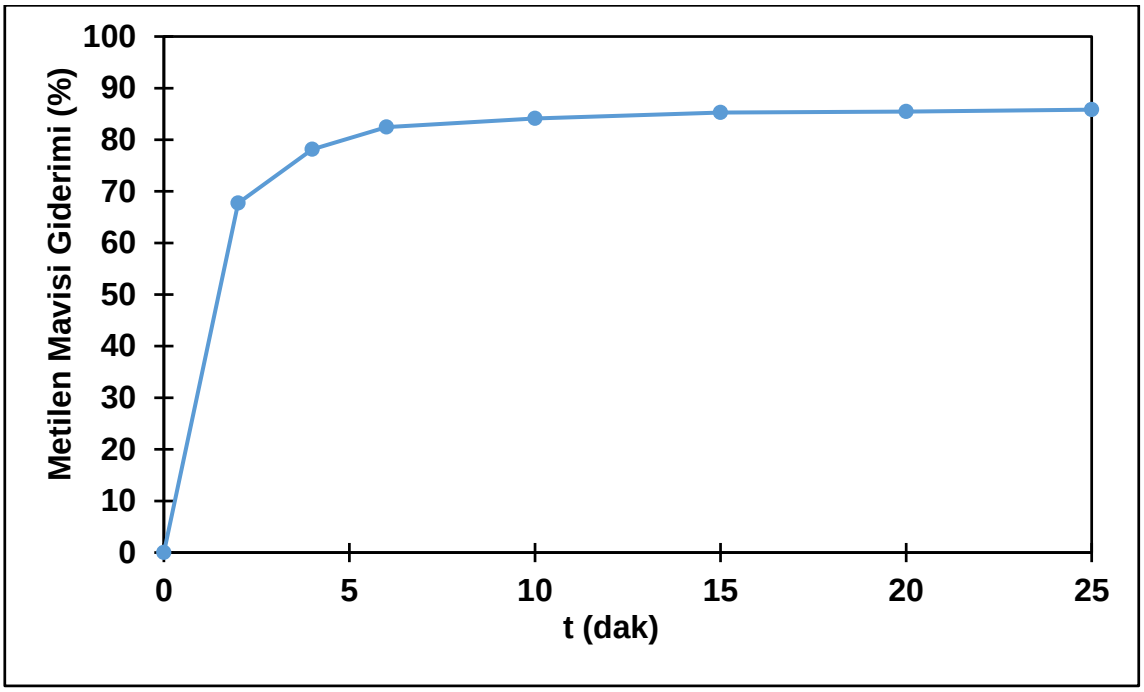
Şekil 8.6 Deney No 6'ya ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 °C, pH = 9, AD = 1 g/100 mL)

DENEY NO 7: T = 20 °C, pH = 9 ve AD = 2 g/100 mL



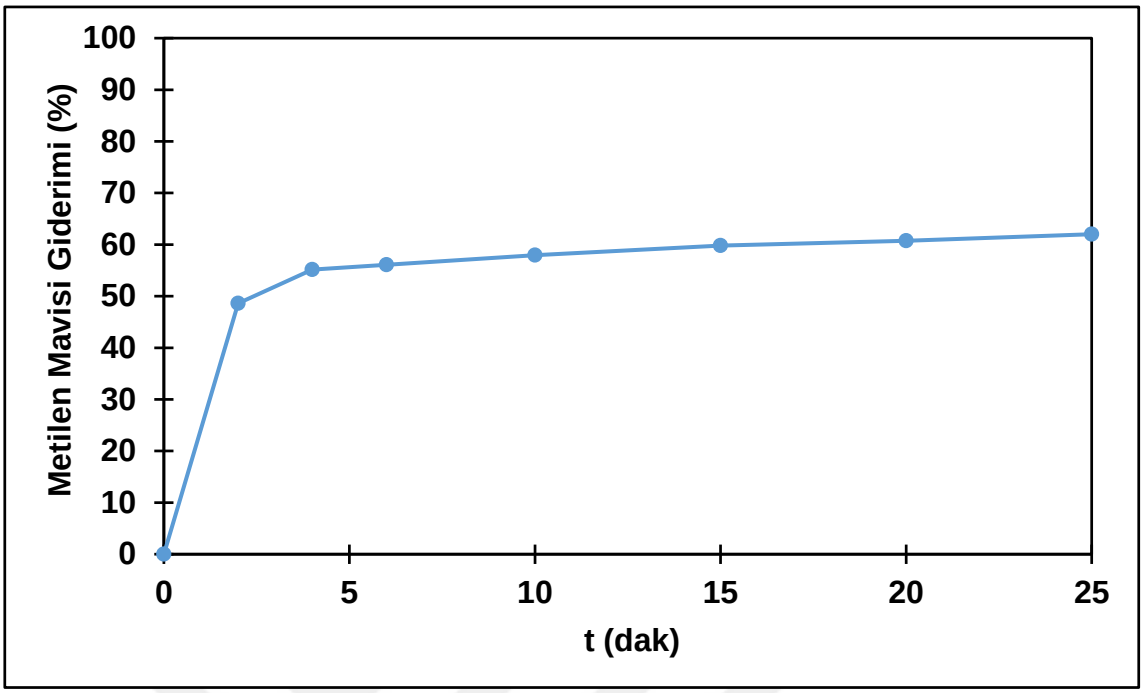
Şekil 8.7 Deney No 7'ye ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 20 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

DENEY NO 8: T = 30 °C, pH = 6 ve AD = 2 g/100 mL



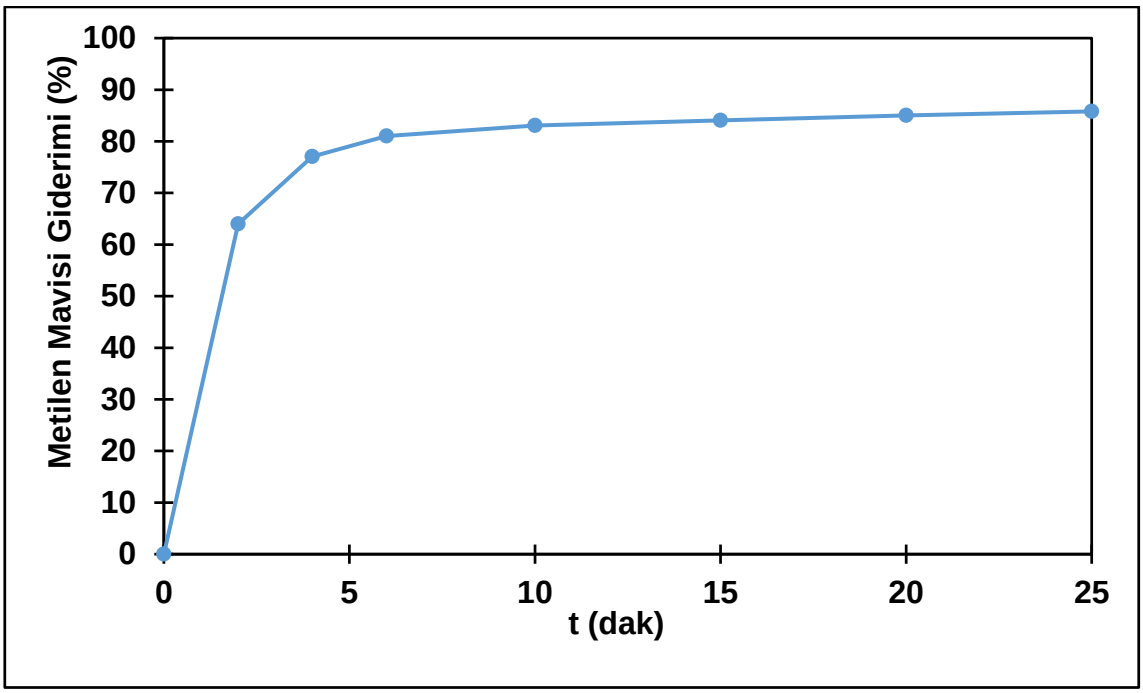
Şekil 8.8 Deney No 8'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 °C, pH = 6, AD = 2 g/100 mL)

DENEY NO 9: T = 30 °C, pH = 3 ve AD = 1 g/100 mL



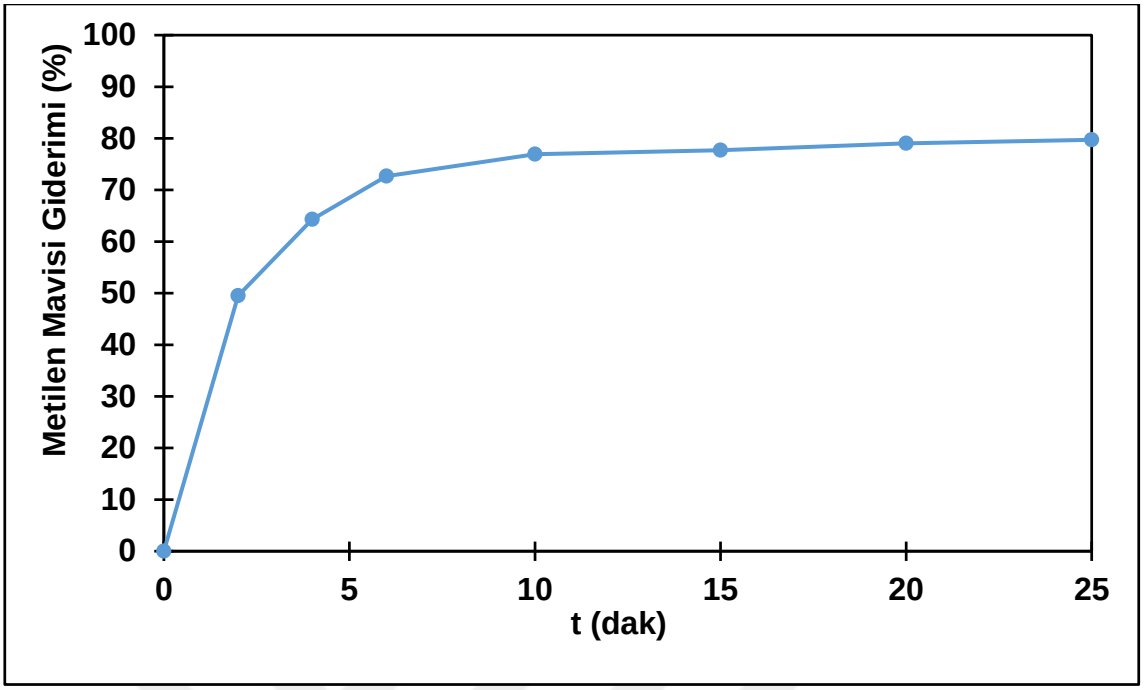
Şekil 8.9 Deney No 9'a ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 °C, pH = 3, AD = 1 g/100 mL)

DENEY NO 10: T = 30 °C, pH = 6 ve AD = 2 g/100 mL



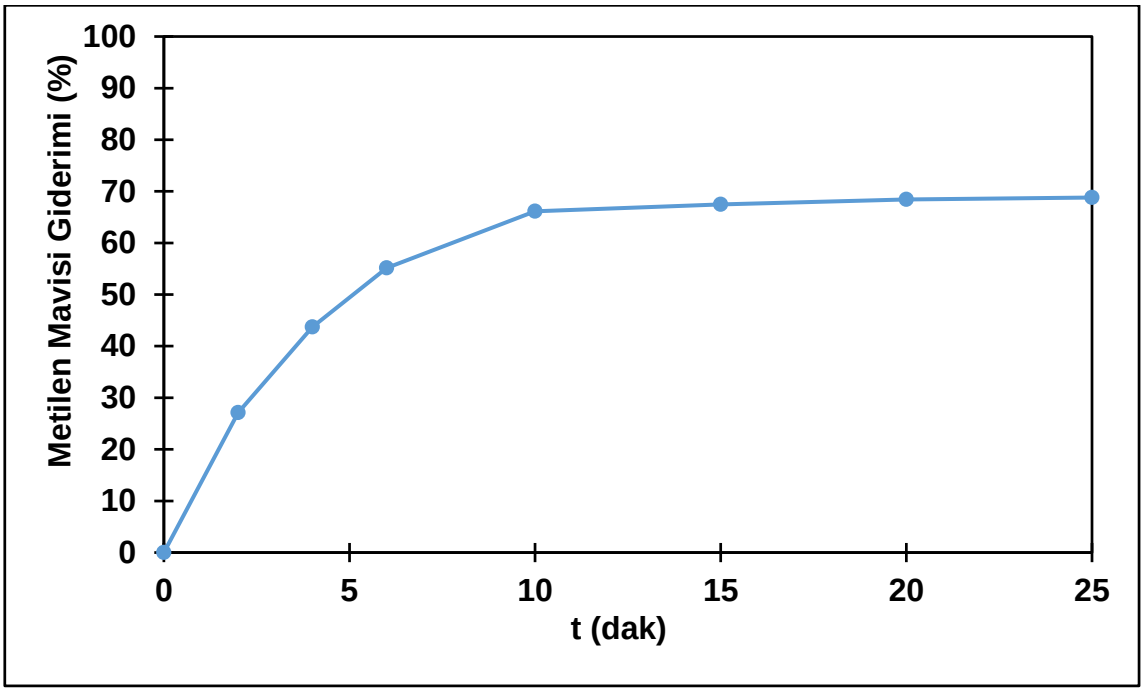
Şekil 8.10 Deney No 10'a ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 °C, pH = 6, AD = 2 g/100 mL)

DENEY NO 11: T = 40 °C, pH = 6 ve AD = 1 g/100 mL



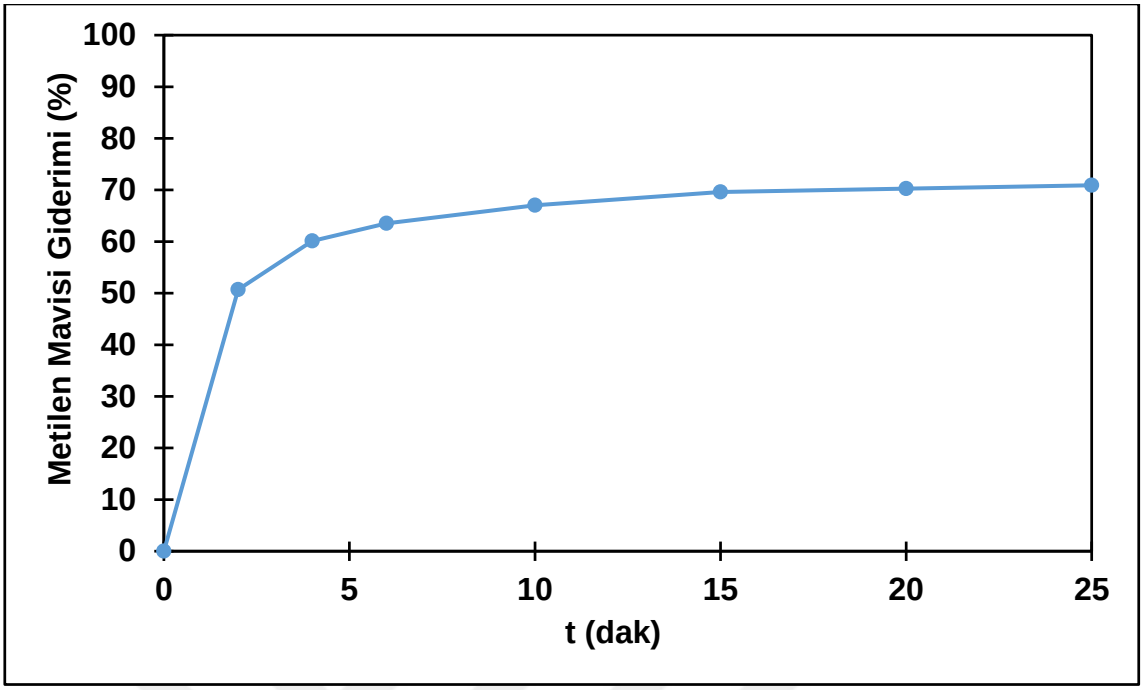
Şekil 8.11 Deney No 11'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 40 ºC, pH = 6, AD = 1 g/100 mL)

