

**ATIK LASTİKTEN GERİ KAZANILMIŞ
MALZEMENİN BOYAR MADDE GİDERİM
KAPASİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

İlknur ÖZÜDOĞRU

Eskişehir 2021

**ATIK LASTİKTEN GERİ KAZANILMIŞ MALZEMENİN BOYAR MADDE GİDERİM
KAPASİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

İlknur ÖZÜDOĞRU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zehra YİĞİT AVDAN
(İkinci Danışman: Doç. Dr. Şenay BALBAY)

Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Ağustos, 2021

Bu tez çalışması ESTÜ BAP Komisyonu 102-Araştırma Destek Projesi (20ADP123 no.lu proje kapsamında) ve 2210-D Sanayiye Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

ATIK LASTİKTEN GERİ KAZANILMIŞ MALZEMENİN BOYAR MADDE GİDERİM KAPASİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

İlknur ÖZÜDOĞRU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2021

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zehra YİĞİT AVDAN

(İkinci Danışman: Doç. Dr. Şenay BALBAY)

Her yıl yaklaşık 3 milyar lastik ticari olarak işlenmekte ve eşdeğer miktarda lastik kullanım ömrünü tamamlamaktadır. Ömrünü tamamlamış lastikler yönetimi kapsamında, döngüsel ekonomi yaklaşımı dikkate alınarak lastiklerin geri kazanılması giderek daha önemli hale gelmektedir. Tez çalışmasının amacı, atık lastikten üretilen düşük maliyetli yeni bir adsorban olan karbon bazlı malzeme (KBM) kullanılarak metilen mavisi (MB) ve Rodamin B (RB) boyar maddelerinin adsorpsiyon davranışının belirlenmesidir. KBM'nin yapısal ve morfolojik özellikleri FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Adsorban dozu, pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Her iki boyar maddenin yalancı ikinci derece ($R^2_{MB}=0,9813$, $R^2_{RB}=0,9975$) ve Freundlich izotermine ($R^2_{MB}=0,9971$, $R^2_{RB}=0,9970$) en uygun model olduğu sonucuna varılmıştır. MB ve RB'nin KBM üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 681,14 ve 85,26 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca reaktif boyar madde kullanılan gerçek bir tekstil endüstrisine ait proses çıkışı atıksuyunun KBM ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek KBM'nin gerçek proses atıksuyunda boyar madde giderimi de ortaya konmuştur. Bu çalışma, ömrünü tamamlamış lastikleri su/atıksu arıtımı için karbon bazlı malzemeye dönüştürerek çevre kirliliğini azaltmakta, atık yönetimini iyileştirmek için bir “kazan-kazan” yaklaşımını sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Döngüsel Ekonomi, Karbon Bazlı Malzeme, Metilen Mavisi, Ömrünü Tamamlamış Lastik, Rodamin B.

ABSTRACT
EVALUATION OF DYE REMOVAL CAPACITY OF RECYCLED
MATERIAL FROM WASTE TIRE

İlknur ÖZÜDOĞRU

Department of Environmental Engineering

Programme in Environmental Science

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2021

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Zehra YİĞİT AVDAN

(Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Şenay BALBAY)

Approximately 3 billion tires are processed commercially in a year and an equivalent amount of tires completes their useful life. Within the scope of end-of-life tires management, recovery of tires considering circular economy approach is becoming increasingly important. The aim of the thesis study is to determine the adsorption behavior of methylene blue (MB) and Rhodamine B (RB) dyes by using carbon-based material (KBM), a novel low-cost adsorbent produced from waste tire. The CBM was characterized by using FT-IR and SEM analysis for structural and morphological properties. The effects of adsorbent dose, pH, initial dye concentration, agitation speed, temperature and contact time were investigated. It showed that the pseudo-second-order ($R^2_{MB}=0.9813$, $R^2_{RB}=0.9975$) and Freundlich isotherm ($R^2_{MB}=0.9971$, $R^2_{RB}=0.9970$) model for adsorption of both RB and MB on CBM is most fitted with the significantly higher coefficient of correlation. The maximum adsorption capacity of MB and RB on CBM is 681.14 and 85.26 mg / g, respectively. In addition, the adsorption experiments of the process effluent wastewater of a real textile industry using reactive dye with KBM were carried out and the removal of dye in the real process wastewater of KBM was demonstrated. This study reduces environmental pollution by converting the end-of-life tires into carbon-based material for water/wastewater treatment provides a “win-win” approach to improve waste management.

Keywords: Adsorption, Circular Economy, Carbon-based Material, Methylene Blue, End-of-life Tires, Rhodamine B.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarda bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı” ile tarandığını beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

İlknur ÖZÜDOĞRU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı büyük bir titizlikle yöneten, çalışmanın her aşamasında bana zamanını ayırıp değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve bunların yanında her konuda manevi desteğiyle hayatıma kattığı önemini asla unutamayacağım saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Zehra YİĞİT AVDAN'a,

Danışman hocamın yanı sıra çalışma esnasındaki desteği ve ilgisi için ikinci danışmanım Doç. Dr. Şenay BALBAY'a,

Aileme ve bana her konuda destek ve yardımcı olan müstakbel eşim Yunus DEMİRTAŞ'a,

Ayrıca bu tez çalışmasını 2210-D Sanayiye Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a ve ESTÜ BAP Komisyonu 102-Araştırma Destek Projesi için Eskişehir Teknik Üniversitesi'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İlknur Özüdoğru

Eskişehir, Ağustos 2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Çalışmaları.....	2
2. BOYAR MADDE	6
2.1. Boyar Madde Sınıflandırması.....	6
2.2. Boyar Maddelerin Çevresel Etkileri.....	8
2.3. Tekstil Endüstrisinde Boyar Madde Kullanımı ve Atıksuyun Özelliği.....	9
2.4. Atıksularda Boyar Madde Giderimi İle İlgili Arıtma Yöntemleri	10
2.4.1. Çökelme	10
2.4.2. Filtrasyon teknolojisi.....	12
2.4.3. Kimyasal arıtım	12
2.4.4. Oksidasyon	12
2.4.6. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)	14
2.4.5. Elektrokimyasal yöntemler.....	14
2.4.7. Biyolojik Arıtım	14
3. ADSORPSİYON	16
3.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	17
3.1.1. Adsorban dozu	17
3.1.2. Çözelti pH.....	17
3.1.2 Başlangıç konsantrasyonu	18
3.1.3. Sıcaklık	18

3.2. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri.....	18
3.2.1. Yalancı birinci derece kinetik model	19
3.2.2. Yalancı ikinci derece kinetik model.....	20
3.2.3. Elovich kinetik model.....	20
3.3. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	21
3.3.1. Langmuir izotermi.....	21
3.3.2. Freundlich izotermi	22
3.3.3. Temkin izotermi.....	23
3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	23
3.5. Adsorpsiyon Prosesinde Yaygın Olarak Kullanılan Adsorbanlar	24
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
4.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler	28
4.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler	29
4.3. Çalışmada Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	31
4.3.1. Metilen Mavisi ve Rodamin B çözeltilerinin hazırlanması.....	31
4.3.2. 0,1 M HCl çözeltisinin hazırlanması.....	31
4.3.3. 0,1 M NaOH çözeltisinin hazırlanması	31
4.4. Adsorpsiyon Deneyleri.....	31
4.4.1. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi.....	34
4.4.2. Termodinamik Çalışma	34
4.4.3. Adsorban Nötral pH Noktasının (pH _{pzc}) Belirlenmesi	35
4.4.4. Rejenerasyon.....	36
4.4.5. Tekstil Endüstrisine Ait Gerçek Atıksu Adsorpsiyon Çalışması	37
5. BULGULAR.....	38
5.1. Adsorban Madde (KBM) Karakterizasyonu.....	38
5.2. Adsorpsiyon Prosesinde Çeşitli Parametrelerin Etkisi.....	42
5.2.1. Adsorban dozu ve temas süresi	42

5.2.2. pH.....	45
5.2.3. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu.....	47
5.2.4. Karıştırma hızı.....	48
5.2.5. Sıcaklık	50
5.3. Adsorpsiyon Kinetiği	51
5.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	54
5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	60
5.6. Rejenerasyon	61
5.7. Tekstil Atıksuyundan Boyar Madde Giderimi.....	62
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
KAYNAKÇA.....	67
ÖZGEÇMİŞ	72

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 2.1. Atıksularda boyar madde giderimi için uygulanan bazı mevcut arıtma proseslerinin karşılaştırılması	11
Tablo 3.1. R_L değerleri ve izoterm tipleri	22
Tablo 4.1. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm modeller	35
Tablo 4.2. Reaktif boyar madde kullanılan proses çıkış atıksuyu parametre değerleri	37
Tablo 5.1. Atık lastikten geri kazanılmış malzemenin elementel analiz değerleri	38
Tablo 5.2. Atık lastikten geri kazanılmış malzemenin yüzey alanı değerleri.....	38
Tablo 5.3. KBM, A-KBM _{MB} ve A-KBM _{RB} FT-IR spektrumları.....	39
Tablo 5.4. KBM üzerinde MB ve RB adsorpsiyonu ile ilgili kinetik model parametreleri	54
Tablo 5.5. KBM üzerinde MB ve RB adsorpsiyonu ile ilgili hesaplanan izoterm model parametreleri	59
Tablo 5.5. Boyar madde gideriminde farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan çalışmalar	59
Tablo 5.6. KBM üzerindeki amonyumun standart entalpi, entropi ve gibbs serbest enerji değişim değerleri	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İyon yüküne bağlı olarak boyar madde sınıflandırması	7
Şekil 3.2. Adsorpsiyon kütle transferi adımları 1)Dış yüzey difüzyonu 2) İç yüzey difüzyonu 3)Aktif yüzey adsorpsiyonu	19
Şekil 4.1. Metilen mavisinin kimyasal formülü	28
Şekil 4.2. Rodamin B kimyasal formülü	29
Şekil 4.3. Atık lastikten geri kazanılmış KBM	29
Şekil 4.4. Deney esnasında kullanılan bazı cihazlar	30
Şekil 4.5. MB'nin dalga boyu taraması.....	32
Şekil 4.6. RB'nin dalga boyu taraması.....	32
Şekil 4.7. KBM için pH_{pzc} grafiği	36
Şekil 5.1. KBM, MB adsorbe edilmiş KBM (A-KBM _{MB}) ve RB adsorbe edilmiş KBM (A-KBM _{RB})'nin FT-IR spektrumları	39
Şekil 5.2. MB ve RB'nin KBM'ye bağlandığı bölgeler.....	40
Şekil 5.3. KBM SEM görüntüsü	41
Şekil 5.4. A-KBM _{MB} SEM görüntüsü	41
Şekil 5.5. A-KBM _{RB} SEM görüntüsü	42
Şekil 5.6. Farklı adsorban dozlarının MB giderim yüzdesi (a) ve adsorpsiyon kapasitesi (b) üzerine etkisi ($pH=Orjinal$, $C_0=10$ mg/L, 200 rpm, $T=Oda$ Sıcaklığı)	43
Şekil 5.7. Farklı adsorban dozlarının RB giderim yüzdesi (a) ve adsorpsiyon kapasitesi (b) üzerine etkisi ($pH=Orjinal$, $C_0=10$ mg/L, 200 rpm, $T=Oda$ Sıcaklığı)	44
Şekil 5.8. Farklı pH etkisi (a) MB ve (b) RB ($MB_{Adsorban}$ doz=0,5 g/L, $RB_{Adsorban}$ doz=0,25 g/L, $C_0=10$ mg/L, 200 rpm, $T=Oda$ Sıcaklığı).....	46