DENEY NO 12: T = 20 °C, pH = 3 ve AD = 2 g/100 mL



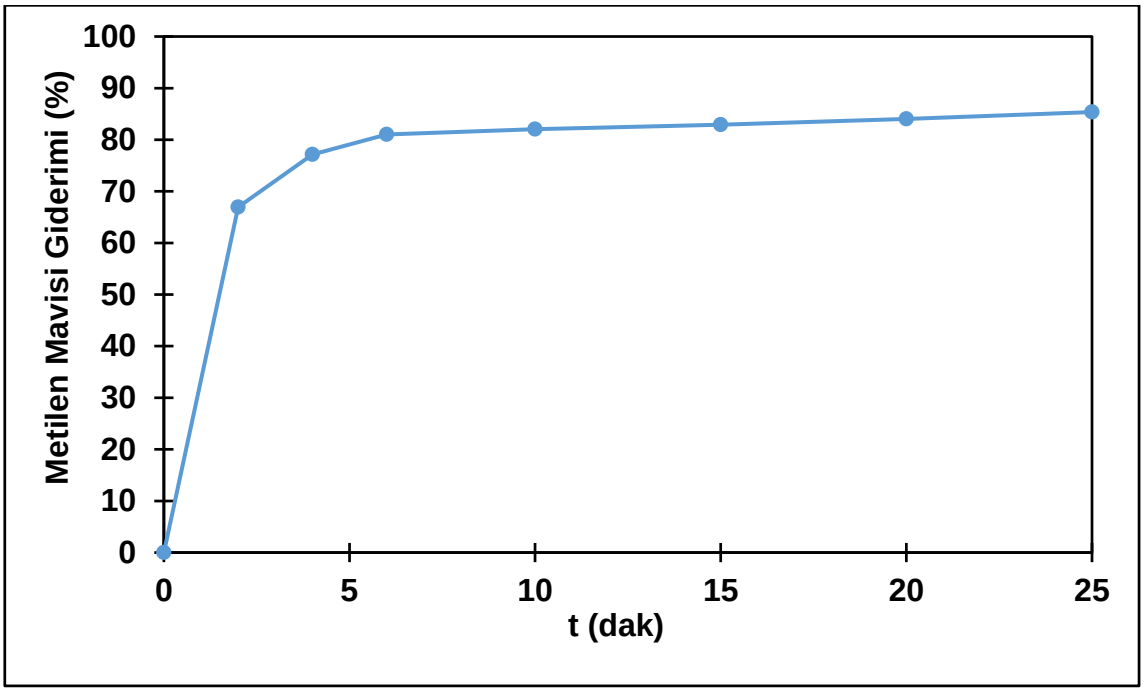
Şekil 8.12 Deney No 12'ye ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 20 ºC, pH = 3, AD = 2 g/100 mL)

DENEY NO 13: T = 40 °C, pH = 3 ve AD = 2 g/100 mL



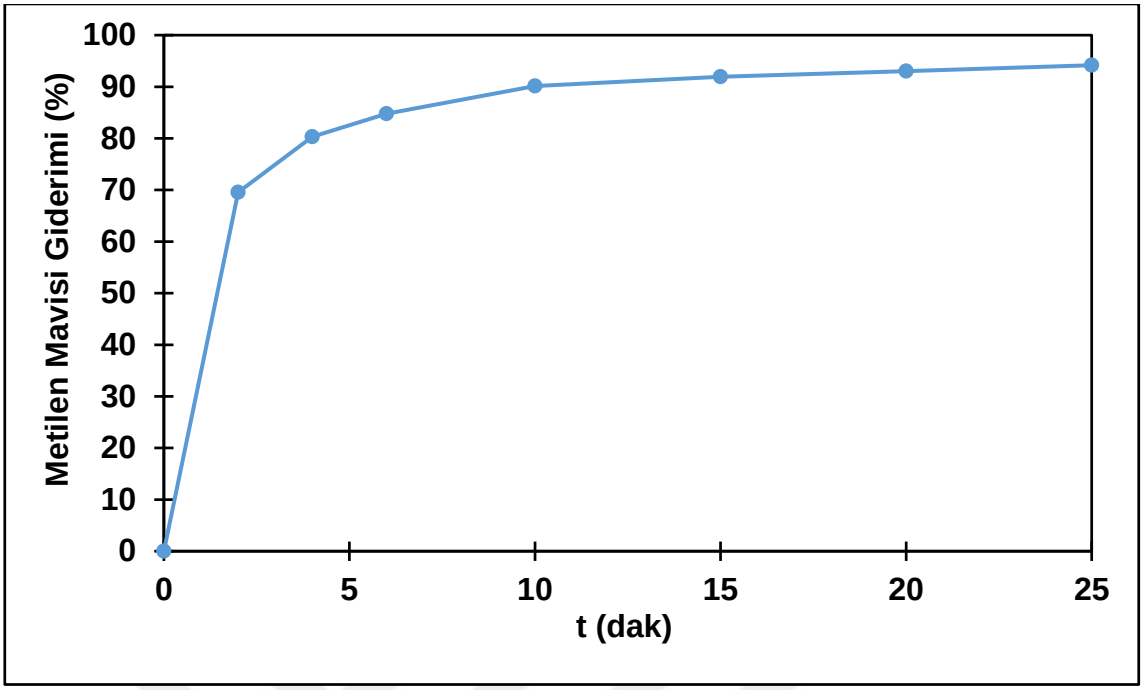
Şekil 8.13 Deney No 13'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 40 °C, pH = 3, AD = 2 g/100 mL)

DENEY NO 14: T = 30 °C, pH = 6 ve AD = 2 g/100 mL



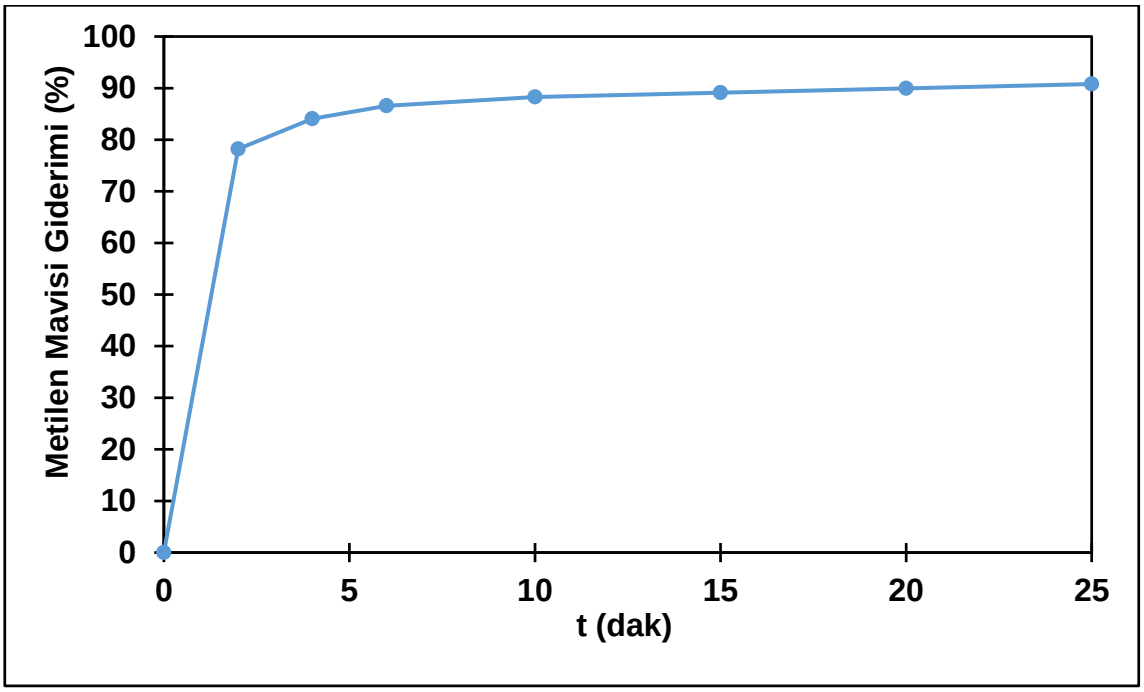
Şekil 8.14 Deney No 14'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 °C, pH = 6, AD = 2 g/100 mL)

DENEY NO 15: T = 30 °C, pH = 9 ve AD = 3 g/100 mL



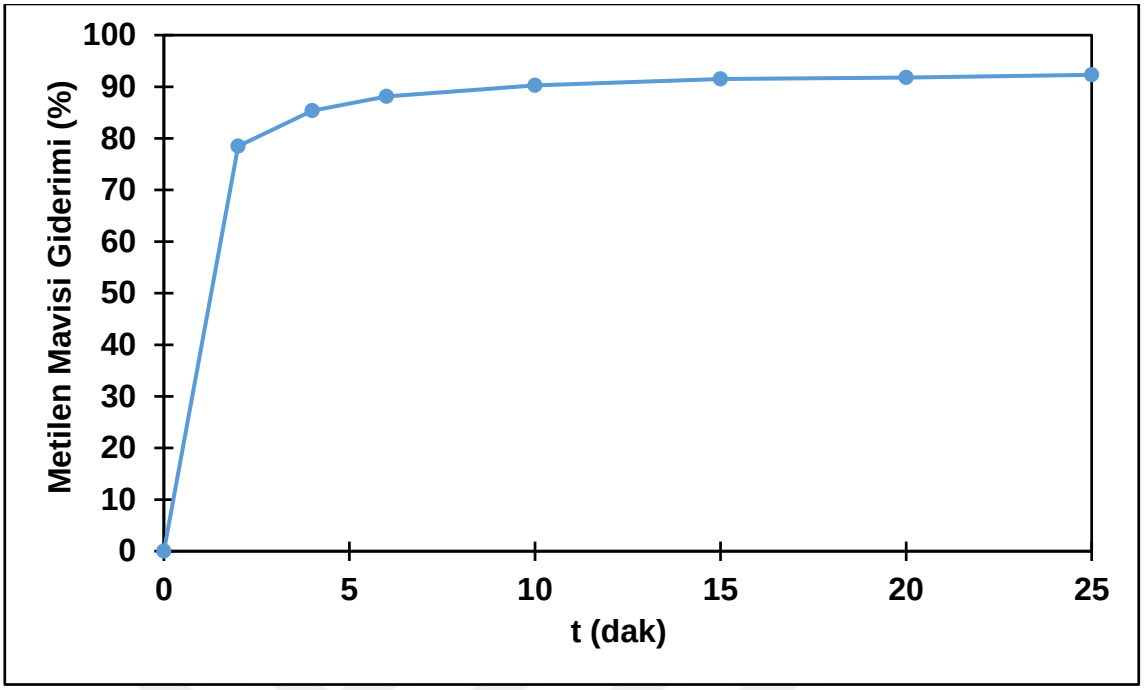
Şekil 8.15 Deney No 15'e ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 30 ºC, pH = 9, AD = 3 g/100 mL)

DENEY NO 16: T = 40 °C, pH = 6 ve AD = 3 g/100 mL



Şekil 8.16 Deney No 16'ya ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 40 ºC, pH = 6, AD = 3 g/100 mL)

DENEY NO 17: T = 40 °C, pH = 9 ve AD = 2 g/100 mL



Şekil 8.17 Deney No 17'ye ait metilen mavisi giderim yüzde değerleri (T = 40 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

Seçilen deneysel parametrelere göre gerçekleştirilen 17 adet deneye ait elde edilen metilen mavisi giderim yüzdeleri Tablo 8.3'te verilmiştir. Bu değerlere göre yapılan deneysel tasarım sonucunda, metilen mavisi giderimi yüzde değerleri ($\%G_{MM}$) ile bağımsız değişkenler arasındaki ampirik ilişkinin ikinci dereceden polinom denklemine uyduğu bulunmuştur (Denklem 8.1).

$$\%G_{MM} = 16.505 + 0.278(T) + 11.163(pH) + 13.703(AD) - 0.017(T)(pH) + 0.023(T)(AD) - 0.567(pH)(AD) - 0.002(T^2) - 0.480(pH^2) - 1.490(AD^2) \quad (8.1)$$

Tablo 8.3 Üç seviyeli tasarım matrisi Box-Behnken tasarım doğrulama koşulları ve yanıtları

Deney No	X_1 T (°C)	X_2 pH	X_3 AD (g/100 mL)	$\%G_{MM}$
1	30(0)	3(-1)	3(1)	74.91
2	20(-1)	6(0)	3(1)	87.62
3	30(0)	6(0)	2(0)	85.97
4	20(-1)	6(0)	1(-1)	77.47
5	30(0)	6(0)	2(0)	85.04
6	30(0)	9(1)	1(-1)	88.07
7	20(-1)	9(1)	2(0)	92.26
8	30(0)	6(0)	2(0)	85.82
9	30(0)	3(-1)	1(-1)	62.00
10	30(0)	6(0)	2(0)	85.79
11	40(1)	6(0)	1(-1)	79.72
12	20(-1)	3(-1)	2(0)	68.79
13	40(1)	3(-1)	2(0)	70.91
14	30(0)	6(0)	2(0)	85.36
15	30(0)	9(1)	3(1)	94.18
16	40(1)	6(0)	3(1)	90.78
17	40(1)	9(1)	2(0)	92.32

8.2 Model Doğrulama

Box-Behnken modellerinin istatistiksel önemi ANOVA analizi ile değerlendirilmiştir. Yanıt yüzeyi metodolojisine göre gerçekleştirilen ANOVA analizi ise Tablo 8.4'te verilmiştir. Tablo 8.4'te verilen verilere göre önemli uyumsuzluk değeri (0.05'ten fazla) bulunmuştur. Veriler, Quadratik modelin geçerli olduğunu göstermiş olup elde edilen modelin tasarım alanında başarıyla kullanılabileceğini ortaya koymuştur. R^2 değeri 0.9957 olarak hesaplanmış olup deneysel veriler ile öngörülen değerler arasında yüksek korelasyon olduğu ispatlanmıştır.

Ayrıca, F değeri (85.19) düşük olasılık değeri ($p < 0.0001$), regresyon modeli için belirli bir serbestlik derecesi ve güven düzeyi için yüksek bir önem arz etmektedir. Bu bulgular, elde edilen modelin söz konusu deneysel çalışma için geçerli olduğunu göstermektedir ($p<0.0001$). Uygulanan modelin, 'lack of fit' değerinin anlamlı olmadığı ($p = 0.0950$) ve deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçların, deneysel hataları içermediği görülmüştür.

Tablo 8.5'te karelerin sıralı model toplamı, Tablo 8.6'da ise yanıt yüzeyinde ikinci dereceden modeller için varyans analizi verilmiştir. Şekil 8.18'de, elde edilen ve öngörülen metilen mavisi giderim yüzde değerlerine ait karşılaştırma grafiği, Şekil 8.19'da ise metilen mavisi giderim yüzde değerleri üzerine proses değişkenlerinin etkisini gösteren kübik grafik sunulmuştur.

Tablo 8.4 Quadratik model varyans analizi (ANOVA)

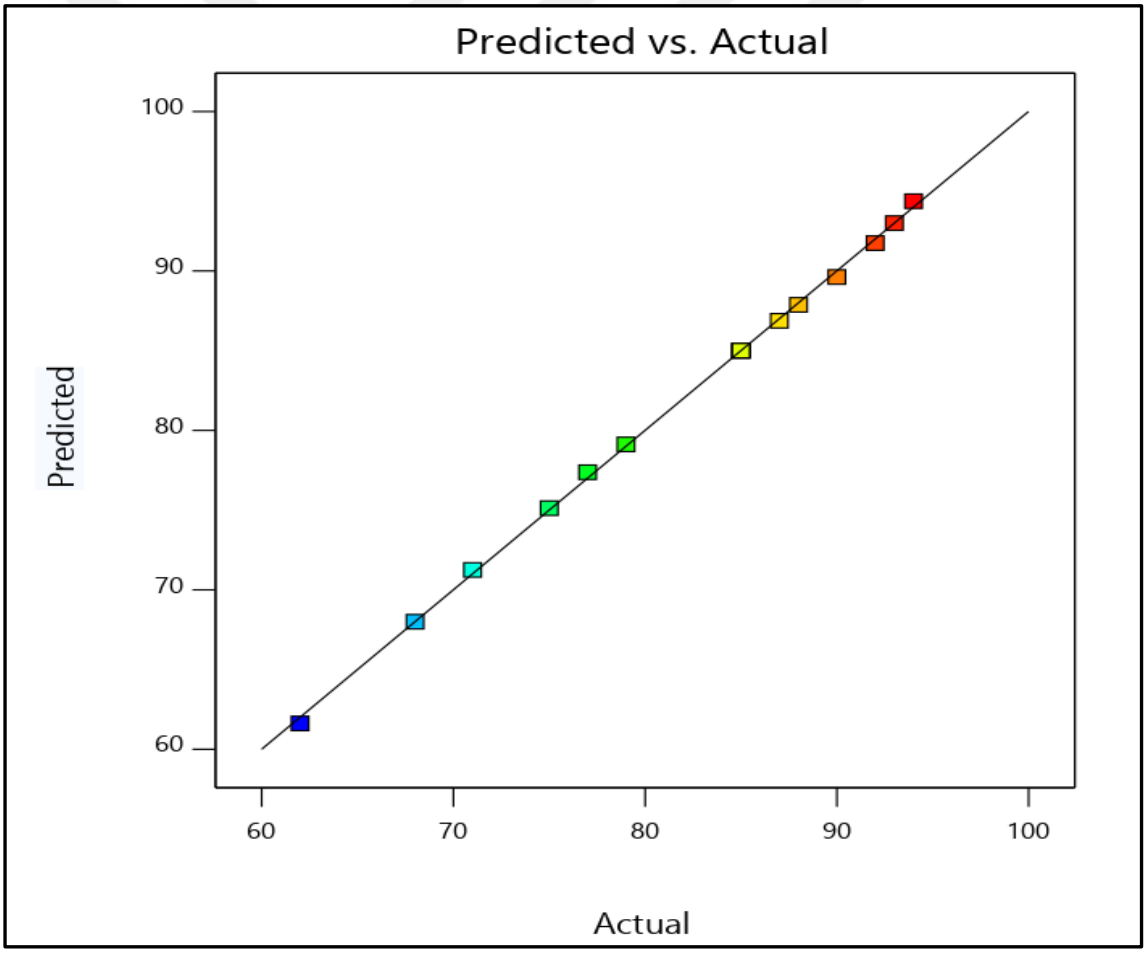
Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri	
Model	1331.89	9	147.99	410.65	< 0.0001	önemli
A-Sıcaklık	7.20	1	7.20	19.98	< 0.0001	
B-pH	1017.46	1	1017.46	2823.36	< 0.0001	
C-Adsorban Dozajı	202.31	1	202.31	561.38	< 0.0001	
AB	1.06	1	1.06	2.94	0.0185	
AC	0.2070	1	0.2070	0.5745	0.1705	
BC	11.56	1	11.56	32.08	< 0.0001	
A^2	0.1844	1	0.1844	0.5116	0.1611	
B^2	78.46	1	78.46	217.72	< 0.0001	
C^2	9.34	1	9.34	25.91	< 0.0001	
Residual	2.52	7	0.3604			
Lack of Fit	1.93	3	0.6434	4.34		
Hata	0.5925	4	0.1481			
Toplam	1334.41	16				

Tablo 8.5 Karelerin sıralı model toplamı

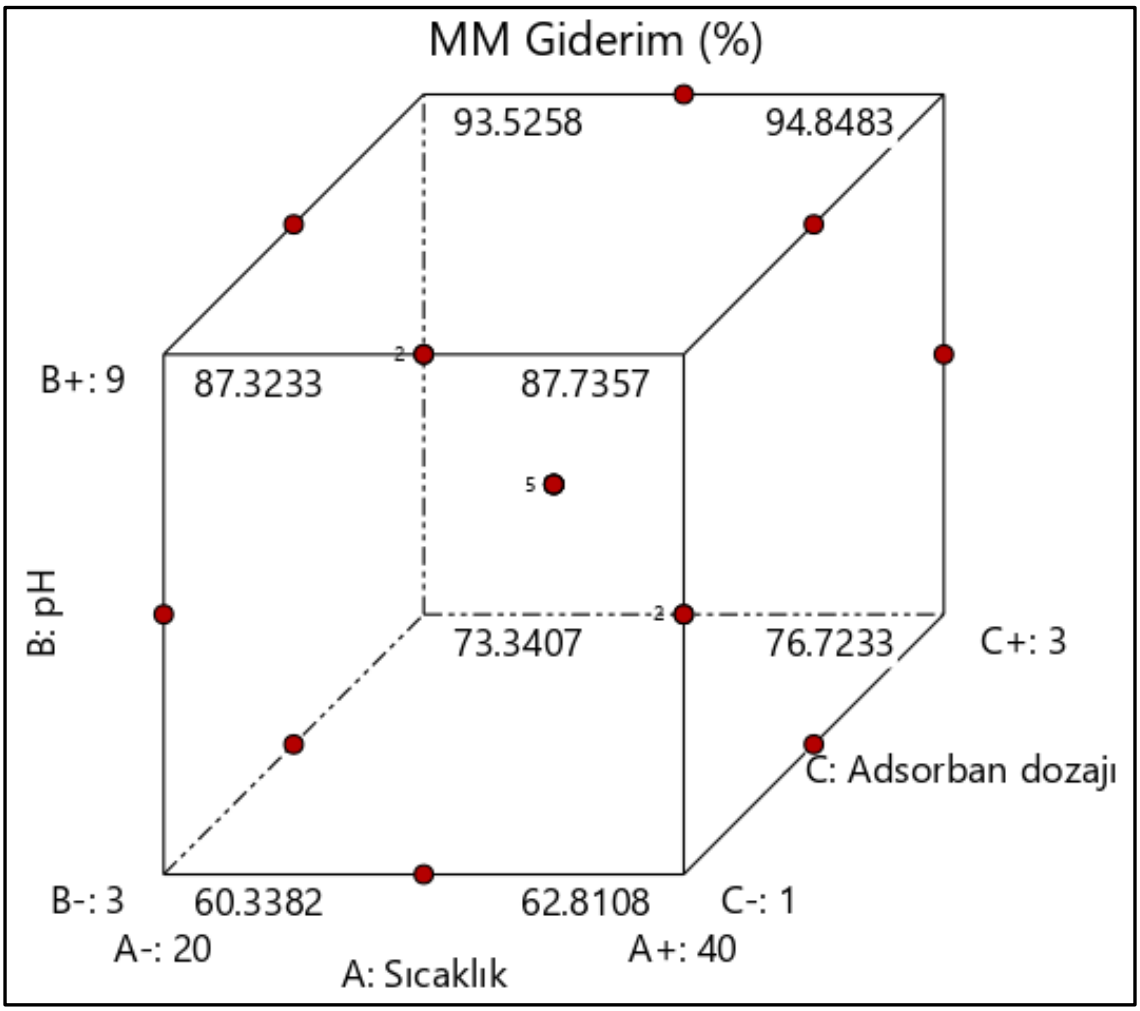
Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri	
Ortalama ve Toplam	1.165E+05	1	1.165E+05			
Doğrusal ve Ortalama	1226.96	3	408.99	49.48	< 0.0001	
2FI ve Doğrusal	12.83	3	4.28	0.4519	0.7216	
Quadratik ve 2FI	**92.10**	**3**	**30.70**	**85.19**	**< 0.0001**	**Önerilen**
Kubik ve Quatratik	1.93	3	0.6434	4.34	0.0950	Geçersiz
Residual	0.5925	4	0.1481			
Toplam	1.178E+05	17	6928.59			

Tablo 8.6 Yanıt yüzeyinde ikinci dereceden modeller için varyans analizi

Kaynak	**Ardaşık p-value**	**Lack of Fit p-value**	**Adjusted R^2**	**Predicted R^2**	
Linear	< 0.0001	0.0004	0.9009	0.8608	
2FI	0.7216	0.0002	0.8865	0.7578	
Quadratik	**< 0.0001**	**0.0950**	**0.9957**	**0.9762**	**Önerilen**
Kübik	0,0950		0.9982		Geçersiz



Şekil 8.18 Elde edilen ve öngörülen metilen mavisi yüzde giderim değerlerine ait karşılaştırma grafiği



Şekil 8.19 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine proses değişkenlerinin etkisini gösteren kübik grafik

8.3 Metilen Mavisi Giderimine Proses Değişkenlerinin Etkisinin İncelenmesi

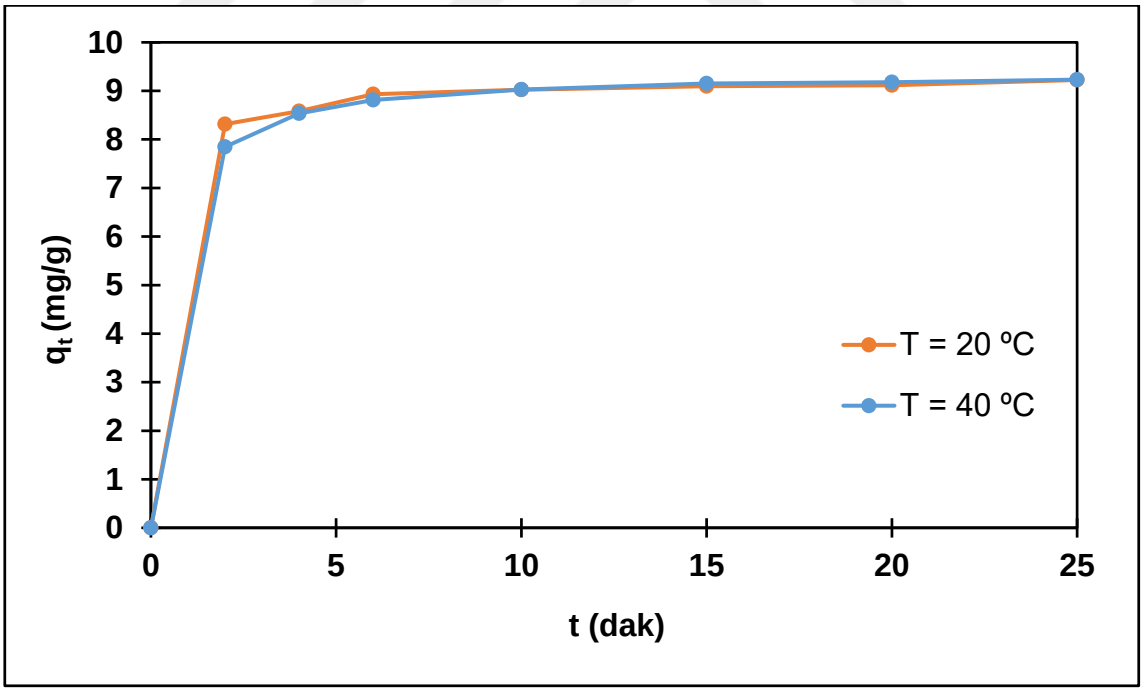
8.3.1 Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon deneyleri pH 9'da ve 2 g/100 mL adsorban dozajında, farklı sıcaklık değerlerinde (T = 20 ºC ve 40 ºC) 25 dakika süresince gerçekleştirilerek, metilen mavisi giderimi üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Metilen mavisi miktarı üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan deneylerden elde edilen; birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) değerleri Tablo 8.7'de verilmiştir ve Şekil 8.20'de grafiksel olarak sunulmuştur.

Ayrıca, pH = 9 ve 2 g/100 mL adsorban dozajında, T = 20 ºC ve T = 40 ºC değerleri için gerçekleştirilen deneylerden elde edilen metilen mavisi % giderim verileri Tablo 8.8'de verilmiştir ve Şekil 8.21'de grafiksel olarak sunulmuştur. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere göre metilen mavisi % gideriminin, pH 9'da ve 2 g/100 mL adsorban dozajında, T = 20 ºC için %92.26, T = 40 ºC için ise %92.32 olarak bulunmuştur. Şekil 8.22'de, metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi, Design expert yazılımından elde edilen 3D grafik ile gösterilmiştir. Şekil 8.22'den görüldüğü gibi, susam küspesinin metilen mavisi yüzde giderim değeri, sıcaklık artışı ile hiç değişmemiş olup sabit kalmıştır.

Tablo 8.7 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

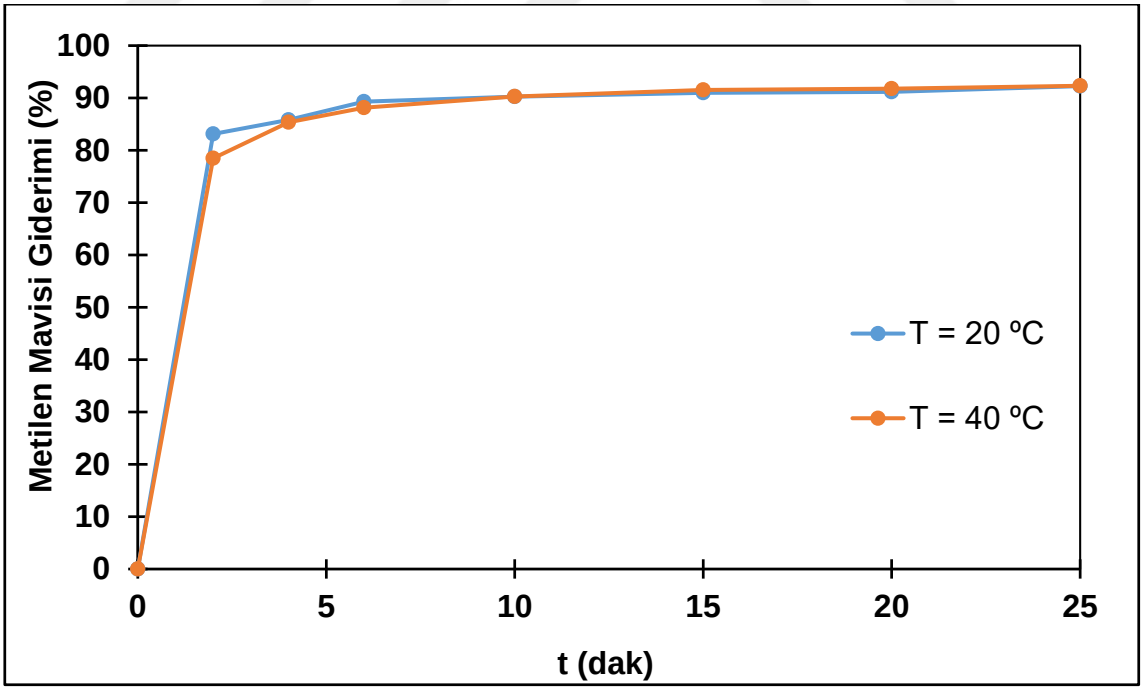
Süre (dak)	q_t (mg/g)	
	T = 20 ºC	T = 40 ºC
0	0	0
2	8.31	7.85
4	8.58	8.54
6	8.93	8.81
10	9.02	9.03
15	9.09	9.15
20	9.12	9.18
25	9.23	9.23



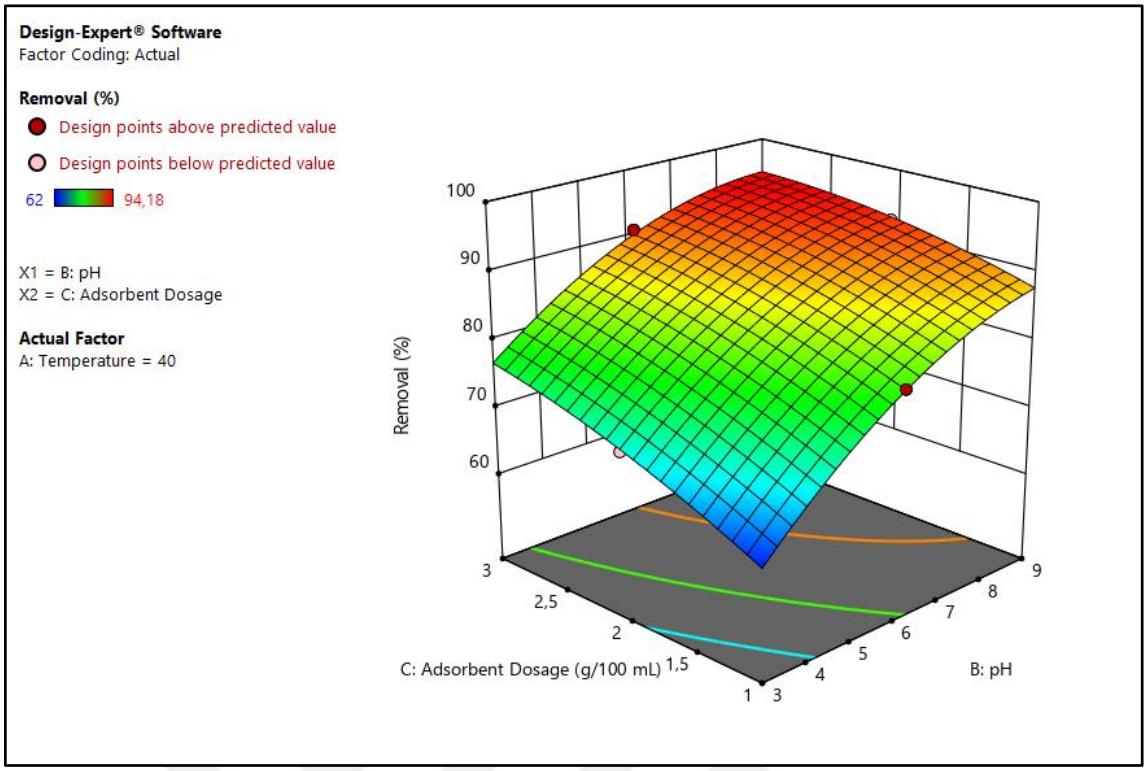
Şekil 8.20 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