Şekil 5.9. Farklı başlangıç konsantrasyonu etkisi (a) MB ve (b) RB ($MB_{\text{Adsorban doz}}=0,5$ g/L, $RB_{\text{Adsorban doz}}=0,25$ g/L, pH=Orjinal, 200 rpm, T=Oda Sıcaklığı).....	48
Şekil 5.10. Karıştırma hızı etkisi (a) MB ve (b) RB ($MB_{\text{Adsorban doz}}=0,5$ g/L, $RB_{\text{Adsorban doz}}=0,25$ g/L, pH=Orjinal, $C_0=10$ mg/L, T=Oda Sıcaklığı)	49
Şekil 5.11. Sıcaklık etkisi (a) MB ve (b) RB ($MB_{\text{Adsorban doz}}=0,5$ g/L, $RB_{\text{Adsorban doz}}=0,25$ g/L, pH=Orjinal, $C_0=10$ mg/L, 150 rpm).....	51
Şekil 5.12. KBM üzerinde MB ve RB için kinetik modeller a) Yalancı Birinci Derece b) Yalancı İkinci Derece c) Elovich.....	53
Şekil 5.13. KBM üzerinde (a) MB (b) RB adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna etkisi	55
Şekil 5.14. Langmuir İzoterm Modeli a) MB b) RB.....	56
Şekil 5.15. Freundlich İzoterm Modeli a) MB b) RB	57
Şekil 5.16. Temkin İzoterm Modeli a) MB b) RB	58
Şekil 5.17. Farklı sıcaklıklarda KBM üzerinde MB ve RB adsorpsiyonuna termodinamğin etkisi	60
Şekil 5.18. KBM'nin RB ve MB giderimi için yeniden kullanılabilirliği	61
Şekil 5.19. Reaktif boyar madde dalga boyu taraması.....	62
Şekil 5.20. 1 g/L ve 2 g/L KBM ile reaktif boyar madde giderimi.....	64
Şekil 5.21. 1 g/L KBM ile farklı pH değerlerinde reaktif boyar madde giderimi. 64	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	:Başlangıç adsorpsiyon hızı
β	:Elovich sabiti
ΔG°	:Gibbs enerji değişimi
ΔH°	:Entalpi değişimi
ΔS°	:Entropi değişimi
A	:Temkin sabiti
AK	:Aktif Karbon
A-KBM _{MB}	:MB adsorbe edilmiş KBM
A-KBM _{RB}	:RB adsorbe edilmiş KBM
İOP	:İleri Oksidasyon Prosesleri
B	:Temkin adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit
BOİ	:Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CR	:Kongo Kırmızısı
HCl	:Hidroklorik Asit
K	:Kül
k_1	:Yalancı Birinci Derece hız sabiti
k_2	:Yalancı İkinci Derece hız sabiti
KBM	:Atık Lastiklerden Geri Kazanılmış Karbon Bazlı Malzeme
K_F	:Freundlich Sabiti
K_L	:Langmuir model adsorption sabiti
KOİ	:Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MB	:Metilen Mavisi
N	:Nem
n:	:Freundlich kuvveti/şiddeti
NaOH	:Sodyum Hidroksit
PCB	:Poliklorlu Bifeniller
q_e	:Denge adsorpsiyon kapasitesi
q_m	:Langmuir model maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_t	:t zamanında adsorpsiyon kapasitesi
R	:Gaz sabiti
RB	:Rodamin B

SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
SK	:Sabit Karbon
T	:Sıcaklık
TÇK	:Toplam Çözünmüş Katı
TAKM	:Toplam Askıda Katı Madde
UM	:Uçucu Madde
UV	:Ultra Viyole



1. GİRİŞ

Çevre kirliliği, günümüzde karşılaşılan en büyük sorunlardan biridir ve her geçen yıl artmakla birlikte önemli sorunlara neden olmaktadır. Evsel atıksular, endüstriyel atıklar/atıksular, kimyasal gübreler, tarım ilaçları, atık depolama sahalarında oluşan sızıntılar gibi pek çok neden su kirliliğine sebep olmaktadır. Atıksularda çözücüler, pestisitler, ve boyar maddeler gibi çeşitli organik bileşikler bulunmaktadır. Sularda bulunan boyar maddeler, endüstriyel atıksu deşarjlarından kaynaklanmakta ve aynı zamanda su kirliliğine neden olmaktadır (Natarajan, Bajaj ve Tayade, 2018).

Günümüzde boyar maddeler başta tekstil endüstrisinde olmak üzere kauçuk, kağıt, deri, plastik, kozmetik, matbaa, gıda, içecek, kimya ve petrokimya endüstrisi gibi birçok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır (Dai vd., 2018). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, asidik, reaktif, katyonik boyalar gibi boyar maddelerdir. Bu tür boyar madde içeren atıksu herhangi bir arıtım uygulanmadan alıcı ortama direkt deşarj edildiğinde ciddi bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Bu nedenlerden dolayı boyar madde içeren atıksuyun alıcı ortama deşarj edilmeden arıtılması gerekmektedir. Boyar madde giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, boyar madde giderimi için tasarımı basit, uygulanabilirliği geniş, kullanımı kolay, verimli, etkili ve ucuz bir seçenektir (Santoso vd., 2020; J. Sharma, Sharma ve Soni, 2021; F. Zhang, Chen, Wu ve Ji, 2016).

Adsorban malzemeler arasında aktif karbon, kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılması için yaygın kullanım alanına sahiptir. Fakat aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyonu ile ilgili problemler nedeniyle alternatif adsorban maddelerin araştırılmasını gerekli kılmıştır. Aktif karbona göre düşük enerji ihtiyacına, düşük maliyet ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip karbon bazlı adsorban malzemeler üzerine olan çalışmalar geçmişten günümüze kadar ilgi görmüş ve halen devam etmektedir (Ji, Wang, Song ve Chen, 2019; Saleh, Al-Saadi ve Gupta, 2014; Santoso vd., 2020). Aynı zamanda, karbon bazlı malzemelerin boyar madde gideriminde etkin bir rol oynayacağı düşünülmektedir. Özellikle plastik, kauçuk gibi polimer atıkları ve bitkisel atıklar, piroliz ve karbonizasyon prosesi yardımıyla düşük maliyetli karbon bazlı malzeme üretimi amacıyla değerlendirilmektedir.

Tezde, literatürdeki piroliz ve karbonizasyon yöntemlerinden farklı olarak patentlenmiş yeni bir yöntem kullanılarak atık lastikten elde edilen yeni bir karbon bazlı

malzemeye (atık lastikten geri kazanılmış malzeme) yer verilmiştir. Bu yeni karbon bazlı malzeme ile boyar madde adsorpsiyon kapasitesi ulusal ve uluslararası literatürde ilk defa çalışılacaktır. Karbon bazlı malzemenin tekstil endüstrisi atıksuyunda bol miktarda bulunan katyonik boyar madde adsorpsiyon potansiyelinin ortaya konulması tezin özgün yönünü oluşturmaktadır.

1.1. Literatür Çalışmaları

Boyar maddelerin adsorpsiyon çalışmaları 1950’li yıllarda başlamıştır. Endüstriyel atıksulardan boyar madde giderimi için adsorpsiyon prosesinin diğer geleneksel yöntemlere göre birçok avantajı ileri sürülmüştür. Granül aktif karbon kullanarak adsorpsiyonun boyar madde giderimi için pratik ve ekonomik bir süreç olduğu sonucuna varılsa da aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyonu ile ilgili problemlerin varlığı, alternatif adsorban maddelerin araştırılmasını gerekli kılmıştır. Silika, turba, odun, kitin, kitosan, uçucu kül, biyogaz kalıntı çamuru 1950-1990’lı yıllar arasında boyar madde adsorpsiyonu için kullanılan adsorban maddeleridir (McKay, Porter ve Prasad, 1999).

Makrigianni ve ark. (2015), atık kauçuk lastikleri oksijensiz ortamda 450 °C’de piroliz yoluyla üreterek metilen mavisi ve fenol giderimi için adsorban madde (pirolitik lastik kömürü) olarak kullanmışlardır. Fenol ve metilen mavisi adsorpsiyon prosesini kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalarla incelemişlerdir. Her ikisi için de yalancı ikinci dereceden kinetik denkleme ve sırasıyla fenol ve metilen mavisi için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğunu belirlemişlerdir. Fenol ve metilen mavisinin pirolitik lastik kömürü üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 51,9 ve 65,8 mg/g olarak bulmuşlardır. Termodinamik çalışmalar sonucu ise fenol için ekzotermik ($\Delta H^\circ < 0$) ve metilen mavisi için endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) ve ayrıca her iki kirletici için adsorpsiyonun termodinamik olarak kendiliğinden ($\Delta G^\circ < 0$) gerçekleştiği sonucuna varmışlardır (Makrigianni, Giannakas, Deligiannakis ve Konstantinou, 2015).

Natarajan ve ark. (2016), kongo kırmızısı (KR) ve metilen mavisi (MB)’nin lityum-iyon pillerinden (LIB) sentezlenen malzemeler (LiMn_2O_4 (MO) ve grafen oksit (GO)) üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorban dozajı (10-350 mg), pH (1,7-11), başlangıç boya konsantrasyonu (5-200 ppm), temas süresi (0-240 dk) ve sıcaklık (303K, 313K, 333K) gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Denge verileri incelendiğinde GO için Freundlich ve Sips, MO için Langmuir ve Sips izoterm modeline uyduğu

görülmüştür. Her iki boyanında her iki adsorban için yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik modeline uyum gösterdiği tespit edilmiştir. GO, KR boyası için 134,1 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi gösterirken MO, KR ve MB boyaları için sırasıyla 7,4 mg/g ve 4,2 mg/g adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir (Natarajan ve Bajaj, 2016).

Altıntığ ve ark. (2017), meşe palamudu kabuğunun $ZnCl_2$ aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbona (AK) manyetik özellik (Fe-AK) kazandırıldıktan sonra metilen mavisinin giderim potansiyelini araştırmıştır. Adsorban madde olarak kullandıkları Fe-AK'yı kullanarak adsorban dozu (0,05-0,2 g/100 mL), başlangıç pH'ı (3-9), sıcaklık (298-318 K), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (50-250 mg/L) ve temas süresi (5-60 dk) parametrelerinin etkisini incelemiştir. Langmuir izoterm modelinde Fe-AK adsorbanı için 298 K'de maksimum adsorpsiyon kapasitesini 357,1 mg/g olduğu belirlenmiştir. Entalpi değişiminin (ΔH°) pozitif olması sonucunda adsorpsiyonun endotermik reaksiyon gösterdiği ortaya konulmuştur (Altıntığ, Altundag, Tuzen ve Sarı, 2017).

Wang ve ark. (2017), yaptığı çalışmada bir dizi biyokömür numunesi (EMC) hazırlamak için solucan gübresini (EM) 400-600 °C'de pirolizlemiştir. Elde ettikleri bu EMC'yi kullanarak Rodamin B (RB)'nin fizikokimyasal özelliklerini, adsorpsiyon kabiliyetini ve ayrıca adsorpsiyon mekanizmasını araştırmıştır. Adsorpsiyon sonuçları EMC ile RB adsorpsiyonu için etkili olduğunu göstermiştir. Denge adsorpsiyon verileri, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 14,5-21,6 mg/g arasında ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu, adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci derece modeline uyduğunu göstermiştir (Z. Wang, Shen, Shen, Wu ve Gu, 2017).

Zhang ve ark. (2020), atık lastikten üretilen pirolitik yağın (TPO) ağır kalıntısından hiyerarşik gözenekli karbonu sentezlemiş ve metilen mavisini gideriminde kullanmıştır. Adsorban madde olarak hazırlanan gözenekli karbon, metilen mavisini için 298 K'de en iyi adsorpsiyon kapasitesini (843,5 mg/g) sergilemiştir. Ayrıca pH ve sıcaklığın gözenekli karbonun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi de incelenmiş ve Freundlich izoterm modeline uyduğunu göstermiştir (Yulin Zhang, Ji, Li, Wang ve Li, 2020).

Wu ve ark. (2020), tarımsal atık "cassava slag" basit hidrotermal karbonizasyon sonucu üretilen "cassava slag" biyokömürünü kullanarak Rodamin B boyar madde adsorpsiyon performansını incelemiştir. "Cassava slag" biyokömürünün Rhodamine B'nin %96'sını giderdiğini, maksimum adsorpsiyon miktarının 105,3 mg/g olduğunu

gözenlenmiştir. “Cassava slag” biyokömürünün mükemmel adsorpsiyon rejenerasyon performansına sahip olduğunu da ortaya koymuştur (Wu, Yang, Huang, Xu ve Lin, 2020).

Xiao ve ark. (2020), beyaz şekerden asit dehidrasyon yöntemiyle üretilen gözenekli karbonu (ASC) kullanarak Rodamin B boyasının adsorpsiyonunu değerlendirmiştir. Rodamin B çözeltisinin ASC üzerinde 12. dakikada yaklaşık %98,3 maksimum adsorpsiyon giderim verimi ve 123,5 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. ASC üzerine RB adsorpsiyonu, Langmuir izotermi ve yalancı ikinci derece modellerine uygun bulunmuştur (W. Xiao vd., 2020).

Mu ve ark. (2021), çay kalıntısından elde edilen NaOH ile modifiye edilmiş mezo gözenekli biyokömürün metilen mavisi (MB) ve turuncu II (OR II)’nin adsorpsiyon kapasitesi üzerine çalışmıştır. Piroliz sıcaklığı, NaOH/çay kalıntısı tozunun kütle oranı, çözeltinin başlangıç pH’ı (2-10), temas süresi (5-150 dk), boyaların başlangıç konsantrasyonu (50-250 mg/L) ve adsorban dozajı (10-130 mg) gibi parametrelerinin OR-II ve MB giderimi üzerindeki etkilerini kesikli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir. Boya çözeltilerinin 250 mg/L MB ve OR II konsantrasyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 105,3 and 91,7 mg/g olarak bulmuştur. MB adsorpsiyonunun Langmuir ve Sips, OR-II adsorpsiyonunun ise Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu gözlenmiştir (Mu ve Ma, 2021).

Yu ve ark. (2021), katyonik bir boya olan MB ve anyonik bir boya olan KR boyar maddeleri ile çalışmıştır. Bu boyar maddeler için atıktan türetilmiş ve düşük maliyetli bir adsorban madde yaklaşımla ıslak-torrefiye (wet-torrefied) edilmiş *Chlorella sp.* üzerinde adsorpsiyon davranışını araştırmıştır. MB ve CR boyalarının giderimi için ıslak-torrefiye edilmiş mikroalgal biyokömürün optimum adsorban dozajı sırasıyla 1 g/L ve 2 g/L ve optimum adsorpsiyon pH’ları ise doğal pH, denge temas süreleri sırasıyla 120 saat ve 4 saat olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, ıslak-torrefiye edilmiş mikroalgal biyokömürünün hem MB hem de CR adsorpsiyon prosesleri için en yüksek R^2 katsayısına bağlı olarak en iyi modelin Langmuir izotermi olduğunu ortaya koymuştur (Yu vd., 2021).

Albanio ve ark. (2021), aktivasyon/karbonizasyon prosesi kullanılarak zeytin biyokütle atığından (*Olea europaea L.*) adsorban madde (biyokömürün) hazırlamış ve RB boyar maddesinin giderimini incelemiştir. RB giderimi için adsorpsiyon potansiyeli

kinetik, denge ve termodinamik çalışma yoluyla doğrulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden modeli ve adsorpsiyon dengesinin ise Freundlich izoterm modeli temsil ettiğini göstermiştir. Termodinamik bulgulara ise adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden, uygun ve endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi için maksimum değerin 263,7 mg/g olduğu bulunmuştur (Albanio, Muraro ve da Silva, 2021).



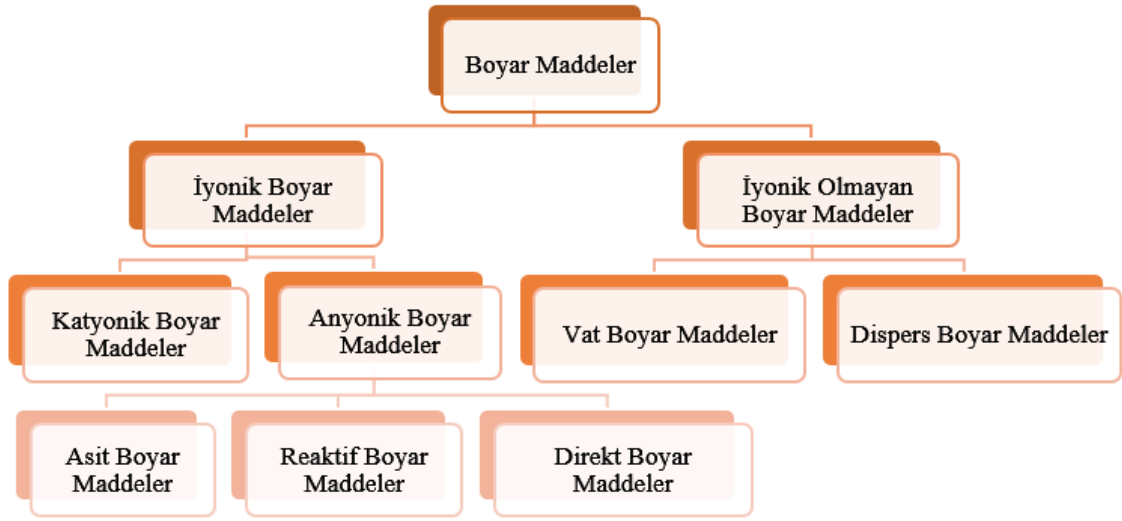
2. BOYAR MADDE

Antik çağda, boyalar doğal kaynaklardan elde edilmekteydi. Doğal renklendirici maddeler ağırlıklı olarak inorganik kökenli (kil, toprak, mineral, metal tuzları ve hatta yarı kıymetli taşlar, malakit gibi) veya organik boyar maddeler geleneksel olarak hayvan ve bitki kökenli olarak iki gruba ayrılmıştır. Buna ek olarak likenler, böcekler ve kabuklu deniz hayvanları da boya elde etmek için kullanılmıştır (Natarajan vd., 2018).

Boyar maddeler, görünür spektrum aralığında belirli dalga boyunda ışığı absorpladığından renkli ve iyonlaştırıcı/aromatik organik bileşiklerdir. Boyar maddeler tekstil sektöründe genellikle sulu çözeltiler şeklinde uygulanmakta ve boyanın elyaf üzerinde bağlanma yeteneğini artırmak için boya sabitleyici kimyasallar gerektirebilmektedir. Boyar maddeler temel olarak renklerinden sorumlu farklı kromofor moleküllerine sahip olan iyonize edici, aromatik bileşiklerdir. Kromofor yapıları delokalize elektron sistemine sahip olan aril halkalarına sahiptir. Bu yapılar elektron bulutlarının enerjisine bağlı olarak değişen dalga boylarına sahip elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonundan sorumludur. Kromoforlar, boyaları radyasyonu absorbe edebilecek hale getirmektedir. Kromoforlar delokalize edilmiş elektron bulutunda enerji değişikliği yaparak hareket etmektedir. Bu değişiklik, her zaman görünür bölge renk aralığındaki radyasyonu absorbe eden bileşimde meydana gelmekte ve bunun dışında gerçekleşmemektedir (Natarajan vd., 2018).

2.1. Boyar Madde Sınıflandırması

Boyalar çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir; her sınıf çok benzersiz kimya, yapı ve özel bağlanma şekline sahiptir (Natarajan vd., 2018). Boyar maddeler tipik olarak yapısal veya fonksiyon gruplarına, rengine ve sulu çözeltide iyon yükü ile çözünebilmesine göre sınıflandırılmaktadır. Boyar maddelerin iyonik sınıflandırması, boya madde adsorpsiyonunun verimliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. İyonik yüke bağlı olarak iyonik ve iyonik olmayan boyar maddeler Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Tan vd., 2015).



Şekil 2.1. İyon yüküne bağlı olarak boyar madde sınıflandırması (Tan vd., 2015)

İyonik olmayan boyar maddeler vat ve dispers boyar maddeler olarak, iyonik boyar maddeler ise katyonik ve anyonik (reaktif, direkt, asidik) boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

İyonik olmayan boyar madde sınıfından vat boyar maddeler, selülozik materyalleri çok yüksek olan suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bu boyar maddelerde boyama yapılması için öncelikle küpleme denilen işlem ile boya suda çözünür hale ve boya selülozik lifler tarafından alındıktan sonra tekrar çözünmez hale getirilmektedir. Dispers boyar maddeler, en yaygın polyester boyamada kullanılmakla birlikte selüloz, akrilik lifleri naylon boyamada kullanılmaktadır. Dispers boyaların suda çözünmeyenleri hidrofobik olan polyester elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Azo, antrakinon, nitro, benzodifuran grupları başlıca yapılarıdır (Akkaya, 2012).

Katyonik boyar maddeler sulu çözeltide pozitif yüklü iyonlara ayrışabilen boyalardır. Bir tuz oluşturmak için elyaf molekülleri üzerindeki negatif grupla etkileşime girebilmekte ve ayrıca elyafın boyanması için sıkı bir şekilde bağlanabilmektedir. Yoğunluk ve parlaklık bu boyar maddelerin öne çıkan özelliklerindendir (J. Sharma vd., 2021). Metilen mavisi, kristal viyole, metil kırmızısı, Rodamin B gibi katyonik boyar maddeler, kanserojen ve tehlikeli yapıları ile bilinmektedir (S. Sharma vd., 2022).

Anyonik boyar maddelerden direkt boyar maddeler suda çözünebilen anyonik boyar maddeler olup pamuk, yapay ipek, kağıt ve naylon boyamada kullanılmaktadır. Poliazo bileşeklerinden oluşmakta ve yapılarında ftalosiyanınle ve oksazinler bulunmaktadır. Bu boyar maddeler selülozik elyafa nötral veya bazik ortamda bir elektrolit aracılığıyla bağlanmaktadır. Anyonik boyar madde sınıfından asidik boyar maddeler, yün, naylon, ipek, kağıt, deri, kozmetik gibi endüstrilerde kullanılmaktadır. Bu boyar maddeler genellikle suda çözünmektedir ve azo, antrakinin, tridenilmetan, azin, nitro ve nitrozo grupları gibi kimyasal yapılara sahiptirler (Akkaya, 2012). Direkt boyar maddeler anyoniktir ve suda kolaylıkla çözünebilmektedir. Pamuk, kağıt, deri gibi boyamasında kullanılmaktadır (Tan vd., 2015). Reaktif boyalar geçmişten günümüze tüm elyaf türlerinin boyanmasında kullanılan boyar maddedir. Parlak renkleri ve çok iyi kalıcılık özellik sağlamaları nedeniyle oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir (Chattopadhyay, 2011). Suda çok yüksek çözünürlüğe ve ayrıca basit molekül yapılarına sahiptirler (Eren ve Acar, 2004). Yapılarında azo, antrakinin, triarilmetan, ftalosiyanın, oksazin gibi kromofor grupları içeren reaktif boyar maddeler, optimum koşullarda lif ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturan tek boyar madde sınıfıdır (Akkaya, 2012). Bu özelliği nedeni ile de kolaylıkla bağlandığı yerden sökülmez ve yıkama sonucunda rengin solmamasını sağlamaktadır (Chattopadhyay, 2011).

2.2. Boyar Maddelerin Çevresel Etkileri

Boyar maddeler, tekstil, kauçuk, kağıt, deri, plastik, kozmetik, pigment üretimi, matbaa, gıda ve içecek, kimya ve petrokimya endüstrisi gibi birçok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde boyar maddeler tekstil, boya ve pigment üretim endüstrisinde önemli bir rol oynamaktadır ve en az 100.000 farklı boya türü ticari olarak bulunmaktadır (Gupta ve Suhas, 2009). Ticari boyaların üretimi yılda 7×10^5 - 1×10^6 ton olarak tahmin edilmektedir (Dotto, Vieira ve Pinto, 2012).

Endüstriyel talebi karşılamak için yılda 1,6 milyon ton boyanın üretildiği ve bunun % 10-15'i atıksu olarak deşarj edildiği tahmin edilmektedir (Hunger, 2007). Bu endüstrilerden gelen boyar madde içeren atıksu herhangi bir işlem uygulanmadan alıcı ortama doğrudan deşarj edildiğinde ciddi bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Bu sorunların başında, boyar maddelerin insanlara ve diğer canlılara karşı çeşitli zararlı etkiler gösterdiği ve doğada biyobirikime neden olmaları gelmektedir. Boyar maddeler, doğal

çevremizde kimyasal/fotolitik olarak kararlı halde bulunduğundan biyolojik bozunmaya karşı dirençlidirler (Işık ve Sponza, 2004; Wong ve Yuen, 1996). Sindirim sisteminin anaerobik bölgesinde, memeli canlılarda azo boyar maddelerinin indirgenme işlemi bakteriyel faaliyetlerle gerçekleşmektedir. Aromatik aminler, o-toluidinin ve fenilendiaminin bu indirgenme işleminden sonra ortaya çıkmakta ve bağırsakta absorplanarak idrarla dışarı atılmaktadır. Bulanıklığa neden olan boyar maddeler, güneş ışınlarının su ortamında geçişini engellerler. Bunun sonucunda fotosentez yavaşlamakta ve suda çözünmüş oksijen seviyesi düşmektedir. Buna bağlı olarak suda ekolojik denge bozulmaktadır. Boyar maddeler sucul ortam sedimentlerinde indirgenmektedir. Boyar maddelerden etkilenen canlılar (suda yaşayan canlılar, insanlar) üzerinde yapılan testler sonucunda akut toksisitelerinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak birtakım dispers boyar maddelerin alerjik reaksiyonlara neden olduğu bilinmektedir (Cırık vd., 2013).

Alıcı ortama direkt deşarj edilen boyar maddeler ekotoksik tehlike oluşturmalarının yanında estetik problemlere de neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı boyar madde içeren atıksuyun alıcı ortama deşarj edilmeden arıtılması gerekmektedir. Ancak çoğu boyar madde kompleks aromatik moleküler yapı içermesi nedeniyle geleneksel atıksu arıtma proseslerinde giderilmeleri mümkün değildir (Cırık vd., 2013).

2.3. Tekstil Endüstrisinde Boyar Madde Kullanımı ve Atıksuyun Özelliği

Tekstil endüstrisi farklı üretim süreçleri içeren pek çok sayıda alt sektörlerden oluşmaktadır. Farklı hammadde kullanımı ile farklı tekstil ürünleri üretmekte olan tekstil endüstrisi haşılama, haşıl sökme, pişirme, ağartma, mersevizasyon, boyama, baskı, apreleme gibi proseslerden oluşmaktadır. Kullanılan su ve oluşan atıksu miktarı bu proseslere, kullanılan ekipmanlara, kimyasallara bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Tekstil endüstrisi atıksuları, yüksek derişimlerde kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), boyar madde, askıda katı madde, yüksek sıcaklık ve pH değerlerine sahiptir.

Tekstilde kullanılan boyar maddeler hammaddeyi/ürünü renklendirmek için kullanılmaktadır. Tekstil sektöründe proses atıksuları genellikle 10 – 20 mg/L derişimlerde boyar madde içeriğine sahiptir (Cırık vd., 2013). Başlık 2.1’de bahsedilen boyar madde türleri tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve Başlık 2.2’de

bahsedilen pek çok çevresel etkiye sahiptir. Reaktif, asit ve katyonik gibi boyar maddeler suda çözünen parlak renge sahip boyar maddelerdir. (Kocaer ve Alkan, 2002; S. Sharma vd., 2022).