Tablo 8.8 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

Süre (dak)	Metilen mavisi giderimi (%)	
	T = 20 ºC	T = 40 ºC
0	0	0
2	83.13	78.48
4	85.81	85.36
6	89.31	88.13
10	90.23	90.27
15	90.97	91.52
20	91.15	91.79
25	92.26	92.32



Şekil 8.21 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi (pH = 9, AD = 2 g/100 mL)



Şekil 8.22 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisini gösteren 3D grafiği

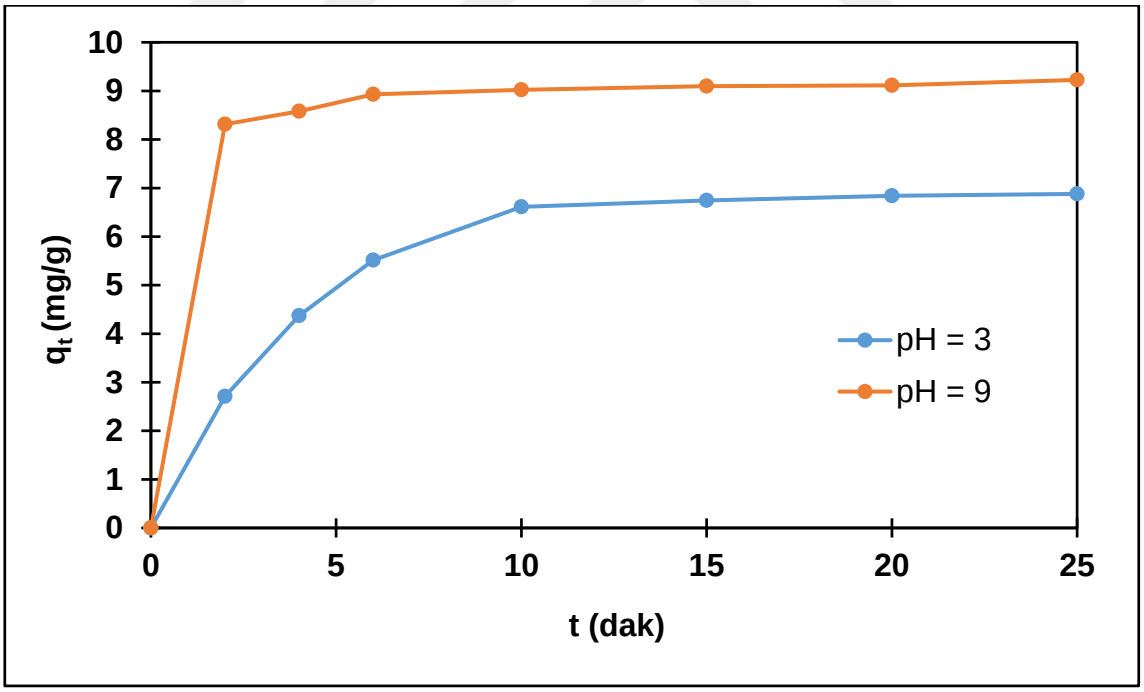
8.3.2 pH Etkisi

Adsorpsiyon deneyleri 20 ºC sıcaklık ve 2 g/100 mL adsorban dozajında, farklı pH değerlerinde (pH 3 ve 9) 25 dakika süresince gerçekleştirilerek, metilen mavisi giderimi üzerine pH'ın etkisi incelenmiştir. Metilen mavisi miktarı üzerine pH'ın etkisini incelemek için yapılan deneylerden elde edilen; birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) değerleri Tablo 8.9'da verilmiştir ve Şekil 8.23'de grafiksel olarak sunulmuştur.

Ayrıca, T = 20 ºC ve 2 g/100 mL adsorban dozajında, pH 3 ve 9 değerleri için gerçekleştirilen deneylerden elde edilen metilen mavisi % giderim verileri Tablo 8.10'da verilmiştir ve Şekil 8.24'de grafiksel olarak sunulmuştur. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere göre metilen mavisi % gideriminin, sıcaklık 20 ºC ve 2 g/100 mL adsorban dozajında, için pH 3'te %68.79, pH 9'da %92.26 olduğu bulunmuştur. Şekil 8.25'de, metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine sıcaklığın etkisi, Design expert yazılımından elde edilen 3D grafik ile gösterilmiştir. Şekil 8.25'den görüldüğü gibi, susam küspesinin metilen mavisi yüzde giderim değeri, pH artışı ile artış göstermiştir.

Tablo 8.9 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine pH'ın etkisi (T = 20 ºC, AD = 2 g/100 mL)

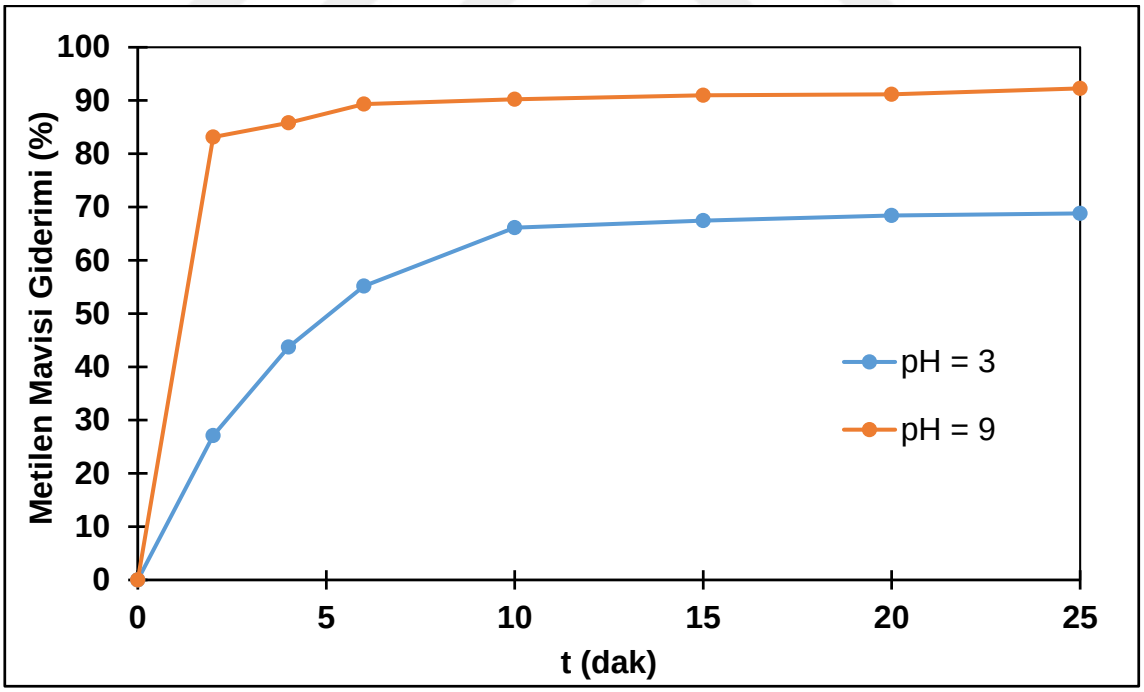
Süre (dak)	q_t (mg/g)	
	pH = 3	pH = 9
0	0	0
2	2.71	8.314
4	4.37	8.58
6	5.52	8.93
10	6.61	9.02
15	6.75	9.09
20	6.84	9.12
25	6.88	9.23



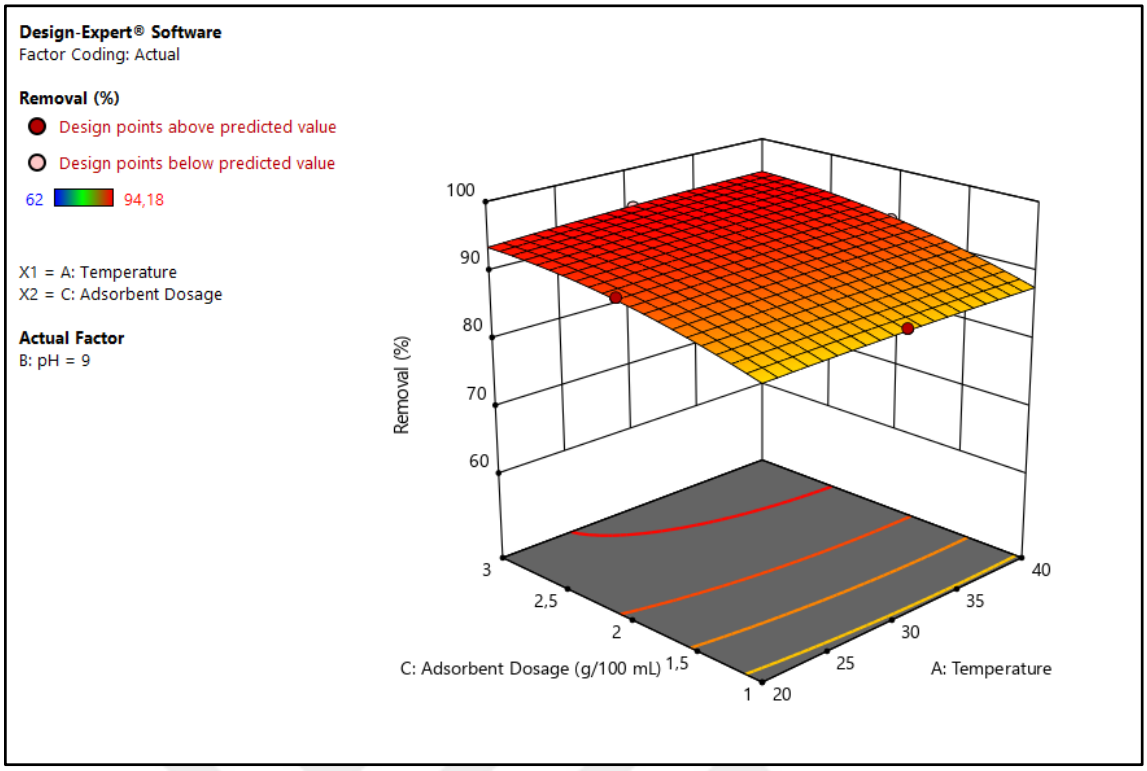
Şekil 8.23 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine pH'ın etkisi (T = 20 ºC, AD = 2 g/100 mL)

Tablo 8.10 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine pH'ın etkisi (T = 20 ºC, AD = 2 g/100 mL)

Süre (dak)	Metilen mavisi giderimi (%)	
	pH = 3	pH = 9
0	0	0
2	27.09	83.13
4	43.70	85.81
6	55.15	89.31
10	66.13	90.23
15	67.46	90.97
20	68.42	91.15
25	68.79	92.26



Şekil 8.24 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine pH'ın etkisi (T = 20 ºC, AD = 2 g/100 mL)



Şekil 8.25 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine pH'ın etkisini gösteren 3D grafiği

8.3.3 Adsorban Dozajının Etkisi

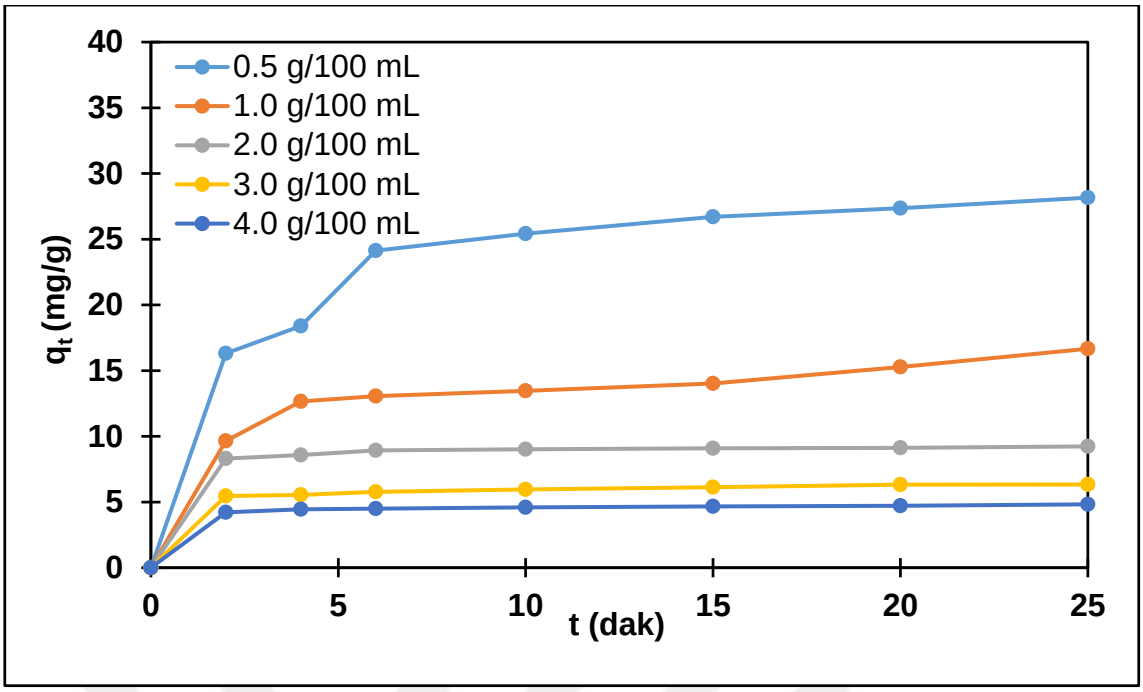
Adsorpsiyon deneyleri 20 ºC sıcaklık ve pH 9'da, farklı adsorban dozaj değerlerinde (0.5 g/100 mL, 1 g/100 mL, 2 g/100 mL, 3 g/100 mL ve 4 g/100 mL) 25 dakika süresince gerçekleştirilerek, metilen mavisi giderimi üzerine adsorban dozajının etkisi incelenmiştir. Metilen mavisi miktarı üzerine adsorban dozajının etkisini incelemek için yapılan deneylerden elde edilen; birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) değerleri Tablo 8.11'de verilmiştir ve Şekil 8.26'da grafiksel olarak sunulmuştur.

Ayrıca, T = 20 ºC ve pH 9 değerinde 0.5 g/100 mL, 1 g/100 mL, 2 g/100 mL, 3 g/100 mL ve 4 g/100 mL adsorban dozaj değerleri için gerçekleştirilen deneylerden elde edilen metilen mavisi % giderim verileri Tablo 8.12'de verilmiştir ve Şekil 8.27'de grafiksel olarak sunulmuştur. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere göre metilen mavisi % gideriminin, sıcaklık 20 ºC ve pH 9'da; 0.5 g/100 mL adsorban dozajı için %70.43, 1 g/100 mL adsorban dozajı için %83.36, 2 g/100 mL adsorban dozajı için %92.26, 3 g/100 mL adsorban dozajı için %94.97 ve 4 g/100 mL adsorban dozajı için %98.06 olduğu bulunmuştur.

Şekil 8.28'de, metilen mavisi yüzde giderim değeri üzerine adsorban dozajının etkisi, Design expert yazılımından elde edilen 3D grafik ile gösterilmiştir. Şekil 8.28'den görüldüğü gibi, susam küspesinin metilen mavisi yüzde giderim değeri, adsorban dozajının artışı ile artış göstermiştir.