2.4. Atıksularda Boyar Madde Giderimi İle İlgili Arıtma Yöntemleri

Atıksulardan boyar madde giderimi için koagülasyon, kimyasal oksidasyon, membran prosesler, elektrokimyasal ve aerobik/anaerobik arıtım gibi pek çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Bu arıtım yöntemlerinden her bir yöntemin kendine mahsus avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu yöntemlerin avantajları ve dezavantajları Tablo 2.1.'de verilmiştir.

30 – 40 yıl öncesinde boyaların seçimi, uygulanması ve kullanımı çevresel etkileri açısından büyük önem taşımamaktaydı. Endüstride kullanılan boyaların çoğunun kimyasal bileşimi bilinmemekteydi. 80'lerden bu yana gerek estetik gerekse de sağlık açısından giderek artan bir endişe nedeniyle boya atıklarına daha fazla dikkat edilmeye başlanmıştır. Bununla birlikte günümüzde boya kullanımının çevresel sonuçları hakkında daha fazla bilgi mevcut hale gelmiştir. Boya üreticileri, kullanıcıları ve devletler boya içeren atıksuların arıtımı için önlemler almıştır. Başlangıçta atıksuyun arıtılması için herhangi bir deşarj sınırı bulunmazken ilerleyen yıllarda pH, toplam çözünmüş katı (TÇK), toplam askıda katı madde (TAKM), çökelme ve dengeleme gibi bazı fiziksel işlem uygulamaları başlatılmıştır. Biyodegradasyon için filtre yataklarının kullanımı ve son zamanlarda aktif çamur prosesinin (aerobik biyodegradasyon) kullanılması gibi ikincil arıtmalar boya içerikli atıksuyun arıtımı için kullanılmıştır (Gupta ve Suhas, 2009).

Boyar madde içeren atıksularının arıtımı için genel olarak kabul edilen yöntemler üç kategoride sınıflandırılabilir: (i) fiziksel (ii) kimyasal (iii) biyolojik süreçler. Bu kategorilerde yer alan metodolojilerden bazıları şu şekildedir:

2.4.1. Çökelme

Çökelme, çoğu kentsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde kullanılan temel arıtım yöntemidir. Kimyasal yumaklaştırıcılar, çökeltme havuzları ve durultucular gibi askıda partiküllerin yerçekimi ile çökmesini arttırmak amacıyla çeşitli yöntem seçenekleri bulunmaktadır (Gupta ve Suhas, 2009).

Tablo 2.1. Atıksularda boyar madde giderimi için uygulanan bazı mevcut arıtma proseslerinin karşılaştırılması (Cırık vd., 2013)

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Biyolojik	Düşük maliyet. Direkt, dispers ve bazik boyaların aktif çamura yüksek oranda adsorplanma kapasitesi.	Boyaların genellikle zehirli ve biyolojik arıtmaya dirençli olması. Suda yüksek çözünürlüğe sahip asit ve reaktif boyar maddelerin çamura adsorpsiyonunun düşük olması.
Koagülasyon	Uygun maliyet. Sülfür, dispers ve vat boyalar için yüksek giderim verimi.	pH'a bağlı giderim verimi. Yüksek çamur üretimi. Suda çözünürlüğü yüksek olan boyar maddeler için düşük giderim verimi. Azo, asit, reaktif ve bazik boyarmaddeler için düşük giderim verimi.
Aktif Karbon Adsorpsiyonu	Azo, reaktif, asit ve özellikle bazik boyarmaddeler için yüksek giderim verimi	pH'a bağlı giderim verimi. Dispers, sülfür ve vat boyarmaddeler için düşük giderim verimi. Yüksek rejenerasyon maliyeti. Adsorban kaybı. Bertaraf maliyeti.
İyon Değiştirme	Kayıpsız absorban rejenerasyonu. Boyarmadde geri kazanım ihtimali.	Boya-spesifik iyon değiştirme reçineleri. Yüksek maliyetli rejenerasyon. Büyük ölçekte yüksek maliyetli boya geri kazanımı.
Membran filtrasyonu	Uygun membran seçimi ile tüm boyarmaddeler için giderim. Tuz kazanım/giderimi ile boya banyosu atık suyunun geri kullanımı.	Konsantr çamur üretimi. Yüksek membran maliyeti.
Kimyasal Oksidasyon	Boyarmaddede azo bağlarının etkili kırılması.	Termodinamik ve kinetik kısıtlar. Oksitleyicilere bağlı olarak ikincil kirletici üretimi. Dispers boya giderilememesi. Düşük mineralizasyon. Muhtemel aromatik amin oluşumu ve klorürlü ilave kirleticilerin oluşumu(ortamdaki NaOCl konsantrasyonuna bağlı olarak)
İleri Oksidasyon Prosesleri	Seçici olmadan hemen hemen tüm organik maddeler ile reaksiyona girebilen ve çok reaktif olan serbest radikal oluşumu. Renk gideriminde konvansiyonel oksitleyicilerden çok daha etkili. Çamur oluşumunun olmaması (Fenton harici, ancak yüksek sıcaklıkta çalışıldığında Fenton tekniği ile de çamur oluşumu azalmaktadır)	Toksik ara ürünlerin oluşma ihtimali. Tam mineralizasyona ulaşamama ihtimali. Ortamda bulunan radikal avcılarının (karbonat gibi) giderimi için pH'ya bağımlılık. Maliyet.
Elektrokimyasal	Çözünen/çözünmeyen boyar maddelerin etkili giderimi. KOİ giderimi. Ortamdaki tuz konsantrasyonundan etkilenmemesi.	Çamur üretimi. Elektrokoagülasyon sonucu ikincil kirletici (klorlu organikler ve ağır metallerden) oluşumu. Direkt anod oksidasyonunun endüstriyel uygulamasının gelişim gerekliliği. Yüksek elektrik maliyeti. Boyarmaddeye bağlı verim.
Islak Hava Oksidasyonu	Özellikle yakma işlemi için çok seyreltik ve biyolojik arıtma için çok toksik ve/veya konsantr olan çözeltilere uygunluk.	Tam minerilizasyona ulaşamama. Düşük molekül ağırlıklı bileşikler için uygunsuzluk. Uygulanan basına ve sıcaklığa bağlı olarak yüksek yatırım ve işletme maliyeti.

2.4.2. Filtrasyon teknolojisi

Filtrasyon teknolojisi, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz içeren içme suyu ve atıksuyu arıtma uygulamalarının ayrılmaz bir parçasıdır. Mikrofiltrasyonun büyük gözenek boyutundan dolayı atıksu arıtımı için çok fazla bir faydası bulunmamaktadır. Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon teknikleri tüm boyar maddelerinin gideriminde etkilidir. Fakat boyar madde moleküllerinin tekstil atıksuyu arıtımı için sınırlı kullanımının sebebi; ayırma sistemlerinde membran gözeneklerinin sık sık tıkanmasıdır. Yüksek basınç altında çalışmaları, önemli miktarda enerji tüketimi, yüksek membran maliyeti ve nispeten kısa membran ömrü boyar madde içeren atıksularının arıtılmasındaki kullanımını kısıtlayan başlıca dezavantajlardır. Ters osmoz, suyun yüksek basınç altında geçirimsiz bir membrandan geçirilmesidir. Membran, iyonize olmayan zayıf asitleri, bazları ve genellikle 200'ün altındaki moleküler ağırlığa sahip organik molekülleri gidermekte olduğundan tuzları gidermekte oldukça iyidir. Ters osmoz tarafından üretilen su, saf suya yakın özelliktedir (Gupta ve Suhas, 2009).

2.4.3. Kimyasal arıtım

Boyar madde içeren atıksuyun bir pıhtılaştırıcı / yumaklaştırıcı madde ile kimyasal olarak arıtımıdır (Shi, Li, Wang, Feng ve Tang, 2007). Bu işlem, alüminyum (Al^{3+}), kalsiyum (Ca^{2+}) veya ferrik (Fe^{3+}) iyonları gibi ajanların boyar madde içeren atıksulara eklenmesi ve flokülasyonu sağlaması ile oluşmaktadır. Bu ajanların yanı sıra bu süreç için başka ajanlar da kullanılabilir. Sürecin geliştirilmesi için bazen koagülasyon ve flokülasyondan oluşan kombinasyon da uygulanabilmektedir (J.-P. Wang, Chen, Ge ve Yu, 2007). Genel olarak bu proses, dispers, kükürt ve vat boyaların uygun bir şekilde giderilmesi mümkün olsa da kimyasalların maliyeti açısından bazen pahalı olabilmektedir. Bununla birlikte, bu işlemin başlıca dezavantajı, nihai ürünün yüksek miktarlarda üretilen konsantre bir çamur olmasıdır. Ayrıca, giderim verimi pH'a da bağlıdır. Bu işlem, azo, reaktif, asit ve özellikle bazik boyalar gibi yüksek çözünürlüğe sahip boyalar için uygun değildir (Gupta ve Suhas, 2009).

2.4.4. Oksidasyon

Oksidasyon, atıksuyun oksitleyici maddeler kullanılarak arıtıldığı bir yöntemdir. Genel olarak (1) kimyasal oksidasyon ve klor, hidrojen peroksit, fenton reaktifi, ozon

veya potasyum permanganat kullanımı ile (2) UV yardımcı oksidasyon olmak üzere iki çeşittir. Bu proses özellikle birincil arıtım sonucu (sedimentasyon) elde edilen atıksuların arıtılması için kullanılmaktadır. Düşük miktarlara ve kısa reaksiyon sürelerine sahip olmaları nedeniyle dekolorizasyon işlemleri için en yaygın kullanılan yöntemler arasındadır. Genellikle aldehitler, karboksilatlar, sülfatlar ve azot içeren ve daha düşük molekül ağırlığına sahip boyar maddeleri kısmen ya da tamamen indirgemek için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, boyanın tam oksidasyonu teorik olarak karmaşık moleküllerin karbondioksit ve suya indirgenmesi ile olmaktadır. Oksidasyon işleminde pH ve katalizörler önemli bir rol oynamaktadır (Gupta ve Suhas, 2009).

Klor, güçlü bir oksitleyicidir, kalsiyum hipoklorit ve sodyum hipoklorit olarak da uygulanabilmektedir. Klor, su arıtımında en çok kullanılan dezenfektan olmakla birlikte, kağıt hamuru ve tekstil endüstrisinde ağartıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Suda çözünür olan reaktif, asit, direkt ve metal kompleks boyaları, hipoklorit tarafından kolayca dekolorizasyona uğramaktadır, ancak dispers ve vat gibi suda çözünmeyen boyalar dekolorizasyona dirençlidir. Reaktif boyaların dekolorizasyonunun genellikle uzun reaksiyon süreleri gerektirdiği bilinirken, metal kompleks boya çözeltisi uzun bir arıtım süresinden sonra bile kısmen renkli kalır. Bir naftalin halkası üzerinde amino veya ikameli amino gruplarına sahip olan boyalar, en çok klora duyarlıdır ve diğer boyalardan daha kolay dekolorizasyona uğramaktadır. Oksidasyon, pH'ın kontrol edilmesiyle ve katalizör kullanımı ile arttırılabilir. Örneğin demir, bakır, nikel ve krom gibi metaller dekolorizasyonu artıran bir katalitik etkiye sahiptir. Klor gazı kullanımı, boya atıksuyunun dekolorizasyonu için düşük maliyetli bir yöntem olmasına rağmen, yan reaksiyonlara neden olup toksik trihalometan içeren organoklorin bileşiklerini üretebilmektedir. Hidrojen peroksit (H_2O_2), sudan biraz daha viskoz olan, seyreltik bir çözelti içinde renksiz görünen çok soluk mavi bir sıvıdır. Güçlü oksitleyici özelliklere sahiptir ve bu nedenle diğer kullanımların yanı sıra kağıtların ağartılması için kullanılan güçlü bir ağartma maddesidir. Hidrojen peroksit ayrıca boyaların dekolorizasyonu için kullanılan peroksidaz enzimlerinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, süreç pH'a bağlıdır ve çamur üretimi gerçekleştirilmektedir. Fenton reaktifi, hidrojen peroksitten daha güçlü bir oksitleyicidir. Genel olarak, hem çözünür hem de çözünmeyen dekolorizasyonunda etkilidir. Başlıca dezavantajları, genellikle <3,5 olan dar pH aralığında uygulanması, çamur oluşumu ve daha uzun reaksiyon süresi gerektirmesidir (Gupta ve Suhas, 2009).

2.4.6. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)

İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), birden fazla oksidasyon işleminin aynı anda kullanılmasını içeren süreçlerdir. Bazı durumlarda, boyaların ayrışması için tek bir oksidasyon sistemi yeterli değildir. Oldukça reaktif olan serbest hidroksil radikalının hızlı bir şekilde üretimini içeren bu reaksiyonlar, ileri oksidasyon süreçleri (İOP) olarak adlandırılmaktadır. Fenton reaktifi oksidasyonu, ultra viole (UV) fotoliz ve sonoliz tekniklerini içermektedir. Ortam sıcaklığındaki ve basıncındaki boyaları parçalayabilmektedirler. Ayrıca toksik veya biyoinhibitör kirleticiler içeren atıksular için biyolojik arıtma üzerinde de bir avantajı olabilmektedir. İleri oksidasyon proseslerinin temel olayı, organik kirleticilerin genellikle CO₂'e oksitlenmesidir. Ozon, kombine ozon ve peroksit, UV / hidrojen peroksit, UV / ozon, UV / ıslak hava oksidasyonu ve katalitik ıslak hava oksidasyonu gibi çeşitli kimyasal oksidasyon işlemleri ileri oksidasyon prosesleridir (Gupta ve Suhas, 2009).

2.4.5. Elektrokimyasal yöntemler

Üçüncül bir arıtım olarak elektrokimyasal yöntem, boyar madde giderimi için kullanılmaktadır. Farklı deney koşullarında demir, krom gibi birçok anot malzemeleri, boyaların elektro-degradasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bununla birlikte, elektrokimyasal yöntemin başlıca dezavantajları yüksek elektrik maliyeti, çamur üretimi ve ayrıca klorlu organik maddelerden kaynaklanan kirlilik ve dolaylı oksidasyona bağlı olarak oluşan ağır metallerdir (Gupta ve Suhas, 2009).

2.4.7. Biyolojik Arıtım

Biyolojik arıtma, boyar madde içeren atıksu arıtımında kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Çeşitli boyaların dekolorizasyonu ve mineralizasyonu için çok sayıda tür kullanılmaktadır. Biyolojik arıtım, nispeten ucuz, düşük işletme maliyetleri ve tam mineralizasyonun yan ürünlerinin toksik olmaması gibi önemli avantajlarından dolayı tercih edilen çevre dostu arıtım teknolojileri arasındadır. Biyolojik arıtım, aerobik (oksijen varlığında), anaerobik (oksijensiz) veya kombine aerobik-anaerobik şeklinde gerçekleşebilmektedir (Gupta ve Suhas, 2009). Biyolojik arıtım boyar madde içeren maddelerin mikrobiyal aktiviteler ile biyolojik olarak başka bir ürüne dönüşmesine dayanmaktadır ve mikroorganizmalar bu proseste önemli rol oynamaktadır. Bakteriler,

mantarlar ve algler bu konuda en fazla kullanılan mikroorganizma gruplarıdır (Cırık vd., 2013)



3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, boyar madde giderimi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon, boyar madde gideriminde yaygın olarak kullanılmasının yanında atıksu arıtımında da geniş çapta uygulanabilirliğe sahiptir (Gupta ve Suhas, 2009).

Adsorpsiyon, katı veya sıvı maddelerin (adsorban), ara yüzey üzerinde birikimini veya konsantrasyon değişimini içeren bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon işlemi, iki faz (sıvı/sıvı, gaz/sıvı veya sıvı/katı ara yüzler gibi) arasında gerçekleşebilmektedir.

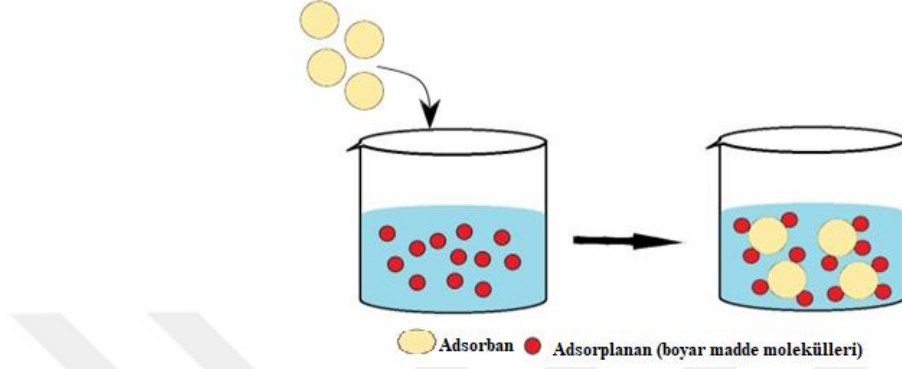
Adsorplanan madde, Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf moleküller arası kuvvetler aracılığıyla adsorbanın yüzeyine tutunduğunda buna fizisorpsiyon veya fiziksel adsorpsiyon denir. Fizisorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmektedir ve reaksiyon genellikle doğada tersinirdir. Adsorplanan maddenin kimyasal bağlar ile adsorbanın yüzeyine bağ oluşturması olayına kemisorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon denir. Bu tip bir adsorpsiyon, yüksek adsorpsiyon ısısı gerektirir ve genellikle tersinmezdir (Natarajan vd., 2018).

Adsorplanan maddenin adsorbanın yüzeyinden giderilmesi işlemi desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyonun derecesi, molekül ağırlığı, moleküler yapısı, moleküler boyutu, polarite ve çözelti konsantrasyonu gibi adsorplanan maddenin yapısına ve adsorbanın yüzey özelliklerine (partikül boyutu, yüzey alanı ve yüzey yükü gibi) bağlıdır. Adsorpsiyon prosesi başlangıç maliyeti, tasarım/kullanım kolaylığı ve toksik madde varlığından etkilenmemesinden dolayı çok etkili bir ayırma yöntemi olmakla birlikte atıksu arıtımı için mevcut diğer teknikler ile kıyaslandığında üstün olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, adsorpsiyon sürecini atıksu pH'ı, atıksuda bulunan tuzlar, adsorban türü, adsorban miktarı, adsorbanın doğası, adsorbanın yüzey kimyası, sıcaklık, temas süresi gibi ilgili parametreler belirlemektedir (Natarajan ve Bajaj, 2016).

Adsorpsiyon söz konusu olduğunda performans hakkında daha fazla bilgi edinmek için termodinamik ve kinetik özellikler de çalışmaktadır. Adsorpsiyon verilerini matematiksel ifadeler ile açıklayabilmek için adsorpsiyon reaksiyon modelleri ve adsorpsiyon izoterm modelleri oluşturulmuştur. Adsorpsiyon reaksiyon modelleri; adsorpsiyonun kinetik sürecini tanımlamak ve reaksiyon derecesini belirlemek için geliştirilmiştir. Bunun yanında pilot uygulamalar için de kinetik performansı büyük önem

taşımaktadır. Adsorpsiyon denge izotermi, adsorpsiyon sürecinin davranışını anlamak için gerekli en önemli parametrelerden biridir.

Boyar madde moleküllerinin adsorpsiyonu, Şekil 3.1.'de basitçe gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Boyar madde adsorpsiyonunun şematik gösterimi

3.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorban madde dozu, çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu gibi adsorpsiyonu etkileyen birçok faktör vardır. Bu nedenle, bu parametrelerin etkileri adsorpsiyon prosesinde dikkate alınmalıdır. Bu tür koşulların optimizasyonu, endüstriyel ölçekte boyar madde giderme işleminde sürecin geliştirilmesine büyük ölçüde yardımcı olacaktır.

3.1.1. Adsorban dozu

Adsorban dozajı, çalışma koşullarında belirli bir adsorban miktarı için adsorbanın kapasitesini belirlemede önemli bir parametredir. Genel olarak, artan adsorban dozajı ile giderim yüzdesi artmaktadır. Bunun nedeni, artan doz ile adsorban yüzeyindeki sorpsiyon alanlarının miktarının artmasıdır (Yagub, Sen, Afroze ve Ang, 2014).

3.1.2. Çözelti pH

Atıksu arıtımında adsorban kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri çözelti pH'dır. Çözelti pH'ı adsorbanın yapısını ve adsorbatın iyonlaşmasını etkilemektedir (Yagub vd., 2014).

3.1.2 Başlangıç konsantrasyonu

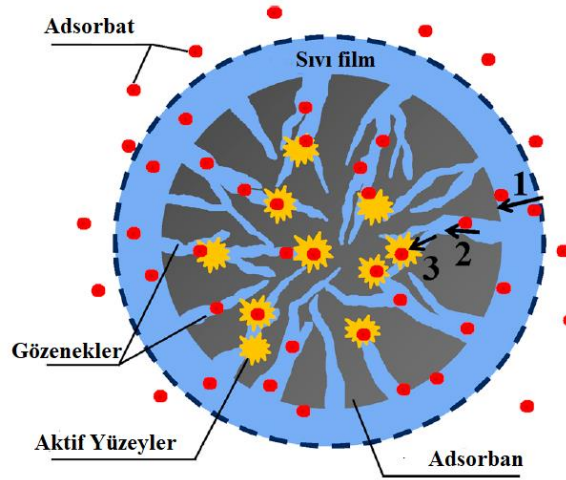
Adsorpsiyon miktarı, büyük ölçüde başlangıç kirletici konsantrasyonuna bağlıdır. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi, kirletici konsantrasyonuyla adsorban yüzeyindeki mevcut alanlar arasında oluşan doğrudan ilişkiye bağlıdır. Genel olarak, başlangıç konsantrasyonunda meydana gelen artış adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasını sağlayacağından giderim verimini azaltacaktır. Öte yandan, başlangıç kirletici konsantrasyonundaki artış, adsorbanın kapasitesinde bir artışa neden olmaktadır (Yagub vd., 2014).

3.1.3. Sıcaklık

Önemli fiziko-kimyasal proses parametrelerinden biri de adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini değiştiren sıcaklığın etkisidir. Adsorpsiyon miktarı sıcaklık yükseldikçe artarsa, adsorpsiyon endotermik bir işlemdir. Bunun nedeni kirletici moleküllerinin artan hareketliliği ve artan sıcaklıkla adsorpsiyon için aktif bölgelerin sayısındaki artışı olabilmektedir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin azalması ise adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin azalmasının nedeni, sıcaklığın azalmasıyla kirletici ile adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler arasında adsorpsiyon kuvvetlerinin arttığını göstermektedir (Yagub vd., 2014).

3.2. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon kinetiği; adsorpsiyonun kinetik sürecini tanımlamak ve reaksiyon derecesini belirlemek için geliştirilmiştir. Adsorpsiyon hızı, kullanılan adsorbanın performansı ve kütle transferi mekanizmaları hakkında bilgi sağlamaktadır. Adsorpsiyon kütle transferi Şekil 3.2’de gösterildiği gibi 3 basamak olarak gerçekleşmektedir. İlk adım dış yüzey difüzyonudur. Bu adımda adsorbat adsorbanın etrafındaki sıvı filminden geçmektedir. İkinci adım iç yüzey difüzyonudur. İç yüzey difüzyonu adsorbatın, adsorban maddenin gözeneklerindeki difüzyonudur. Üçüncü adım ise adsorbanın aktif bölgelerde adsorbatın adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon çözünen moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine bağlanması işlemidir (J. Wang ve Guo, 2020).



Şekil 3.2. Adsorpsiyon kütle transferi adımları 1) Dış yüzey difüzyonu 2) İç yüzey difüzyonu 3) Aktif yüzey adsorpsiyonu (J. Wang ve Guo, 2020)

Adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorpsiyon süresinin belirlenmesinde kullanılan eşitlikler olan kinetik modeller başlıca yalancı birinci dereceden hız denklemi ve yalancı ikinci dereceden hız denklemi olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Bunlara ilaveten Elovich, partikül içi difüzyon gibi pek çok kinetik model de mevcuttur.

3.2.1. Yalancı birinci derece kinetik model

Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren (1898) tarafından geliştirilen birinci dereceden hız denklemidir. Denklem 3.1’de katı-sıvı sistemleri için adsorplama kapasitesinin değişimi ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = kp_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Bu denklemde q_e ve q_t (mg / g), denge sırasındaki ve t anındaki adsorpsiyon kapasiteleri ve t (dak) zamandır. kp_1 (dak⁻¹), kinetik model için yalancı birinci derece hız sabitidir. Denklem 3.1.’in $t = 0$ için $q_t = 0$ ve $t = t$ için $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucu Denklem 3.2. de ifade edilen Lagergren doğrusal denklemi elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{kp_1}{2.303} t \quad (3.2)$$

Denklem 3.2’ ye göre, t ’ye karşı $\log (q_e - q_t)$ değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kesme noktasından sırasıyla kp_1 ve q_e değerleri belirlenmektedir.

3.2.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

Ho (1995) tarafından geliştirilen yalancı ikinci dereceden hız denkleminde ise hızın adsorban derişiminden bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı değişimi Denklem 3.3.'de gösterilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = kp_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

Bu denklemde q_e ve q_t (mg / g), denge sırasındaki ve t anındaki adsorpsiyon kapasiteleri ve t (dak) zamandır. $k p_2$ (g/(mg·dak)), kinetik model için yalancı ikinci derece hız sabitidir. Denklem 3.3.'ün $t = 0$ için $q_t = 0$ ve $t = t$ için $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucu Denklem 3.4. de ifade edilen Lagergren doğrusal denklemi elde edilmektedir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kp_2 t \quad (3.4)$$

Denklem 3.4'ün doğrusallaştırılıp düzenlenmesi ile Denklem 3.5 elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 kp_2} + \frac{1}{q_t} t \quad (3.5)$$

Denklem 3.5'e göre t 'ye karşı t/q_e değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kesme noktasında sırasıyla q_e ve $k p_2$ değerleri bulunabilmektedir.