Tablo 8.11 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine adsorban dozajının etkisi (T = 20 ºC, pH = 9)

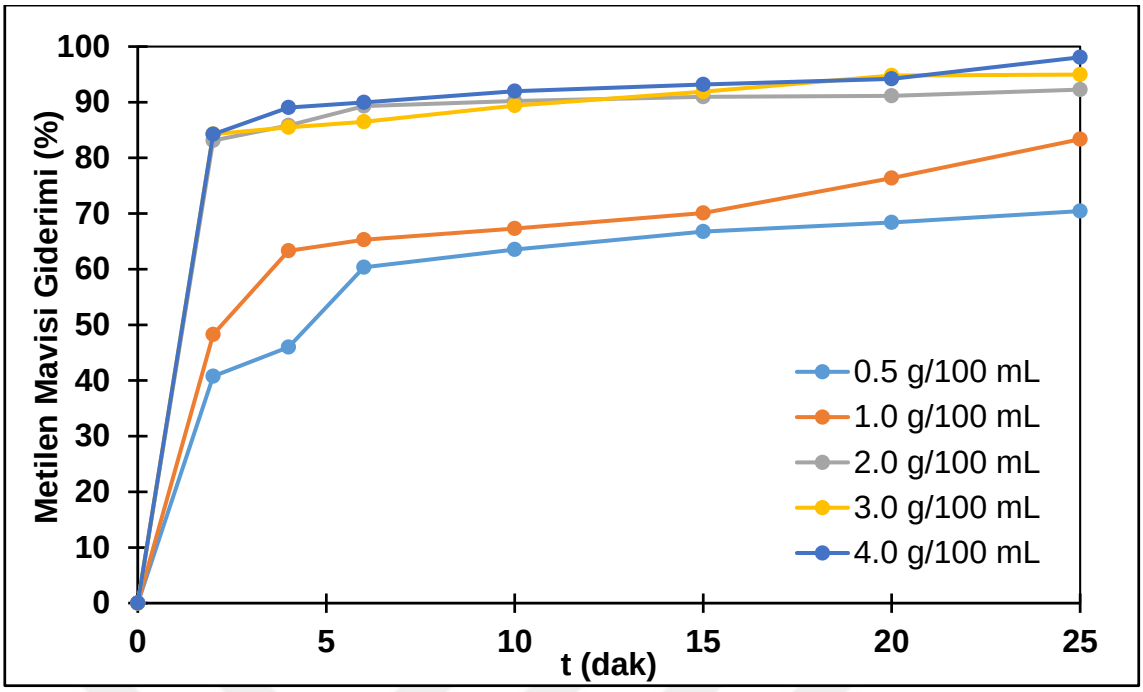
Süre (dak)	**q_t (mg/g)**				
	AD = 0.5 (g/100 mL)	**AD = 1.0 (g/100 mL)**	**AD = 2.0 (g/100 mL)**	**AD = 3.0 (g/100 mL)**	**AD = 4.0 (g/100 mL)**
0	0	0	0	0	0
2	16.31	9.65	8.31	5.46	4.21
4	18.40	12.66	8.58	5.54	4.45
6	24.13	13.06	8.93	5.77	4.49
10	25.42	13.46	9.02	5.96	4.59
15	26.70	14.02	9.09	6.13	4.66
20	27.36	15.27	9.12	6.32	4.71
25	28.17	16.67	9.23	6.33	4.90



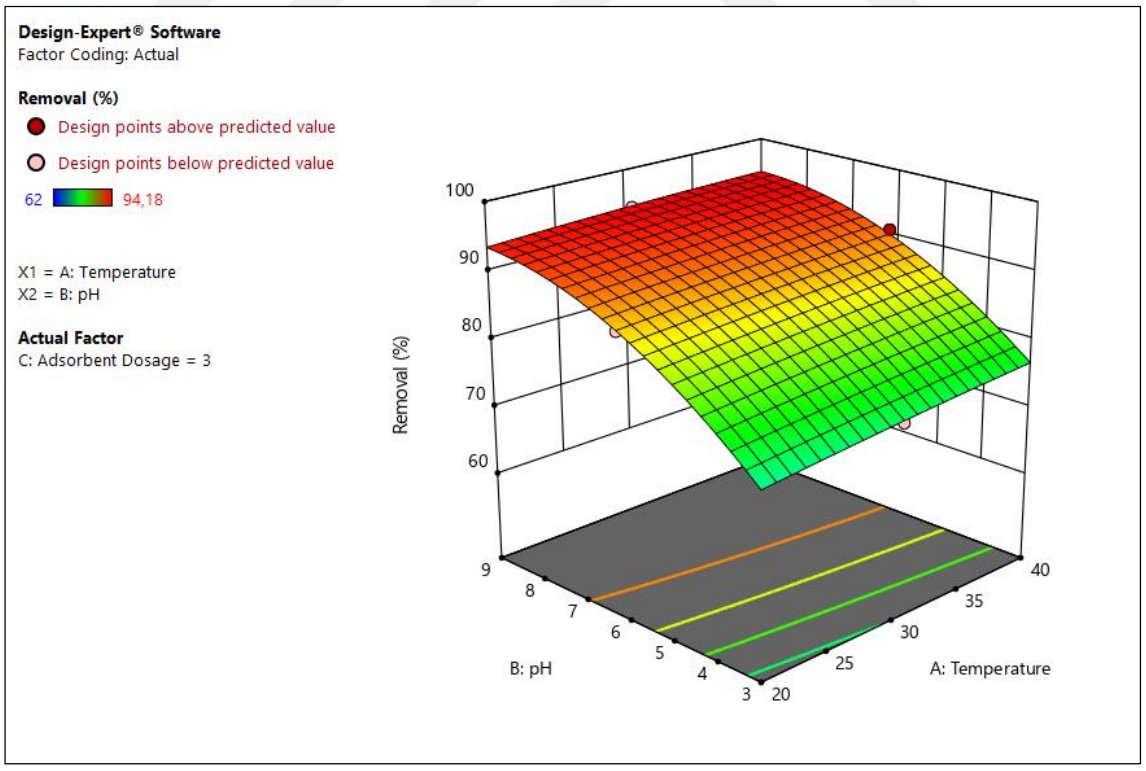
Şekil 8.26 Birim adsorban tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_t) üzerine adsorban dozajının etkisi (T = 20 ºC, pH = 9)

Tablo 8.12 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine adsorban dozajının etkisi (T = 20 ºC, pH = 9)

Süre (dak)	**Metilen mavisi giderimi (%)**				
	AD = 0.5 (g/100 mL)	**AD= 1.0 (g/100 mL)**	**AD = 2.0 (g/100 mL)**	**AD = 3.0 (g/100 mL)**	**AD = 4.0 (g/100 mL)**
0	0	0	0	0	0
2	40.77	48.26	83.13	84.26	84.24
4	46.00	63.30	85.81	85.48	89.03
6	60.33	65.30	89.31	86.49	89.95
10	63.54	67.30	90.23	89.38	91.98
15	66.76	70.09	90.97	91.89	93.18
20	68.41	76.35	91.15	94.79	94.19
25	70.43	83.36	92.26	94.97	98.06



Şekil 8.27 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine adsoban dozajının etkisi (T = 20 °C, pH = 9)



Şekil 8.28 Metilen mavisi yüzde giderim değerleri üzerine adsoban dozajının etkisini gösteren 3D grafiği

8.4 Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Metilen mavisinin susam küspesi ile giderimine yönelik yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda en iyi sonuçlar; sıcaklık 20 ºC, pH 9 ve adsorban dozajının 2 g/100 mL değerlerinde elde edilmiştir. Bu nedenle, adsorpsiyon izoterm model çalışmaları optimum şartlarda (T = 20 ºC, pH = 9); 0.5 g/100 mL, 1.0 g/100 mL, 2 g/100 mL, 3 g/100 mL ve 4.0 g/100 mL adsorban dozajlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin, adsorpsiyon izoterm modellerinden Langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterm modeli ve Temkin izoterm modeli ile uyumlulukları incelenmiş olup deneysel verilere en iyi uyan adsorpsiyon izoterm modeli belirlenmiştir.

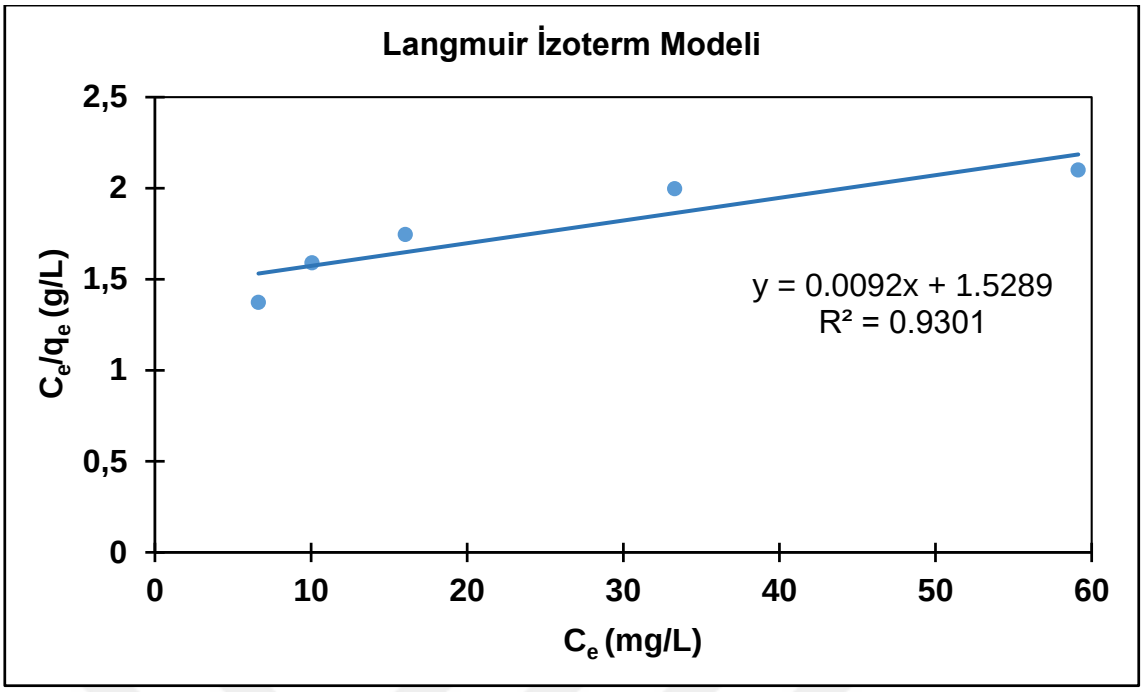
8.4.1 Langmuir İzoterm Modeli

Denklem 4.2'ye ait q_m ve K_a sabitleri; Tablo 8.13'te verilen C_e ve C_e/q_e değerleri arasında çizilen grafikten bulunmuştur (Şekil 8.29). Yapılan hesaplamalar sonucunda istatiksel katsayılar; regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.9301 ve standart sapma (σ) değeri 0.5956 olarak bulunmuştur. Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.14'te verilmiştir.

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

Tablo 8.13 Langmuir izoterm model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 ºC, pH = 9)

C_e (mg/L)	C_e/q_e (g/L)
6.63	1.37
10.06	1.58
16.04	1.74
33.29	1.99
59.14	2.09



Şekil 8.29 Langmuir izoterm model denklemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9)

Tablo 8.14 Langmuir izoterm model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar

Langmuir İzoterm Model Denklemi	**q_m (mg/g)**	**K_a (L/mg)**	**R^2**	**σ**
Ce/qe = 0.0092Ce + 1.5289	108.69	0.006	0.9301	0.5956

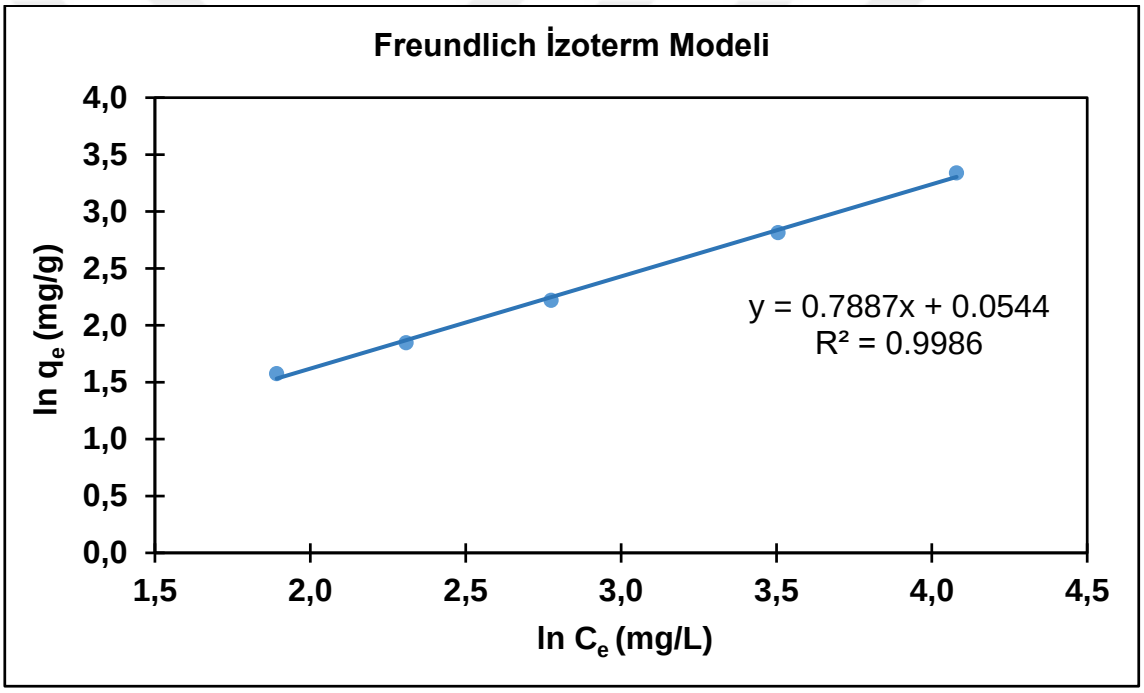
8.4.2 Freundlich İzoterm Modeli

Denklem 4.4'e ait K_f ve n değerleri, Tablo 8.15'te verilen lnC_e ve lnq_e değerleri arasında çizilen grafikten bulunmuştur (Şekil 8.30). Yapılan hesaplamalar sonucunda istatiksel katsayılar; regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.9986 ve standart sapma (σ) değeri 0.0419 olarak bulunmuştur. Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.16'da verilmiştir.

$$lnq_e = lnK_f + (1/n) * lnC_e \quad (4.4)$$

Tablo 8.15 Freundlich izoterm model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 ^{o}C, pH = 9)

ln C_e (mg/L)	ln q_e (mg/g)
1.89	1.59
2.31	1.85
2.78	2.22
3.51	2.81
4.08	3.34



Şekil 8.30 Freundlich izoterm model denklemine ait grafik (T = 20 ^{o}C, pH = 9)

Tablo 8.16 Freundlich izoterm model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar

Freundlich İzoterm Model Denklemi	n	K_f (L/mg)	R^2	σ
$\ln q_e = 0.7887 \ln C_e + 0.0544$	1.2679	1.0559	0.9986	0.0419

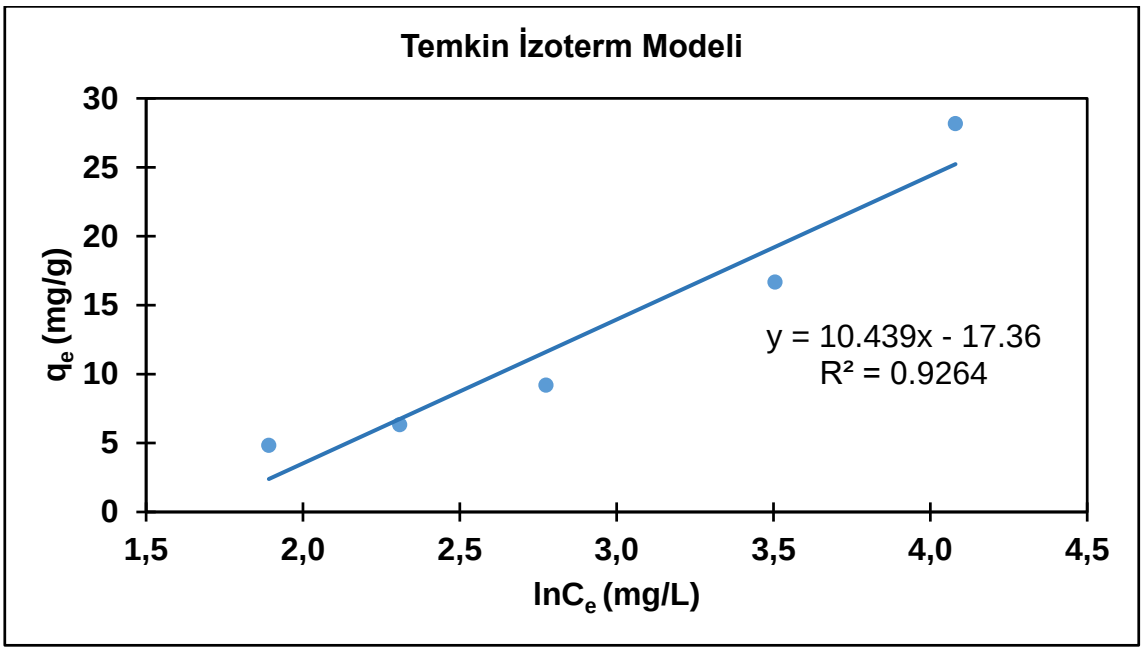
8.4.3 Temkin İzoterm Modeli

Denklem 4.5'e ait A_t ve B değerleri, Tablo 8.17'de verilen $\ln C_e$ ve qe değerleri arasında çizilen grafikten bulunmuştur (Şekil 8.31). Yapılan hesaplamalar sonucunda istatiksel katsayılar; regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.9264 ve standart sapma (σ) değeri 3.0433 olarak bulunmuştur. Temkin adsorpsiyon izoterm modeli için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.18'de verilmiştir.

$$q_e = B * \ln A_t + B * \ln C_e \quad (4.5)$$

Tablo 8.17 Temkin izoterm model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 °C, pH = 9)

ln C_e (mg/L)	**q_e (mg/g)**
1.89	4.83
2.31	6.33
2.78	9.19
3.51	16.67
4.08	28.17



Şekil 8.31 Temkin izoterm model denklemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9)

Tablo 8.18 Temkin izoterm model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar

Temkin İzoterm Model Denklemi	A_t (L/mg)	B (L/mg)	R^2	σ
$q_e = 10.439 \ln C_e - 17.36$	0.1895	10.439	0.9264	3.0433

Adsorpsiyon izoterm model çalışmalarından elde edilen istatiksel katsayılar incelendiğinde; adsorpsiyon izoterm modelleri arasında Freundlich izoterm modelinin en yüksek regresyon katsayısına (R^2 = 0.9986) ve en düşük standart sapma değerine (σ = 0.0419) sahip olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, metilen mavisi boyasının susam küspesi üzerine adsorpsiyonuna ait verilere uyan en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin, Freundlich izoterm modeli olduğu sonucuna varılmıştır.