3.2.3. Elovich kinetik model

Katı bir yüzey üzerine adsorbatların kimyasal adsorbsiyonu ve desorbsiyonunu içeren reaksiyonlarda, artan yüzey kaplaması nedeniyle adsorpsiyon hızında zamanla azalmanın olduğu kinetikleri belirlemek için ortaya koyulmuştur (Erkurt ve Balcı, 2015; Varank vd., 2012). Denklem 3.6'da Elovich denklemi verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{\beta q_t} \quad (3.6)$$

$t = 0$ anında $q_t = 0$ için integrasyonu sonucu Denklem 3.7. de ifade edilen elde edilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln(t_0) \quad (3.7)$$

Burada $t_0 = 1/\alpha\beta$ 'dir. t , t_0 'den çok büyükse, Denklem 3.8 elde edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) - \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3.8)$$

q_1 'ye karşı $\ln t$ değerleri ile çizilen doğrunun eğiminden ve kesme noktasından bu değerler hesaplanabilmektedir.

3.3. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon dengesi söz konusu olduğunda adsorpsiyon izoterm çalışmaları önem kazanmaktadır. Sabit sıcaklıkta çözültide kalan boyar madde derişimi C_e ile adsorban maddenin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki bağıntılar adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayı adsorban madde yüzeyinde tutulan madde derişimi ve çözültide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam etmektedir. İzoterm modelleri adsorban maddenin bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusunda fikir sahibi olmamızı sağlamaktadır. Adsorplanan madde miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, sıcaklığına ve konsantrasyonuna bağlıdır. Genel anlamda adsorban madde ile adsorplanan madde arasındaki davranışı tanımlamak için en uygun izoterm modelini bulmak önemlidir (Kayacan, 2007).

Bir adsorpsiyonun hangi izoterm ile daha iyi bir şekilde açıklandığının bulunması için elde edilen verilerin değişik izoterm denklemlerine uygulanarak grafiğe dökülmesi ve verilerin doğrusal bir grafik oluşturarak korelasyon katsayısının 0,95'den büyük olduğu izoterm çeşidi belirlenmelidir (Uysal ve Belibağlı, 2019).

Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunaur – Emmet – Teller (BET), Dubinin-Radushkevich, Toth, Sips adsorpsiyon izotermi genel uygulanan izotermilere örnektir.

3.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinde adsorplayıcı noktaların (her noktanın bağlanma gücü aynı ve homojen) olduğunu, her adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorplayacağını kabul eden ve oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında tabaka olacağını kabul etmektedir. Bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamiklidir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermemektedir.

Langmuir izoterm denklemi, katı- sıvı sistemler için Denklem 3.9'da gösterildiği gibi ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.9)$$

Burada q_m adsorbanın maksimum yüzey adsorplama kapasitesi (mg / g), q_e birim adsorban üzerine tutunan madde miktarı (mg / g), C_e adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg / L), b Langmuir adsorpsiyon sabitini (L / mg) ifade etmektedir.

Denklem 3.9'un doğrusallaştırılması Denklem 3.10 elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3.10)$$

q_m ve b değerleri, Denklem 3.9'a göre $1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafikleri çizilmesiyle doğrunun eğiminden ve kesme noktasından hesaplanmaktadır.

Langmuir izotermi denge faktörü olan Denklem 3.11'de gösterilen R_L gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3.11)$$

Burada C_0 maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonunu (mg / L) vermektedir. R_L değerleri ile izoterm tipleri Tablo 3.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1. R_L değerleri ve izoterm tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

3.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzeyler için tanımlanmaktadır. Bu model Langmuir izoterm eşitliğinin enerji ile ilgili olan Langmuir adsorpsiyon sabitinin, yüzey örtüsünün bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade etmektedir. Adsorpsiyon, Freundlich izoterminde ampirik bir denklem ile geliştirilmiştir ve bu denklem Denklem 3.12'de gösterilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.12)$$

Eşitliklerde yer alan q_e , birim adsorban üzerine tutunan madde miktarı (mg / g) ve C_e adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L), K_F (L / g) ve n , adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich sabitleridir.

Denklem 3.12 doğrusal hale getirilirse Denklem 3.13 elde edilmektedir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.13)$$

Denklem 3.13'e göre $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiğı çizilerek doğrunun eğim ve kesme noktalarından n ve K_F değerleri elde edilmektedir. $1/n$ değerinin 0-1 arasında olması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermekle birlikte bu değerın sıfıra yakınlığı adsorban yüzeyinin heterojenliğinin artması anlamını 1'e çok yakın olması Langmuir izoterm modeline de uyumlu olduğu anlamına gelmektedir.

3.3.3. Temkin izotermi

Temkin izotermi oluşturulurken adsorpsiyon ısısındaki düşüş doğrusal olarak ifade edilmekte ve genellikle heterojen yüzey enerji sistemleri için kullanılmaktadır. Temkin eşitliği Denklem 3.14'te verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln C_e + \frac{RT}{B} \ln A \quad (3.14)$$

Burada R (J/(mol K)) gaz sabiti, T (K) sıcaklık, B (J mol⁻¹) Temkin adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit, A (L mg⁻¹) Temkin sabitidir. q_e 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğı çizilerek doğrunun eğim ve kesme noktasından bilinmeyen sabitler elde edilmektedir.

3.4. Adsorpsiyon Termodinamiğı

Adsorpsiyon termodinamiğinde sıcaklığa bağılı değişim incelenmekte ve farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin doğasını (kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğı) belirlemek için termodinamik çalışmalar yapılmaktadır (S. Sharma vd., 2022). Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreleri belirlemek için adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmaktadır. Termodinamik parametrelere ait denklemler Denklem 3.15-3.18'de verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (3.15)$$

$$K_d = \frac{qe}{Ce} \quad (3.16)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.17)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3.18)$$

Burada ΔG° Gibbs enerji değişimi (kJ/mol), ΔH° entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS° entropi değişimi (kJ/mol.K), R gaz sabiti (J/(mol K)), T sıcaklık (K), K_d dağılım katsayısıdır. $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek doğrunun eğim ve kesme noktasından bilinmeyen sabitler elde edilmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda $\Delta G^\circ < 0$ olduğunda reaksiyon kendiliğinden istemli olarak gerçekleşmekte, $\Delta G^\circ > 0$ olduğunda ise kendiliğinden gerçekleşmemektedir. $\Delta S^\circ > 0$ tersinmez, $\Delta S^\circ < 0$ tersinir reaksiyon olduğunu göstermektedir. $\Delta H^\circ > 0$ endotermik, $\Delta H^\circ < 0$ ekzotermik tepkime olarak yorumlanabilmektedir (Mu ve Ma, 2021).

3.5. Adsorpsiyon Prosesinde Yaygın Olarak Kullanılan Adsorbanlar

Basitliği ve maliyet açısından uygunluğu nedeniyle, adsorpsiyon atıksu arıtımı için tercih edilen bir yöntemdir. Adsorpsiyon sürecinde kullanılacak adsorbanlar toksik olmamalı, uygun maliyetli, kolayca temin edilebilir ve kolayca yeniden üretilebilir olmalıdır. Su ve atıksuyun arıtılması için doğal malzemeler, tarımsal atıklar ve kalıntılar, endüstriyel atıklar, biyokütle malzemeleri, nanoadsorbanlar, karbon bazlı adsorbanlar, metal bazlı nano adsorbanlar gibi çok sayıda adsorban kullanılmaktadır (Singh, Nagpal ve Agrawal, 2018).

Atıksu arıtma amaçlı ideal bir adsorban şu kriterleri karşılamalıdır: (i) çevreye karşı zararsız olmalı; (2) özellikle suda düşük konsantrasyonda oluşan kirleticilere karşı yüksek sorpsiyon kapasitesi ve yüksek seçicilik göstermeli; (3) adsorbe edilen kirleticiler adsorban yüzeyinden kolayca çıkarılabilmeli ve (4) geri dönüştürülebilir olmalı (Singh vd., 2018).

Aktif karbon, grafen, karbon nanotüp, karbon nanofiber, biyokömür (biochar), karbon aerojel gibi malzemeler adsorpsiyon prosesinde uygulanabilir karbon bazlı malzemelerdir (Sabzehmeidani, Mahnaee, Ghaedi, Heidari ve Roy, 2021).

Aktif karbon (AK), odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu gibi ürünlerden oluşan ve karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilen iyi bilinen bir adsorbandır. Aktif karbon, daha uzun süre yüksek sıcaklıkta yakma (fiziksel yöntemle) ve kimyasal ajanlarla kimyasal işleme tabi tutularak üretilmektedir (Natarajan vd., 2018; Phan vd., 2006) ve 500 ila 2000 m² / g arasında değişen geniş yüzey alanına sahip çok gözenekli bir yapıdır (Natarajan vd., 2018). Aktif karbon, toz aktif karbon (PAK) ve granüler aktif karbon (GAK) formları mevcuttur. Arıtılmış sudan granüllerin kolayca ayrılması nedeniyle kirleticilerin sudan uzaklaştırılması konusundaki çalışmaların çoğu GAK üzerinedir. PAK kullanımında kullanımdan sonra adsorbanı sudan ayırma gerekliliği nedeniyle bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Ancak, bu sorunlara rağmen PAK, düşük yatırım maliyeti ve daha az temas süresi gereksinimi nedeniyle atıksu arıtımı için de kullanılmaktadır. PAK ve GAK'ın yanı sıra, buhar fazı uygulamasında ağırlıklı olarak kullanılan Aktif Karbon Pellet (AKP) ve Aktif Karbon Fiber (AKF) gibi diğer iki AK biçimi de bulunmaktadır. Aktif karbon, adsorpsiyon için çok iyi bir malzeme olmasına rağmen siyah rengi kalıcıdır ve arıtmadan sonra eser miktarlarda bile olsa ortama bir gri renk katmaktadır. Bununla birlikte, aktif karbon ince gözenekli filtre malzemeleri ile oldukça iyi bir şekilde giderilmektedir. (Natarajan ve ark., 2017).

Karbon nanotüpler endüstriyel uygulamalarda potansiyel olarak uygulanabilir silindirik karbon molekülleri allotroplarıdır. Geniş bant aralığı, yüksek erime noktası, yüksek gerilme mukavemeti ve termal iletkenlik gibi üstün özelliklere sahiptirler. Sonokimyasal veya hidrotermal yöntemler, elektroliz, kimyasala buhar biriktirme gibi farklı yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Tıp, nanoteknoloji, imalat, inşaat, enerji depolama ve enerji dönüştürme cihazları, elektronik cihazlar, adsorbanlar, katalizörler gibi disiplinlerarası uygulamaları vardır (Sabzehmeidani vd., 2021).

Tarımsal kalıntılar, meyve ve sebze kabukları genellikle uygulama alanı bulunmayan atık maddelerdir. Fakat çok fazla işlem uygulamadan düşük maliyetli adsorban madde olarak kullanılabilir. Tarımsal atıklar esas olarak lignin ve selülozdan oluşmaktadır. Spesifik yapıları/kimyasal özellikleri nedeniyle alternatif adsorban madde olarak işlev görmektedir. Alkol, fenol, aldehit, karboksil ve keton gibi spesifik fonksiyonel gruplar, polimer zincirlerinde sudan çeşitli kirleticilerin gideriminde yardımcı olmaktadır. Portakal kabuğu, greyfurt kabuğu, limon kabuğu, muz kabuğu,

pirinç kabuğu, buğday kepeği, bakliyat tohumu kabuğu, hindistancevizi kabuğu vb. gibi çok sayıda tarımsal atık, atıksuyun arıtılması için kullanılmıştır (Singh vd., 2018).

Endüstriyel atıklar, endüstrilerin yan ürünleridir ve bunlar da ağır metal, boyar madde ve organik bileşiklerin su/atıksudan uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorbanlar olarak kullanılabilirler. Atık ürünlerin morfolojileri adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Hurma yağı, çay fabrikası atıkları, kahve atıkları, zeytinyağı endüstrisi atıkları, uçucu kül, küspe külü gibi çok sayıda endüstriyel su/atıksudan toksik kimyasalların giderilmesi için araştırılmıştır (Singh vd., 2018).

Nanoadsorbanlar (nanopartiküller) kullanılarak su/atıksudan farklı kirleticilerin uzaklaştırılması konusunda son zamanlarda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Geleneksel malzemelerle kıyaslandığında nano yapıli adsorbanlar, esas olarak yüksek yüzey alanı nedeniyle su arıtımında çok daha yüksek verimlilik ve daha hızlı adsorpsiyon yeteneği göstermektedir. Nanomalzemeler verimli, düşük maliyetli ve çevre dostu malzemelerdir (Singh vd., 2018).

Bu tür adsorban malzemelere ek olarak bu çalışmada atık lastikten geri kazanılmış karbon bazlı malzemeye yer verilmiştir. Dünya çapında üretilen araç sayısındaki artış ve atık lastikler için uygun bertaraf yöntemlerinden hem teknik hem de ekonomik mekanizmaların eksikliği, atık lastikleri ciddi bir kirlilik kaynağı haline getirmektedir. Atık lastikler biyolojik olarak parçalanamazlar (Saleh vd., 2014). Atık lastiklerin doğrudan çevreye verilmesi, yayılan kimyasal sızıntılar ve taşıdığı yangın riski ile çevre ve insan sağlığı için önemli bir problemidir. Ömrünü tamamlamış lastikler yönetimi kapsamında, döngüsel ekonomi yaklaşımı dikkate alınarak lastiklerin geri kazanılması giderek daha önemli hale gelen bir konudur. Atık lastiklerin yeniden kullanımının yollarından biri geri kazanımdır. Mekanik, termomekanik, kriyomekanik, piroliz, kimyasal bozundurma teknikleri gibi sayısız yöntem atık lastiklerin geri kazanımı için önerilmiştir (Balbay, 2017). Bu işlemler arasında piroliz, yüksek değerli ürünler ürettiği için yaygın olarak kullanılmaktadır. Lastik 450 °C'de ayrışmaya başlamakta ve bu faz esasen 500-600°C'de tamamlanmaktadır. İşlenmemiş lastik pirolizi ile elde edilen karbon siyahının (carbon black), yüzey alanını ve gözenekliliğini geliştirmek ve aynı zamanda da adsorpsiyon davranışını geliştirmek için hava, karbon dioksit veya buhar atmosferinde ısıtılabilir (Saleh ve Gupta, 2014). Karbonizasyon ise, 1000°C'den düşük sıcaklıklarda organik maddelerin ısıl işlemi ya da pirolitik olarak ayrışması sonucu,

maksimum katı ürün verimi olacak şekilde gerçekleşmesi olarak tanımlanmaktadır (Balbay, 2017). Atık lastiklerden karbon üretimi için buhar aktivasyonlu karbonizasyon kimyasal işlem yöntemi kullanılabilir (Saleh ve Gupta, 2014).

Bu tezde literatürdeki piroliz ve karbonizasyon yöntemlerinden farklı olarak patenti alınmış yeni bir yöntem kullanılarak atık lastikten elde edilen karbon bazlı malzemeye yer verilmiştir.

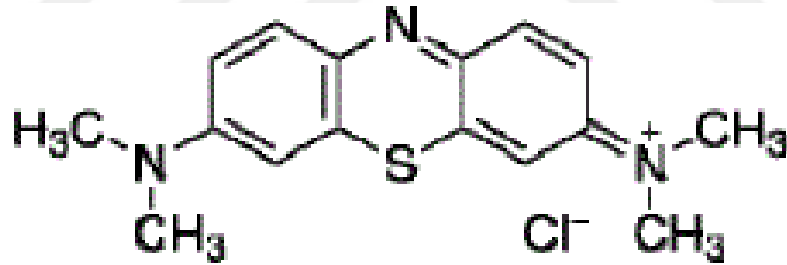


4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

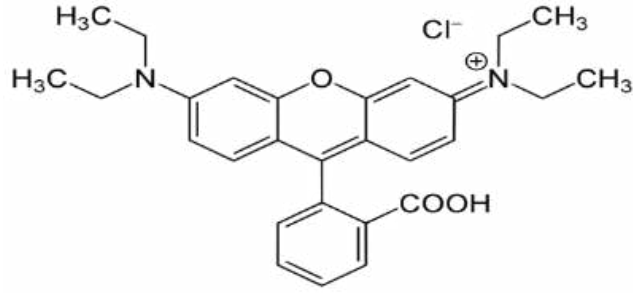
Bu çalışmada metilen mavisi (MB, ChemBio, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$, 319,85 g/mol CAS: 122965-43-9) ve Rodamin B (RB, Sigma- Aldrich, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, 479,01 g/mol, CAS: 81-88-9) olmak üzere iki boyar madde üzerinde çalışılmıştır.

Katyonik bir boyar madde olan metilen mavisi koyu yeşil renkli toz kristallerden oluşmaktadır. Kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, molekül ağırlığı 319,85 g/mol'dür. Metilen mavisi kimya, biyoloji ve tıp gibi alanlarda ve aynı zamanda da tekstil, deri, plastik vb. pek çok endüstride kullanım alanına sahip boyar maddelerden biridir. Şekil 4.1.'de Metilen mavisinin açık kimyasal formülü görülmektedir. Metilen mavisi yüksek derecede zehirli olmamakla birlikte pek çok çeşitli zararları mevcuttur. Metilen mavisi maruziyeti sonucunda gözde yanma, yutulduğunda mide ve bağırsak sisteminde bozukluk sonucu ishal ve bulantıya sebep olabilmektedir. Bunların yanında uzun süreli soluma sonucunda da kasılma, morarma, nefes darlığı gibi hastalıklara da neden olmaktadır (Santoso vd., 2020; Yuzhe Zhang vd., 2019).



Şekil 4.1. Metilen mavisinin kimyasal formülü

Katyonik bir boyar madde Rodamin B (RB), kağıt baskı, tekstil ve deri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan tipik bir endüstriyel boya molekülü türüdür ve atıksuda yaygın olarak bulunan bir kirleticidir. Kimyasal formülü $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, molekül ağırlığı 479,01 g/mol'dür. Şekil 4.2.'de Rodamin B'nin açık kimyasal formülü görülmektedir. Tehlikeli ve kansere neden olabilen Rodamin B'nin aynı zamanda solunum yolu hastalıkları ve böbrek yetmezliğinden de sorumlu olabileceği bilinmektedir (Hou vd., 2019; Tariq vd., 2020).



Şekil 4.2. Rodamin B kimyasal formülü

Atık lastiklerden geri kazanılmış karbon bazlı malzeme (KBM) bu tez çalışmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Balbay ve Açıkgöz, 2017 yılında yaptıkları çalışmalarda piroliz karbon bazlı malzemeden farklı yeni bir süreç kullanarak karbon bazlı malzeme elde etmişler ve atık lastikten üretilmiş karbon bazlı malzeme ile patent almışlardır (Balbay, 2017; Balbay ve Açıkgöz, 2019). Şekil 4.3’de KBM’ye ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 4.3. Atık lastikten geri kazanılmış KBM

Çalışmada sodyum hidroksit (%97 NaOH, Merck B920862 648, 40,00 g/mol) ve hidroklorik asit (%37 HCl, Merck 1.00314.2500) boyar maddelerin pH ayarlaması için (0,1 M HCl, 0,1 M NaOH) kullanılmıştır.

4.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler

Deneyler esnasında hazırlanan tüm çözeltiler için ultra saf su (Millipore Milli-Q® Direct 8 Water Purification System) kullanılmıştır. Hazırlanan boyar maddelerin pH

ayarlamasında pH metre, metilen mavisi ve Rodamin B çözeltisinin dalga boyu taramasında ve yapılan deneyler esnasında alınan örneklerinin boyar madde derişimleri için absorbans değerlerinin okunmasında UV-Visible spektrofotometre (HACH LANGE DR5000), deney esnasında tartımlar için hassas terazi (OHAUS Adventurer-Pro), boyar madde numunelerinin süzülmesinde membran filtre (0,45 μm) kullanılmıştır. Tüm adsorpsiyon izoterm ve kinetik alışmaları WTW TR-1 Heidolph UNIMAX 2010 karıştırma cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan bazı cihazlar şekil 4.4’de gösterilmiştir.



a) pH metre



b) Karıştırma cihazı



c) UV-Visible spektrofotometre

şekil 4.4. Deney esnasında kullanılan bazı cihazlar

4.3. Çalışmada Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

4.3.1. Metilen Mavisi ve Rodamin B çözeltilerinin hazırlanması

100 mg / L stok metilen mavisi (MB) ve Rodamin B (RB) çözeltisi hazırlamak için 0,1 g boyar madde tartıp 1000 ml'lik balon joje içerisine eklenip ultra saf su ile tamamlanmıştır. İstenilen derişimlerde boyar maddeler stok çözeltilerden seyreltme ile hazırlanmıştır.

4.3.2. 0,1 M HCl çözeltisinin hazırlanması

250 ml'lik balon joje içerisine bir miktar ultra saf su konulduktan sonra 2,07 ml %37'lik HCl çözeltisi eklenerek 250 ml'ye ultra saf su tamamlanmıştır.

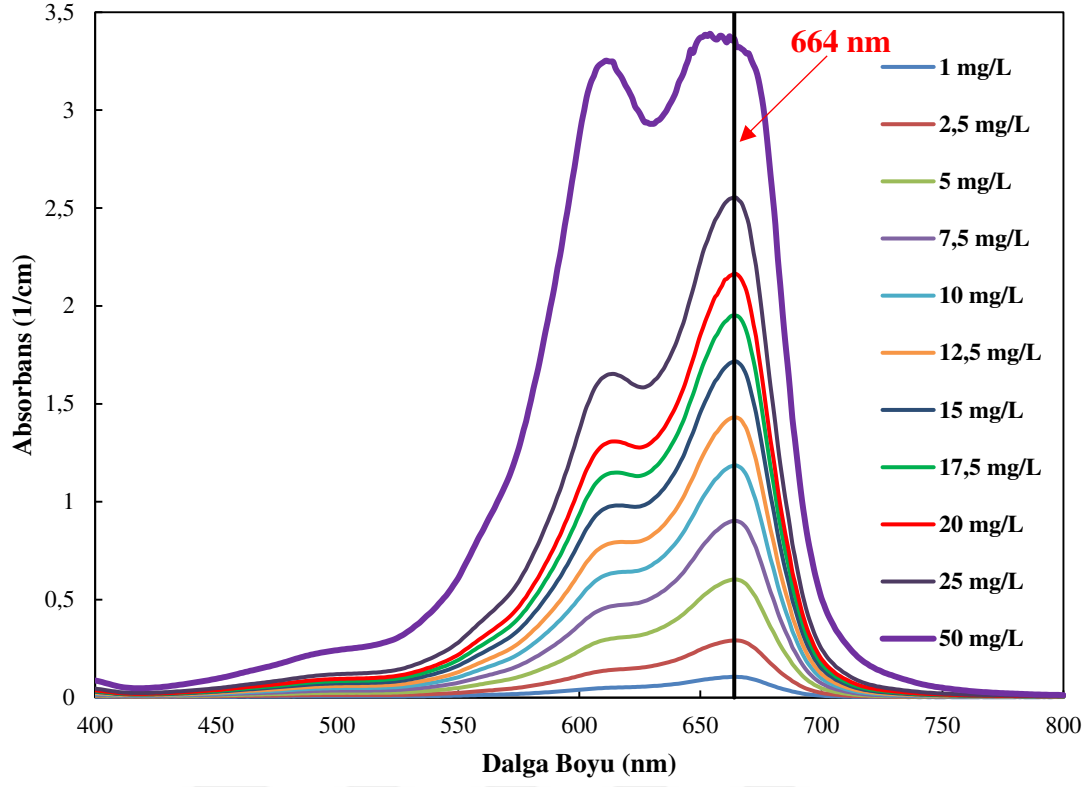
4.3.3. 0,1 M NaOH çözeltisinin hazırlanması

4 gram NaOH tartılarak 1000 ml'lik balon joje içerisinde ultra saf su ile tamamlanmıştır.

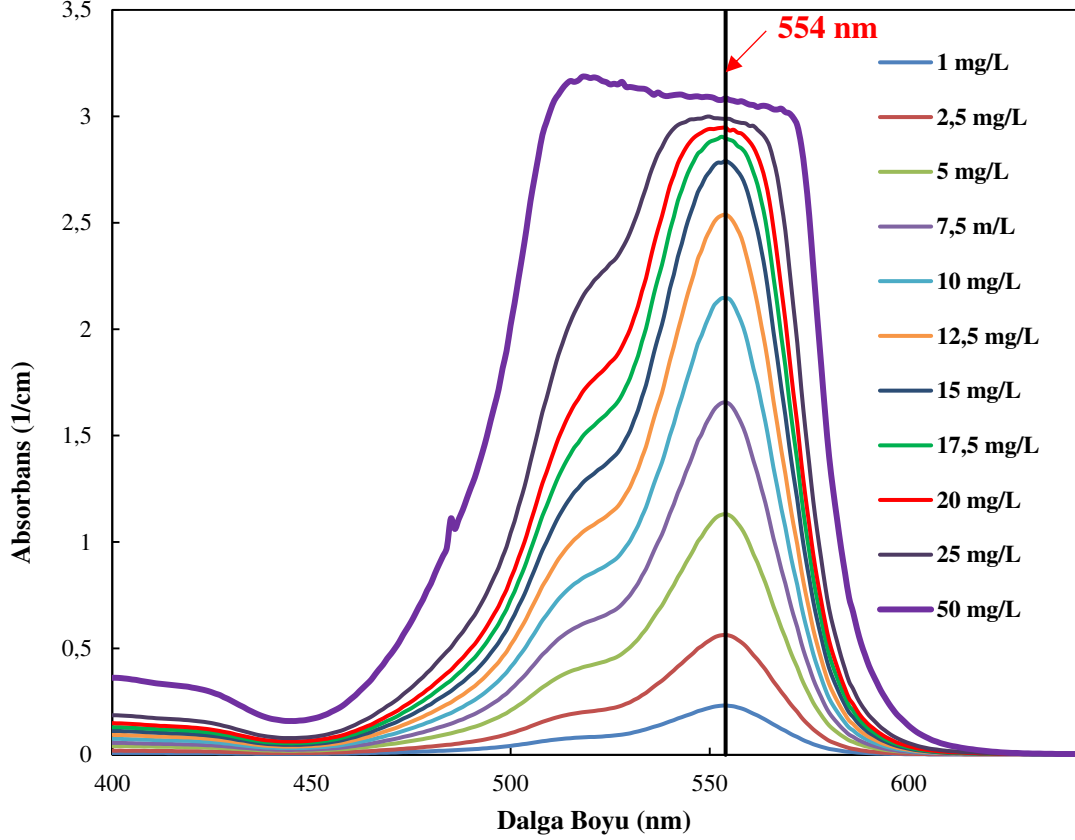
4.4. Adsorpsiyon Deneyleri

KBM'nin adsorpsiyon performansını belirlemek amacıyla MB ve RB'nin kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 50 ml sabit hacimde MB ve RB boyar madde çözeltilerinin 100 ml'lik erlenler içerisine belirli miktarlarda KBM eklenmesi ile karıştırma cihazında yapılmıştır. Karıştırma cihazının bulunduğu yerde sıcaklık ayarlamak için de bir ünite bulunmaktadır. Adsorpsiyon çalışmaları için stok boyar madde çözeltileri hazırlanmış ve deney esnasında seyreltilerek kullanılmıştır.