8.5 Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetik model çalışmaları, optimum şartlarda (T = 20 ºC, pH = 9, AD = 2 g/100 mL) gerçekleştirilmiş olup adsorpsiyon kinetik modellerinden Yalancı birinci dereceden kinetik model, Yalancı ikinci dereceden kinetik model, Partikül içi difüzyon kinetik modeli ve Elovich kinetik modeli incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel verilere en iyi uyan adsorpsiyon kinetik modeli belirlenmiştir.

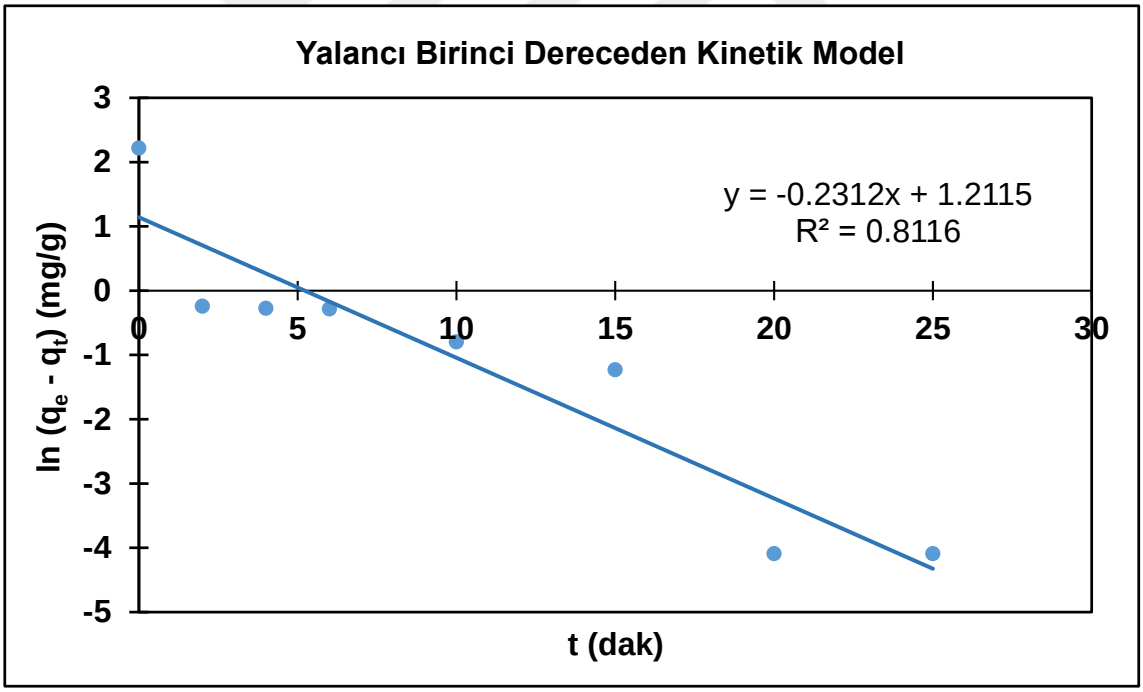
8.5.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik modele ait sabitler (Denklem 4.8), Tablo 8.19'de verilen t ve $\ln(q_e-q_t)$ değerleri arasında çizilen grafikten bulunmuştur (Şekil 8.32). Yapılan hesaplamalar sonucunda istatiksel katsayılar; regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.8116 ve standart sapma (σ) değeri 0.8204 olarak bulunmuştur. Yalancı birinci dereceden kinetik model için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.20'de verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \qquad (4.8)$$

Tablo 8.19 Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	$\ln(q_e-q_t)$ (mg/g)
0	2.22
2	-0.24
4	-0.27
6	-0.29
10	-0.79
15	-1.23
20	-4.09
25	-4.09



Şekil 8.32 Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

Tablo 8.20 Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model Denklemi	q_e, deneysel (mg/g)	q_e, teorik (mg/g)	k_1 (dak^{-1})	R^2	σ
$\ln(q_e-q_t) = - 0.2312t + 1.2115$	9.1979	3.3585	0.2312	0.8116	0.8204

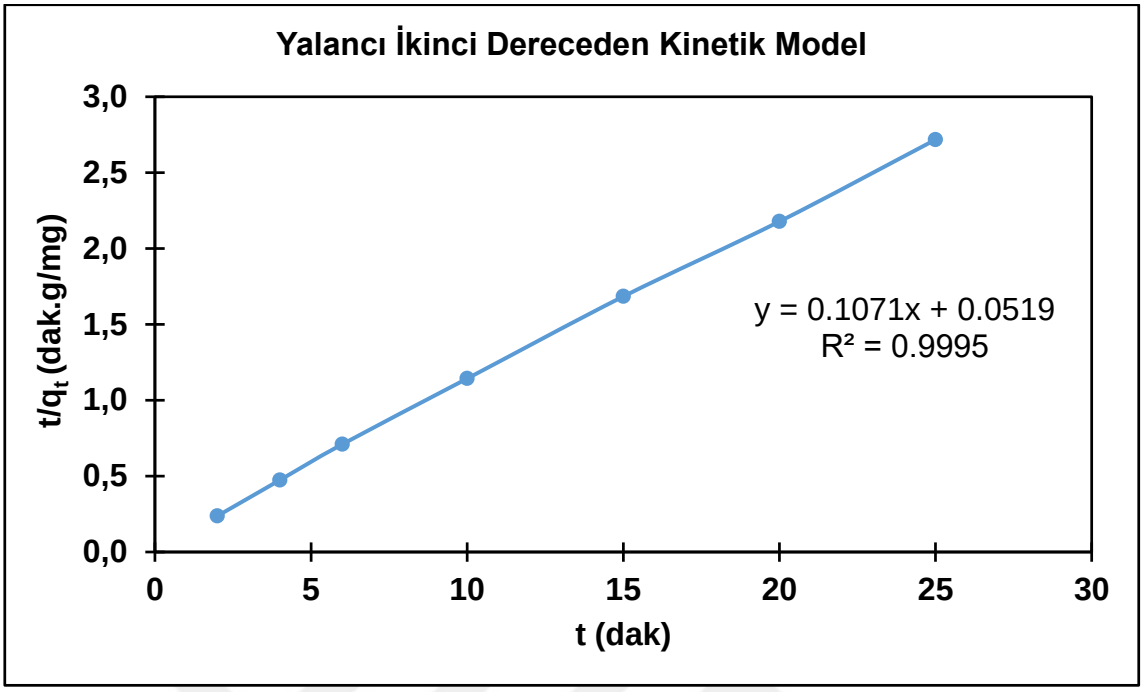
8.5.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait sabitler (Denklem 4.10), Tablo 8.21'de verilen t ve t/q_t değerleri arasında çizilen grafikten bulunmuştur (Şekil 8.33). Yapılan hesaplamalar sonucunda istatiksel katsayılar; regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.9995 ve standart sapma (σ) değeri 0.0203 olarak bulunmuştur. Yalancı ikinci dereceden kinetik model için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.22'de verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2\, k_2} + \frac{t}{q_e} \qquad (4.10)$$

Tablo 8.21 Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	q_t (mg/g)	t/q_t (dak.g/mg)
2	8.41	0.24
4	8.43	0.47
6	8.44	0.71
10	8.74	1.14
15	8.90	1.68
20	9.18	2.18
25	9.19	2.72



Şekil 8.33 Yalancı ikinci dereceden kinetik model denlemine ait grafik (T = 20 ºC, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

Tablo 8.22 Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar

Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model Denklemi	**q_e (mg/g)**	**k_2 (g/mg.dak)**	**R^2**	**σ**
t/q_t = 0.1071 t + 0.0519	9.3371	0.2210	0.9995	0.0203

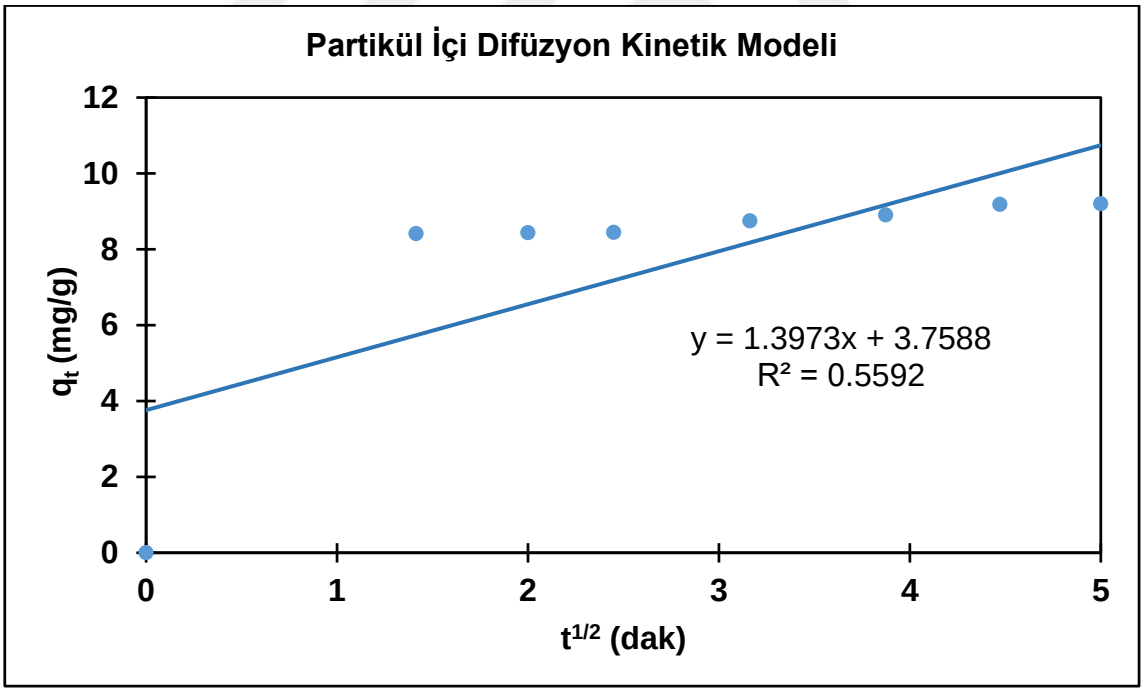
8.5.3 Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli

Partikül içi difüzyon kinetik modele ait sabitler (Denklem 4.11), Tablo 8.23'de verilen $t^{1/2}$ ve q_t değerleri arasında çizilen grafikten bulunmuştur (Şekil 8.34). Yapılan hesaplamalar sonucunda istatiksel katsayılar; regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.5592 ve standart sapma (σ) değeri 2.2327 olarak bulunmuştur. Partikül içi difüzyon kinetik model için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.24'de verilmiştir.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C_i \qquad (4.11)$$

Tablo 8.23 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	$t^{1/2}$ (dak)	q_t (mg/g)
0	0	0
2	1.41	8.41
4	2.00	8.43
6	2.45	8.44
10	3.16	8.74
15	3.87	8.90
20	4.47	9.18
25	5.00	9.19



Şekil 8.34 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait grafik (T = 20 °C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

Tablo 8.24 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar

Partikül içi difüzyon kinetik model denklemi	k_{id} (mg/g.dak^2)	C_i (mg/g)	R^2	σ
$q_t = 1.3973\ t^{1/2} + 3.7588$	1.3973	3.7588	0.5592	2.2327

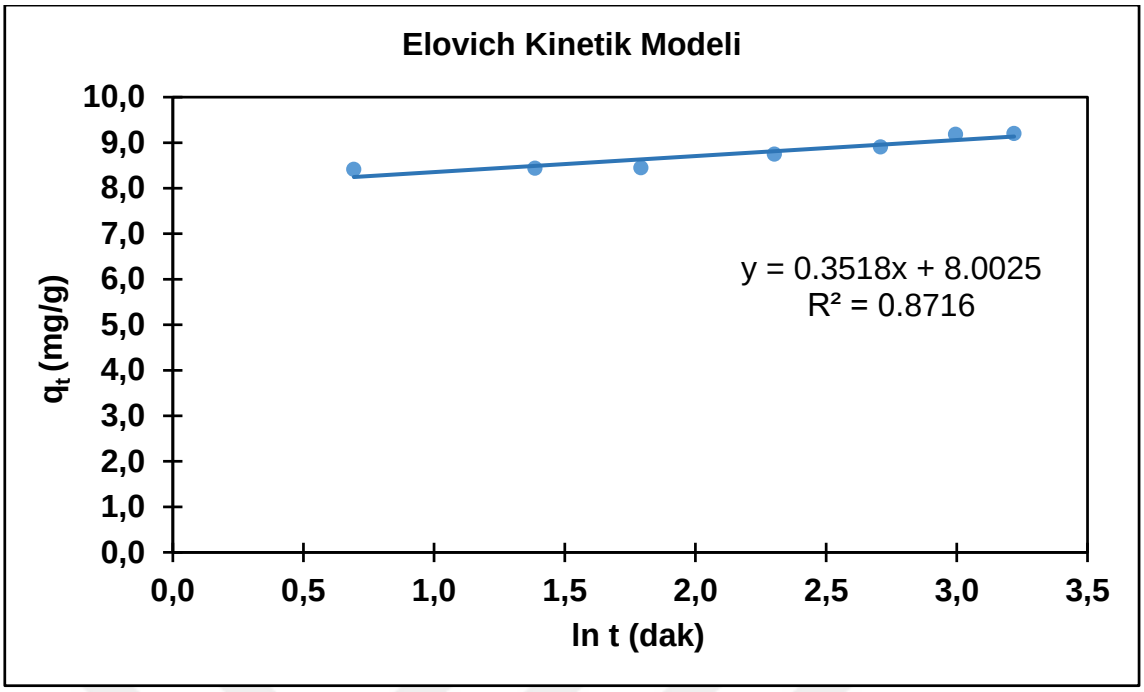
8.5.4 Elovich Kinetik Modeli

Elovich kinetik modele ait sabitler (Denklem 4.13), Tablo 8.25'de verilen lnt ve q_t değerleri arasında çizilen grafikten bulunmuştur (Şekil 8.35). Yapılan hesaplamalar sonucunda istatiksel katsayılar; regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.8716 ve standart sapma (σ) değeri 0.1374 olarak bulunmuştur. Elovich kinetik model için bulunan sabitler ve katsayılar Tablo 8.26'da verilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln t \tag{4.13}$$

Tablo 8.25 Elovich kinetik model denklemi için kullanılan deneysel veriler (T = 20 ºC, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	ln t (dak)	q_t (mg/g)
2	0.69	8.41
4	1.39	8.43
6	1.79	8.44
10	2.30	8.74
15	2.70	8.90
20	2.99	9.18
25	3.22	9.19



Şekil 8.35 Elovich kinetik model denklemine ait grafik (T = 20 ^{o}C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

Tablo 8.26 Elovich kinetik model denklemine ait hesaplanan sabitler ve katsayılar

Elovich Kinetik Model Denklemi	**α (mg/g.dak)**	**β (g/mg)**	**R^2**	**σ**
q_t = 0.3518 lnt + 8.0025	26.6273	2.8425	0.8716	0.1374

Adsorpsiyon kinetiği model çalışmalarından elde edilen istatiksel katsayılar incelendiğinde; adsorpsiyon kinetik modelleri arasında Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin en yüksek regresyon katsayısına (R^2 = 0.9995) ve en düşük standart sapma değerine (σ = 0.0203) sahip olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, metilen mavisi boyasının susam küspesi üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik verilere uyan en uygun modelin, Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli olduğu sonucuna varılmıştır.

9
SONUÇ ve ÖNERİLER

Boyarmadde içeren atık suların çevreye deşarjı, tüm canlı organizmalar için son derece zararlı toksik etkiler ortaya çıkarmaktadır. Atık suların arıtılması işlemlerinde; ozon, elektrokimyasal oksidasyon, membran teknolojileri vb. gibi kimyasal ve fiziksel atıksu arıtma teknolojilerinin yanında adsorpsiyon, diğer teknolojilere göre daha etkili ve daha ucuz yöntem olduğu için uygulanmaktadır. Boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılması için düşük maliyetli, kolay ulaşılabilir adsorbanlar ile birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerden biri olan metilen mavisi boyasının sulu çözeltilerden susam küspesi ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi üzerine proses değişkenlerinin; sıcaklık, pH ve adsorban dozajının etkilerini incelemek için gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, Design Expert programı ile değerlendirilmiş ve yapılan modelleme çalışmaları ile en uygun proses koşulları tespit edilmiştir. Ayrıca, elde edilen deneysel verilere uyan en uygun adsorpsiyon izoterm modeli ve adsorpsiyon kinetik modeli belirlenmiştir.

Metilen mavisinin sulu çözeltilerden susam küspesi ile adsorpsiyonuna ait deneylerden elde edilen bulgular;

- Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkili proses parametrelerinin pH ve adsorban dozajı parametreleri olduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık, sıcaklık parametresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olmadığı sonucuna varılmıştır.
- Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, Design Expert programı ile değerlendirilmiş, yanıt yüzey metodolojisi uygulanmış, proses değişkenleri arasındaki ilişkiyi açıklamak için Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılmıştır. ANOVA analizi sonucunda metilen mavisi giderim yüzdesi (%G_{MM}) ve proses değişkenleri arasındaki ilişki %99.57 doğrulukla Quadratik modele (Denklem 8.1) uyumluluk göstermiştir.

$$\%G_{MM} = 16.505 + 0.278(T) + 11.163(pH) + 13.703(AD) - 0.017(T)(pH) + 0.023(T)(AD) - 0.567(pH)(AD) - 0.002(T^2) - 0.480(pH^2) - 1.490(AD^2) \quad (8.1)$$

- Sulu çözeltilerdeki başlangıç metilen mavisi boya konsantrasyonu 200 ppm değerinde sabit tutularak, farklı sıcaklık, farklı pH ve farklı adsorban dozajı değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen bulgulara göre enerji gereksinimi ve adsorban miktarı dikkate alınarak, 20 °C sıcaklık, pH 9 ve 2 g/100 mL adsorban dozaj değerlerinin optimum proses parametreleri olduğu tespit edilmiştir. Optimum proses şartlarında, 25 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen metilen mavisi giderimi %92.26 ve birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı (q_e) ise 9.23 mg/g olarak bulunmuştur.
- Optimum proses şartlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerin; adsorpsiyon izoterm modellerinden Langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterm modeli ve Temkin izoterm modeline uygunlukları incelenmiş olup en yüksek regresyon katsayısı ve en düşük standart sapma değerini veren adsorpsiyon izoterm modelinin, Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir (R^2 = 0.9986 ve σ = 0.0419).
- Optimum proses şartlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerin; adsorpsiyon kinetik modellerinden Yalancı birinci dereceden kinetik model, Yalancı ikinci dereceden kinetik model, Partikül içi difüzyon kinetik modeli ve Elovich kinetik modeline uygunlukları incelenmiş olup en yüksek regresyon katsayısı ve en düşük standart sapma değerini veren adsorpsiyon kinetik modelinin, Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli olduğu tespit edilmiştir (R^2 = 0.9995 ile σ = 0.0203).

Sonuç olarak; tarımsal bir atık olan susam küspesinin, herhangi bir ön işlem gerektirmeden metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyon ile gideriminde, yüksek performanslı, efektif ve ucuz bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda;

- Adsorban olarak kullanılan susam küspesinin partikül boyutunun boya giderimine etkisi,
- Diğer bazik boyaların ve asidik boyaların gideriminde de susam küspesinin kullanımı,
- Susam küspesine adsorplanan boyarmaddenin geri kazanımı için proses parametrelerinin desorpsiyon işlemi üzerine etkileri incelenebilir.

KAYNAKÇA

[1] Peralta-Hernández, J., A. Martínez-Huitle, C., L. Guzmán-Mar, J., & Hernández-Ramírez, A. (2009). Recent Advances In The Applıcatıon Of Electro-Fenton And Photoelectro-Fenton Process For Removal Of Synthetıc Dyes In Wastewater Treatment. J. Environ. Eng. Manage, 19(5), 257-265.

[2] Bhole, B., Ganguly, B., & Madhuram, A. (2004). Biosorption of methyl violet, basic fuchsin and their mixture using dead fungal biomass. Current Science, 86(12), 1641-1645.

[3] Kermani, M., Bina, B., Movahedian, H., Amin, M., & Nikaein, M. (2008). Application of Moving Bed Biofilm Process for Biological Organics and Nutrients Removal from Municipal Wastewater. American Journal of Environmental Sciences, 4(6), 682-689.

[4] Ramachandran, P., Sundharam, R., Palaniyappan, J., & Pudukkadu Munusamy, A. (2013). Potential process implicated in bioremediation of textile effluents: A review. Pelagia Research Library, 4(1), 131-145.

[5] Isabella Savin, I., & Butnaru, R. (2008). Wastewater characteristics in textile finishing mills. Environmental engineering and management journal, 7(6), 859-864.

[6] M. Correia , V., Stephenson, T., & J. Judd, S. (1994). Characterisation of textile wastewaters - a review. Environmental Technology, 15(10), 917-929.

[7] K. Gupta, V., Jain, R., Nayak, A., & Agarwal, S. (2011). Removal of the Hazardous Dye-Tartrazine by Photodegradation on Titanium Dioxide Surface. Materials Science and Engineering, 31(5), 1062-1067.

[8] Ponnusami, V., Varadarajan, G., & Srivastava, S. (2009). Kinetics of Methylene Blue Removal from Aqueous Solution Using Gulmohar (Delonix regia) Plant Leaf Powder: Multivariate Regression Analysis. Journal of hazardous materials, 169(1-3), 119-127.

[9] Li, W., Zhang, L.-b., Peng, J.-h., & Li, N. (2008). Preparation of High Surface Area Activated Carbons From Tobacco Stems With K2CO3 Activation Using Microwave Radiation. Industrial Crops and Products, 27(3), 341-347.

[10] Salari D., Niaei A., Aber S., Rasoulifard M.H., (2009). The photooxidative destruction of C.I. Basic Yellow 2 using UV/S2O82- process in a rectangular continuous photoreactor, J. Hazard. Mater., 166, 61–66.

[11] M. Zhou, P.R. Nemade, X. Lu, X. Zeng, E.S. Hatakeyama, R.D. Noble, D.L. Gin, (2007). New type of membrane material for water desalination based on a cross-linked bicontinuous cubic lyotropic liquid crystal assembly, J. Am. Chem. Soc. 129, 9574–9575.

[12] Shannon, M., Bohn, P., Elimelech, M., Georgiadis, J., J. Marinas, B., & M. Mayes, A. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. nature, 452, 301-310.

[13] R.K. McGovern, J.H. Lienhard V, (2014). On the potential of forward osmosis to energetically outperform reverse osmosis desalination, J. Memb. Sci. 469, 245–250.

[14] Schoonenberg Kegel, F., Rietman, B., & R. D. Verliefde, A. (tarih yok). Reverse osmosis followed by activated carbon filtration for efficient removal of organic micropollutants from river bank filtrate. Water Science & Technology, 61(10), 2603-2610.

[15] (http://tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001, 2018), Erişim Tarihi: 14.03.2019

[16] Ram, R., Catlin, D., Romero, J., & Cowley, C. (1990). Sesame: new approaches for crop improvement. Advances in new crops. Proceedings of the first national symposium 'New crops: research, development, economics. (s. 225-228). Indianapolis, Indiana, USA: Timber Press.

[17] Shokoohi, R., Vatanpoor, V., Zarrabi, M., & Vatani, A. (2009). Adsorption of Acid Red 18 (AR18) by Activated Carbon from Poplar Wood- A Kinetic and Equilibrium Study. E-Journal of Chemistry, 7(1), 65-72.

[18] Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., & Watkinson, A. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. Carbon, 38(13), 1873-1878.

[19] M. Kanawade, S., & Gaikwad, R. (2011). Removal of Methylene Blue from Effluent by Using Activated Carbon and Water Hyacinth as Adsorbent. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2(5), 317-319.

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

[21] Allen, S., & Koumanova, B. (2005). Decolourısatıon Of Water/Wastewaterusıng Adsorptıon (Revıew). Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 40(3), 175-192.

[22] Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2005). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11(9), 1966-2005.

[23] Singh, S., Sharma, N., & Tiwari, D. (2012). Decolourisation of Synthetic Dyes by Agricultural Waste-A Review. International Journal of Scientific and Engineering Research, 3(2), 1-10.

[24] Aberoumand A. (2011). A Review Article on Edible Pigments Properties and Sources as Natural Biocolorants in Foodstuff and Food Industry, World J Dairy and Food Sci., 6(1), 71-78.

[25] O. Meth-Cohn and M. Smith, (1994). “What did W. H. Perkin Actually Make When He Oxidised Aniline to Obtain Mauveine?” J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1, 5-7.

[26] Czajkowski W. (2006). Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.

[27] Christie R. M. (2001). Colour Chemistry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

[28] Gordon P. F. and Gregory P. (1987). Organic Chemistry in Colour. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.

[29] Gardner W. M. (1915). The British coal – Tar Industry. London: Williams and Norgate.

[30] Richter V. V. (1939). Chemistry of the Carbon Compounds. Amsterdam: Elsevier.

[31] Krasuski, Z.,(1904). Chemik Polski, The scientific and Technological Advances. 19, 366-369.

[32] Shore,J., (1995). Cellulosing Dyeing, Society Dyers and Colorists.

[33] Lewis, D., (1992). Wool Dyeing, Society of Dyers and Colorists.

[34] Patel, B.H., (2011). Handbook of Textile and Industrial Dyeing Principles, Processes and Types of Dyes. Volume 1 in Woodhead Publishing Series in Textiles, 395–424.

[35] Nejad, H., & Nejad, A. (2013). Cochineal (Dactylopius coccus) as one of the most important insects in industrial dyeing. International journal of Advanced Biological and Biomedical Research, Handbook of Textile and Industrial Dyeing Principles, Processes and Types of Dyes, Woodhead Publishing Series in Textiles, 1(11), 395–424.

[36] Abuh, M. A., Akpomie, G.K., Nwagbara N. K., Abia-Bassey, N., Ape, D. I., Ayabie, B. U., (2013). "Kinetic Rate Equations Application on the Removal of Copper (II) and Zinc (II) by Unmodified Lignocellulosic Fibrous Layer of Palm Tree Trunk-Single Component System Studies" International Journal of Basic and Applied Science, 1(4), 800-809.

[37] Acemioğlu, B., (2004). Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. J Colloid Interface Sci, 274(2), 371–379.

[38] Alexandre, M.W., Stackhouse, C.W., Blackard, A.L., Blackwell, C.D., Kulkarni,S.V.,(1985), Textile Dyes and Dyeing Equipment : Classification, Properties, and Environmental Aspects, United States.

[39] Guaratini CCI, Zanoni MVB. (2000). Textile dyes. http:// www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf, Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, 23(1), 71-78.

[40] Moore SB, Ausley LW.(2004). Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. Journal of Cleaner Production, 585–601.

[41] P.O. Nkeonye, (1987). Fundamental Principles of Textile Dyeing, (Printing and Finishing A. B. U. Press L.t.d., 135 – 145.

[42] R.W. David and H.Geoffrey, (1990). The Chemistry and Application of Dyes Plenum Press Newyork and London, 203-235.

[43] L. J. Marjory, (1997). Introductory Textile Sciences, 3rd Edition library of Congress Cataloging in Publication of Data U. S. A., 88 – 115.

[44] Fan, Q., J., J., Ugbolue, C., S., Wilson, R., A., Yang, Y. (2003). Nanoclay-Modified Polypropylene Dyeable with Acid and Disperse Dyes. AATCC Review, 3(6), 25-29.

[45] Hunger, K., (2003). Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications, Weinheim: Wiley-VCH.

[46] Sekar, N., (2011). Handbook of Textile and Industrial Dyeing Principles, Processes and Types of Dyes Volume 1 in Woodhead Publishing Series in Textiles, 486–514.

[47] Gupta, V.K. and Suhas. (2009). Application of low-cost adsobents for dye removal-A review, Journal of Environmental Management, 90, 2313-2342.

[48] Alexandre, M.W., Stackhouse, C.W., Blackard, A.L., Blackwell, C.D., Kulkarni,S.V., (1985). Textile Dyes and Dyeing Equipment: Classification, Properties, and Environmental Aspects, United States.

[49] Nikfar, S., (2014). Dyes and Colorants, Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), Pages 252–26.

[50] Chakraborty, J.N., **(**2011). Handbook of Textile and Industrial Dyeing Principles, Processes and Types of Dyes, Volume 1 in Woodhead Publishing Series in Textiles, Pages 466–485.

[51] Society of Dyers and Colourists and the American Association of Textile Chemists and Colorists. (1971). Colour index, 3rd edn. London: Lund H umphries, 5.

[52] Kiernan, JA.,(2001), Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes, Department of Anatomy and Cell Biology, The University of Western Ontario, London, Canada, Biotechnic & Histochemistry, 76(5-6), 261-277

[53] Adderson JE, Goetz CM, McLaughlin JL, Softness M (1991). A Blind Comparison of Simple Bench Top Bioassays and Human Tumor Cells Cytotoxicities as Antitumor Pre-screens. Phytochemical Analysis 2: 107-111.

[54] McLaughlin JL, Chang CJ, Smith DL (1991). Bench - top bioassays for the discovery of bioactive natural products: an update. In: Rhaman. A.U. (Ed). "Studies in Natural Products Chemistry" Elsevier 33-409.

[55] Adoum OA. (2016). Screening of Medicinal Plants Native to Kano and Jigawa States of Northern Nigeria, Using Artemia Cysts (Brine Shrimp Test). American Journal of Pharmacological Sciences, 7-10.

[56] J. Cenens, R.A. Schoonheydt, (2008). Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension, Clay and Clay Minerals. 36(3). 214–224.

[57] S. Karadagi, B., & Hiremath, G. (2016). Removal of COD and Colour from Textile Wastewater Using Sawdust as an Adsorbent. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 5(6), 9593-9597.

[58] 6. Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, M. T., Rocha, S. D. J. Harz. Mater(2008). 133, 507-512.

[59] Foley, J., Batstone , D., & Keller , J. (2007). Advanced Wastewater Management Centre The Challenges of Water Recycling Technical and Environmental Horizons. Brisbane: Water Services Association of Australia.

[60] M. Clever, F. Jordt, R. Knauf, N. Rabiger, R. Rudebusch and H. Scheibel. (2000). Process water production from river by ultrafiltration and reverse osmosis. Desalination, 325–336.

[61] Henze, M., (2008). Biological wastewater treatment: principles, modelling and design, Intl Water Assn.

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

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

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

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

[66] Li, H.Y.; Osman, H.; Kang, C.W.; Ba, T. (2017). Numerical and experimental investigation of UV disinfection for water treatment. Appl. Therm. Eng. 2017, 280–291.

[67] Cho, M.; Kim, J.; Kim, J.Y.; Yoon, J.; Kim, J.-H. (2010). Mechanisms of Escherichia coli inactivation by several disinfectants. Water Res. 3410–3418.

[68] Gori, R.; Caretti, C. (2008). Experimental study on municipal and industrial reclaimed wastewater refinement for agriculture reuse. Water Sci. Technol. 217–223.

[69] Hamdy A., Shatanawi M., Smadi H. (2005). Urban wastewater problems, risks and its potential use for irrigation. The use of non-conventional water resources. 15–44.

[70] Ghoreishi, S.M., Haghighi, R., (2003). Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. Chem. Eng. J. 163–169.

[71] Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L., (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. Carbon 41, 811–821.

[72] Doble, M., & Kumar, A. (2005). Biotreatment of industrial effluents. Elsevier Science.

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

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

[75] Kulik, N.; Trapido, M.; Goi, A.; Veressinina, Y.; Munter, R., (2008). Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. Chemosphere, 70(8), 1525-1531.

[76] Clara, M.; Strenn, B.; Gans, O.; Martinez, E.; Kreuzinger, N.; Kroiss, H., (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. Water Res., 39(19), 4797-4807.

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

[78] Salleh *et al.*, M. A. M., (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review Desalination, 280(1), 1–13.

[79] Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling. 2012 Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston.

[80] Smith, J.M, (1981). Chemical Engineering Kinetics. Third edition, Mcgraw-Hill International Book, London.

[81] Sharifah Nhatasha B. S. J., (2006), Adsorption Study – Dye Removal Using Clay, Faculty of Chemical Engineering and Natural Resources University College of Engineering & Technology Malaysia, 4-11.

[82] Şengül, F. Ve Küçükgül, E.Y., (1990). Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temal İşlemler Ve Süreçler. Deü Müh. Fak. Basım Ünitesi, İzmir, 211s.

[83] Behzad, H, Susana, RC, Mohammad, AA, Mohammad, A, Inderjee, TT, Shilpi, A, (2015). Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods, J Mol Liq, 208, 99- 105.

[84] Dabrowski, Podkos P., Hubicki Z, Barczak M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review A. Chemosphere, 58, 1049–70.

[85] Eren, Z., & Acar, F. N. (2007). Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 sorption onto high lime Soma fly ash. Journal of Hazardous Materials, 143(1-2), 226-232.

[86] Sawyer, C.N. and McCarty, P.L. (1978). Chemistry for enviromental engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519.

[87] Gupta G, Prasad G, Singh V., (1990). Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal. Water Res, 24(1), 45–50.

[88] Fungaro, D.A., Bruno, M. and Grosche, L.C. (2009). "Adsorption and kinetic studiesof methylene blue on zeolite synthesized from fly ash," Desalination and Water Treatmen, 2, 231-239.

[89] Yang, T. R., (2003). Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley&Sons, New York.

[90] Elmoubarki, R., Mahjoubi, F., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., Barka, N. (2015). Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Water Resources and Industry, 9, 16-29.

[91] Rouquerol F, Rouquerol I, Sing K. (1999). Adsorption by Powder and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic press, 237- 271.

[92] Namasivayam, C., Arasi, D., (1997), Removal of Congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. Chemosphere, 34(2), 401–417.

[93] Bansode, R., Losso, J., Marshall, W., Rao, R., & Portier, R. (2003). Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. Bioresource Technology, 89(2), 115-119.

[94] Hassani, A. H., Seif, S., Javid A. H. and Borghei, M. (2008). Comparison of Adsorption Process by GAC with Novel Formulation ofCoagulation – Flocculation for Color Removal of Textile Wastewater. Int. J. Environ. Res., 2(3), 239-248.

[95] Netpradit S, Thiravetyan P, Towprayoon S (2003). Application of waste metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes, Water Res., 37(4), 763-772.

[96] Raask, E. (1968). Cenosphers in Pulvarised Fuel Ash, J. Inst. Fuel, 41, 339-344.

[97] Chand, N. (1988). SEM observation of fractured flyash-polyester composites, Journal Of Materıals Scıence Letters 7, 36-38.

[98] Srivastava, V., & Shembekar, P. (1990). Tensile and fracture properties of epoxy resin filled with flyash particles. Journal of Materials Science, 25(8), 3513-3516.

[99] Cusack PB, Healy MG, Ryan PC, Burke IT, O' Donoghue LMT, et al. (2018) Enhancement of bauxite residue as a low-cost adsorbent for phosphorus in aqueous solution, using seawater and gypsum treatments. J Clean Produc 179, 217-224.

[100] Sutar H, Mishra SC, Sahoo SK, chakraverty AP, Maharana HK (2014). Progress of Red Mud Utilization : An Overview. Am Chem Sci J4, 255- 279.

[101] Li Y, Wang J,Wang X, Wang B, Zhaokun Luan Z (2011). Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation. Phys C: Superconduct Appl., 471, 91-96.

[102] Babel, S., Kurniawan, T.A., (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J. Hazardous Mater., 97, 219–243.

[103] Güngör, N., (1981). Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.

[104] Alemdar, A., (2001). Bentonit ve MMT dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine oraganik ve inorganik katkıların etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[105] Phan, T., M. Bacquet, and M. Morcellet, (2000). Synthesis and characterization of silica gels functionalized with monochlorotriazinyl β-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 38(1), 345-359.

[106] Ahmed, M. and R. Ram, (1992). Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent. Environmental pollution, 77(1), 79-86.

[107] Krysztafkiewicz, A., S. Binkowski, and T. Jesionowski, (2002). Adsorption of dyes on a silica surface. Applied Surface Science, 199(1), 31-39.

[108] Babel, S. and T.A. Kurniawan, (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Journal of hazardous materials, 97(1), 219-243.

[109] Meshko, V., (2001). Adsorption of basic dyes on granular acivated carbon and natural zeolite. Water Research, 35(14), 3357-3366.

[110] Srinivasan, A. and T. Viraraghavan, (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. Journal of environmental management, 91(10), 1915-1929.

[111] T.H. Vermeulan, K.R. (1996). Vermeulan and L.C. Hall.-Fundamental'' Ind. Eng. Chem. 5, 212–223.

[112] Iglesias, O., Fernández de Dios, M.A., Pazos, M., Sanromán, M.A., (2013). Using ironloaded sepiolite obtained by adsorption as a catalyst in the electro-Fenton oxidation of Reactive Black 5. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 5983–5993.

[113] F. Rashidi, R. S. Sarabi, Z. Ghasemi, and A. Seif, (2010). "Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the removal of lead (II) and copper (II) ions from aqueous solutions by nanocrystalline TiO2," Superlattices and Microstructures, 48, 577-591.

[114] Reed, B.E., Matsumoto, M.R., (1993), "Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions," Separation Science and Technology, 28(3-14), 2179–2195.

[115] Nunes A, Franca SA, Olievera LS. (2009). Activated carbon from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. Bioresource Technology, 100, 1786 -1792.

[116] B. H. Hameed, A. A. Ahmad, and N. Aziz, (2007), Chem. Eng. J., 133-195.

[117] A. Zahangir, A. Suleyman and K. Noraini. (2008). Production of Activated Carbon from Oil Palmempty Fruit Bunch for Zn Removal, Conference Proceedings 12th Int Water Tech Conf. IWTC12 Egypt, 373-383.

[118] Ho, Y.S. and Mckay, G., (2004). Sorption of copper(II) from aqueous solution by peat. Water, Air, and Soil Pollution, 77-97.

[119] Nadeem M, Mahmood A, Shahid SA, Khalid AM, Mckay G. (2006). Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbent. J Hazard Mater 138(3), 604–613.

[120] Y.S., Ho, C.T., Huang, W.H., Huang. (2002). Equilibrium sorption isotherm for metal ions on the tree fern, Process Biochemistry, 1421-1430.

[121] S. Chen, B. Mulgrew, and P. M. Grant. (1993). "A clustering technique for digital communications channel equalization using radial basis function networks," IEEE Trans. on Neural Networks, 570-578.

[122] Murray, J.W., Dillard, J.G. (1979). The oxidation of cobalt (II) adsorbed on manganese dioxide. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43(5), 781-787.

[123] Horsfall, M.J., Spiff, A.I. (2005). Effects of Temperature on the Sorption of Pb2+ and Cd2+ from aqueous solution by Caladium bicolor (Wild Cocoyam) biomass. Electron J. Biotechnol, 8, 162-169.

[124] Montgomery, D.C. (2001) Design and Analysis of Experiments, 5th Edn, John Wiley and Sons, New York. Muthukumar, M., Mohan, D. and Rajendran, M. (2003) Cem. Concr. Compos. 25, 751.

[125] Ferreira, S.L., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandao, G.C., da Silva, E.G., Portugal, L.A., dos Reis, P.S., Souza, A.S., dos Santos, W.N., (2007). Box– Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. Anal. Chim. Acta. 597, 179–186.

[126] Y. LiuZheng and A. Wang. (2010). "Response Surface Methodology for Optimizing Adsorption Process Parameters for Methylene Blue by a Hydrogel Composite," Adsorption Science and Technology, 28(10), 913- 921.

[127] D.C. Montgomery and G.C. Runger, (1994). Applied Statistics and Probability for Engineers, John Wiley and Sons, Inc, New York.

[128] Hosseinpour V, Kazemeini M, Mohammadrezaee A. (2011). Optimisation of Ru-promoted Ir-catalysed methanol carbonylation utilising response surface methodology. Appl Catal A. 394(1), 166-175.

[129] Anderson-Cook CM, Borror CM, Montgomery DC. (2009). Response surface design evaluation and comparison. J Stat Plan Infer. 139(2), 629-641.

[130] Anderson S. Souza, Walter N.L. dos Santos, Sérgio L.C. Ferreira, (2005). Application of Box Behnken design in the optimization of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B, 60(9), 737–742.

[131] Karaca, S., Gürses, A., Açışlı,Ö., Hassani, A.; Kıranşan, M., Yıkılmaz, K., (2013), Modeling of adsorption isotherms and kinetics of Remazol Red RB adsorption from aqueous solution by modified clay, , Desalination and Water Treatment, 51(13-15), 2726-2739.

[132] Chang JS, C Chou, SY Chen. (2001). Decolorization of azo dyes with immobilized Pseudomonas luteola. Process Biochemistry, 36(8), 757-763.

[133] Khehra MS, et al. (2005). Decolorization of various azo dyes by bacterial consortium. Dyes and Pigments, 67(1), 55-61.

[134] Zhang, W., Li, H., Tang, J., Lu, H., & Liu, Y. (2019). Ginger StrawWaste-Derived Porous Carbons as Effective Adsorbents toward Methylene Blue. Molecules, 24(3), 469.

[135] Moeinian, K., & Mehdinia, S. M. (2019). Removing Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Rice Husk Silica Adsorbent. Pol. J. Environ. Stud., 28(4), 2281-2287.

[136] Mouni, L., Belkhiri, L., Bollinger, J.-C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., Remini, H. (2018). Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. Applied Clay Science, 38-45.

[137] Choi, H.-J., & Yu, S.-W. (2019). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by agricultural bioadsorbent corncob. Environmental Engineering Research, 24(1), 99-106.

[138] Gunathilake, B., Jayawardana, D., & Nayanthika , I. (2018). Removal of the Methylene Blue in an Aqueous Solution Using Raw Laterite: Adsorption Studies. Proceedings of the 23rd International Forestry and Environment Symposium.

[139] Singh, S., Sidhu, K. G., & Singh, H. (2017). Removal of methylene blue dye using activated carbon prepared from biowaste precursor. Indican Chemical Engineer, 1-12.

[140] Malik, D., Jain, C., Yadav, A., Kothari, R., & Pathak, V. (2016). Removal of methylene blue dye in aqueous solution by agricultural waste. International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET), 3, 864-880.

[141] Kılıç, M., Çepelioğullar, Ö., Özsin, G., Uzun, B. B., & Pütün, A. E. (2014). Nohut samanı tarla atığının sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde düşük maliyetli

biyosorbent olarak değerlendirilmesi. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 29(4), 717-726.

[142] Derakhshan, Z., Baghapour, M. A., Ranjbar, M., & Faramarzian, M. (2013). Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by Modified Pumice Stone: Kinetics and Equilibrium Studies. Health Scope, 2(3), 136-44.

[143] Mukhlish, M., Khan, M., Bhoumick, M., & Paul, S. (2012). Papaya (Carica papaya L.) Leaf Powder: Novel Adsorbent for Removal of Methylene Bluefrom Aqueous Solution. Water Air Soil Pollut, 4949-4958.

[144] Lutpi, N. A., Shian, W. Y., & Kamarudzaman, A. N. (2011). Removal of methylene blue using pineapple peel powder as adsorbent. CUTSE International Conference, 352-917.

[145] Franca, A.S., Oliveira, L., & E. Ferreira, M. (2008). Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. Desalination, 249, 267–272.

[146] Bulut , Y., & Aydın, H. (2006 , October 4). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. Desalination, 194, 259–267.

[147] Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., & Özdemir, Y. (2004, March 12). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. Journal of Hazardous Materials, 141-148.

A
ZAMANA KARŞILIK ELDE EDİLEN METİLEN MAVİSİ YÜZDE GİDERİM DEĞERLERİ

Tablo A.1 Deney No 1'e ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 30 ^{o}C, pH = 3, AD = 3 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	42.64
4	54.82
6	67.82
10	71.73
15	73.27
20	73.82
25	74.91

Tablo A.2 Deney No 2'ye ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 20 ºC, pH = 6, AD = 3 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	67.02
4	78.72
6	83.37
10	85.88
15	86.46
20	86.94
25	87.62

Tablo A.3 Deney No 3'e ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 30 ºC, pH = 6, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	70.34
4	77.02
6	82.39
10	83.62
15	84.46
20	85.40
25	85.97

Tablo A.4 Deney No 4'e ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 20 ºC, pH = 6, AD = 1 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	30.07
4	49.56
6	64.74
10	73.56
15	76.10
20	76.59
25	77.47

Tablo A.5 Deney No 5'e ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 30 ºC, pH = 6, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	67.77
4	77.47
6	81.07
10	83.19
15	83.93
20	84.21
25	85.04

Tablo A.6 Deney No 6'ya ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 30 ^{o}C, pH = 9, AD = 1 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	68.27
4	79.81
6	82.69
10	85.48
15	86.83
20	87.50
25	88.07

Tablo A.7 Deney No 7'ye ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 20 ^{o}C, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	83.13
4	85.81
6	89.31
10	90.23
15	90.97
20	91.15
25	92.26

Tablo A.8 Deney No 8'e ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 30 ºC, pH = 6, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	67.69
4	78.12
6	82.44
10	84.13
15	85.26
20	85.45
25	85.82

Tablo A.9 Deney No 9'a ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 30 ºC, pH = 3, AD = 1 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	48.59
4	55.14
6	56.07
10	57.94
15	59.81
20	60.75
25	62.00

Tablo A.10 Deney No 10'a ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 30 ºC, pH = 6, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	64.01
4	77.04
6	81.03
10	83.07
15	84.05
20	85.02
25	85.79

Tablo A.11 Deney No 11'e ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 40 ºC, pH = 6, AD = 1 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	49.52
4	64.32
6	72.67
10	76.94
15	77.72
20	79.03
25	79.72

Tablo A.12 Deney No 12'ye ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 20 ºC, pH = 3, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	27.09
4	43.70
6	55.15
10	66.13
15	67.46
20	68.42
25	68.79

Tablo A.13 Deney No 13'e ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 40 ºC, pH = 3, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	50.69
4	60.11
6	63.53
10	67.04
15	69.62
20	70.27
25	70.91

Tablo A.14 Deney No 14'e ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 30 ºC, pH = 6, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	66.95
4	77.15
6	81.02
10	82.06
15	82.91
20	84.04
25	85.36

Tablo A.15 Deney No 15'e ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 30 ºC, pH = 9, AD = 3 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	69.56
4	80.30
6	84.78
10	90.15
15	91.94
20	93.02
25	94.18

Tablo A.16 Deney No 16'ya ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 40 ºC, pH = 6, AD = 3 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	78.21
4	84.07
6	86.59
10	88.26
15	89.10
20	89.94
25	90.78

Tablo A.17 Deney No 17'ye ait metilen mavisi yüzde giderim değerleri (T = 40 ºC, pH = 9, AD = 2 g/100 mL)

t (dak)	Metilen Mavisi Giderimi (%)
0	0
2	78.48
4	85.36
6	88.13
10	90.27
15	91.52
20	91.79
25	92.32

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

İletişim Bilgisi: dvtgndz@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. **Yılmaz P., Gündüz D., Özbek B., 2018,** "Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption on sesame seed cake: optimization by response surface methodology", 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2018), Prag, Çek Cumhuriyeti, 25-29 Ağustos, pp.173-173.