Analizlerden önce MB ve RB için UV-Visible spektrofotometrede farklı derişimlerde (1 mg/L – 50 mg/L) dalga boyu taraması yapılmıştır. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de sırasıyla MB ve RB'nin dalga boyu taramalarına ait grafikler verilmiştir.



Şekil 4.5. MB'nin dalga boyu taraması



Şekil 4.6. RB'nin dalga boyu taraması

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi MB için maksimum absorbans değerini veren dalga boyu 664 nm’dir. Şekil 4.6 incelendiğinde ise RB için maksimum piki veren dalga boyunun 554 nm olduğu görülmektedir. Maksimum pikin görüldüğü bu dalga boylarında her bir boya için standart kalibrasyon eğrisi (MB; 1-20 mg/L, RB; 1-10 mg/L) hazırlanmıştır. MB için 50 mg/L ve RB için 15 mg/L’den yüksek derişimdeki dalga boyu taramalarına bakıldığında maksimum piklerde kaymalar olduğu görülmektedir. Bu nedenle kaymaların görüldüğü derişimlerde çalışılırken seyreltme işlemi yapılarak kalibrasyon eğrisi aralığında okumalar gerçekleştirilmiştir. Boyar madde derişimlerinin analizi için deney sırasında belirli zaman aralıklarıyla alınan numuneler 0,45 µm membran filtreden süzülerek UV-Visible spektrofotometrede okumaları yapılmış ve hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla boyar madde çözeltilerin derişimleri hesaplanmıştır.

Adsorban dozu (MB; 0,1-0,5g/L ve RB; 0,1-0,75 g/L), başlangıç boyar madde pH’ı (MB; pH₀=3, 4, 6, 8, 10 ve RB; pH₀=3, 4, 5, 7, 9), başlangıç boyar madde derişimi (MB; C₀=5-10-15-20 mg/L ve RB; C₀=2,5-5-10-15 mg/L), karıştırma hızı (MB ve RB; 100 rpm, 150 rpm, 200 rpm), sıcaklık (MB ve RB; 293 K, Oda Sıcaklığı, 303 K, 313 K) ve temas süresinin (MB; 0-120 dk. ve RB; 0-210 dk.) KBM üzerindeki adsorpsiyon etkisini incelemek için deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler ile optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler ile adsorpsiyon kinetik çalışması gerçekleştirilmiştir. MB ve RB için boyar madde giderimi (%) (Denklem 4.1) ve dengede adsorbe edilen maksimum MB ve RB miktarı (q_e) (Denklem 4.2) aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır (Fan vd., 2017; Hou vd., 2019; Khan, Rahman ve Khan, 2017; Ouachtak vd., 2020). Optimum koşullarda deney sonunda KBM toplanarak karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi, } q_e \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (4.2)$$

Burada C₀ ve C_e sırasıyla başlangıç ve dengede MB ve RB konsantrasyonu (mg/L), V adsorbat (MB ve RB) çözeltisi toplam hacmi (L), W ise adsorban (KBM) miktarı (g) olarak tanımlanmaktadır (Wu, Yang, Huang, vd., 2020; Ying Zhang vd., 2020).

İzoterm çalışması için belirlenen optimum şartlar altında farklı sıcaklıklarda (MB, RB; 293 K, 303 K, 313 K) ve farklı derişimlerde (MB; 60-200 mg/L, RB; 20-50 mg/L) 50 ml boyar madde çözeltileri eklenmiştir. Daha sonra numuneler adsorpsiyon sürecini incelemek için 24 saat karıştırma cihazında çalkalandıktan sonra UV-Visible spektrofotometrede okumaları yapılmıştır.

4.4.1.Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi

Adsorpsiyon mekanizması ve süreci hakkında bilgi sahibi olabilmek için adsorpsiyon kinetik performansını tanımlamak ve reaksiyon derecesini belirlemek önemlidir. (Natarajan vd., 2018). Adsorpsiyon kinetiklerini açıklamak için pek çok kinetik model kullanılmaktadır (Guo ve Wang, 2019; Wu, Yang, Feng, vd., 2020). Bu çalışmada MB ve RB'nin KBM tarafından adsorpsiyon kinetiğini araştırmak için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik modeli kullanılmıştır.

Adsorpsiyon dengesi söz konusu olduğunda adsorpsiyon izoterm çalışmaları önem kazanmaktadır. Çözeltide kalan adsorbat derişimi (C_e) ile adsorban maddenin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (q_e) arasındaki doğrusal olmayan bağıntılar izoterm olarak tanımlanmaktadır (W. Xiao vd., 2020). Bu çalışmada, boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri üzerinde çalışılmıştır. Tablo 4.1'de çalışmada kullanılan adsorpsiyon kinetik ve izoterm için kullanılan formüller ve parametreler verilmiştir.

4.4.2. Termodinamik Çalışma

KBM üzerindeki MB ve RB adsorpsiyonunun termodinamik deneyleri 293 K, 303 K ve 313 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) parametrelerinin hesaplanmasında adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen veriler kullanılmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda adsorpsiyon prosesinin doğası hakkında yorumlar yapılmıştır.

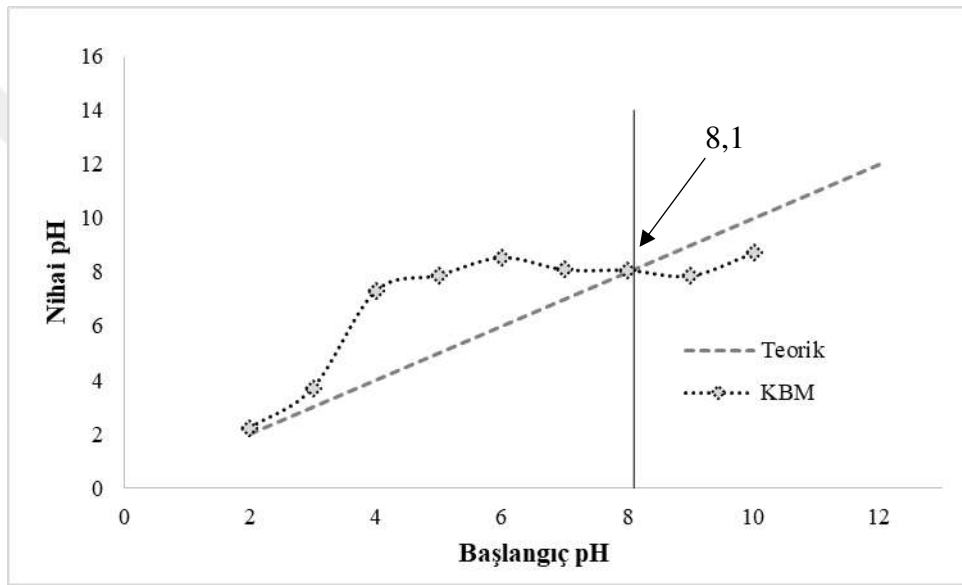
Tablo 4.1. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm modeller

Modeller	Denklem	Kaynak
Kinetik		
Yalancı Birinci Derece	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	(Yuh-Shan, 2004)
Yalancı İkinci Derece	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	(Y. Xiao, Azaiez ve Hill, 2018)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	(Varank vd., 2012)
İzoterm		
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m}$	(Singh vd., 2018)
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	(W. Xiao vd., 2020)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{B} \ln C_e + \frac{RT}{B} \ln A$	(Djelloula, Hasseineb ve Hamdaouic, 2017)
k_1 (min ⁻¹): Yalancı Birinci Derece hız sabiti k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹): Yalancı İkinci Derece hız sabiti β (g mg ⁻¹): Elovich sabiti α (mg g ⁻¹ min ⁻¹): Başlangıç adsorpsiyon hızı q_e (mg/g): Denge adsorpsiyon kapasitesi q_t (mg/g): t zamanında adsorpsiyon kapasitesi q_m (mg/g): Langmuir model maksimum adsorpsiyon kapasitesi K_L (L mg ⁻¹): Langmuir model adsorption sabiti K_F ((mg/g) (L/mg) ^{1/n}): Freundlich sabiti n : Freundlich kuvveti/şiddeti R (J/(mol K)): Gaz sabiti, 8.314 J/mol·K T (K): Sıcaklık B (J mol ⁻¹): Temkin adsorpsiyon ısı ile ilgili sabit A (L mg ⁻¹): Temkin sabiti		

4.4.3. Adsorban Nötral pH Noktasının (pH_{pzc}) Belirlenmesi

pH_{pzc} belirlenmesi ile adsorban madde yüzeyinin nötr, pozitif ve negatif olduğu pH değerleri belirlenebilmektedir. pH_{pzc,adsorban} < pH_{çözelti} olduğunda adsorban maddenin net yüzey yükü negatif olmaktadır ve bu durum katyonik karakterli çözeltilerin adsorplanması için daha iyi sonuç alınabileceğini göstermektedir. pH_{pzc,adsorban} > pH_{çözelti} olduğunda ise adsorban maddenin net yüzey yükü pozitif olmaktadır ve bu durum anyonik karakterli çözeltilerin adsorplanması için daha iyi sonuç alınabileceğini anlamına gelmektedir (Zulkifli, Afandi ve Din, 2019).

Bu çalışmada $pH_{pzc,adsorban}$ için pH “drift” metodu kullanılmıştır (Calvete, Lima, Cardoso, Dias ve Pavan, 2009; El Haddad, Mamouni, Saffaj ve Lazar, 2012). 0,05 mol/L NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Erlenler içerisinde 20 ml NaCl çözeltisi 0.1 M HCl ve NaOH ile 2-10 aralığında farklı pH değerlerine ayarlanmıştır. Toplam hacim 30 ml olacak şekilde NaCl ile tamamlanmıştır. Başlangıç pH değerleri kaydedilmiştir. Üzerlerine 50 mg KBM eklenerek 48 saat 25 °C’de karıştırılmıştır. Daha sonra her bir çözeltinin nihai pH değerleri ölçülmüştür. Elde edilen veriler ile Şekil 4.7’deki grafik oluşturulmuştur. Buna göre $pH_{pzc,KBM}$ değerinin 8,1 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7. KBM için pH_{pzc} grafiği

4.4.4. Rejenerasyon

Adsorban madde doyma noktasına ulaştıktan sonra rejenerasyonu, işletme maliyetlerini en aza indirmek, kullanılan adsorbanın bertarafını azaltmak ve adsorbanın yeniden kullanılabilirliğini artırmak için önemli bir konudur (Santoso vd., 2020). Adsorpsiyon deneylerinden sonra optimum şartlarda MB ve RB için KBM toplanmıştır. Toplanan KBM hava ile kurutmadan sonra 3 saat UV ışığı altında bekletilmiştir. Bu işlemten sonra rejenere KBM ile tekrardan adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek giderim verimleri incelenmiştir.

4.4.5. Tekstil Endüstrisine Ait Gerçek Atıksu Adsorpsiyon Çalışması

Reaktif boyar madde kullanılan gerçek bir tekstil endüstrisine ait bir proses çıkışından alınan atıksu numunesinin KBM üzerinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2. de reaktif boyar madde atıksuyuna ait parametrelerin değerleri verilmiştir. Boyar madde giderim deneylerinde 628 nm dalga boyunun yanında (reaktif boyar maddenin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu), sarı ve tonları için 436 nm, kırmızı ve tonları için 525 nm, mavi ve tonları için ise 620 nm dalga boylarında okumalar gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.2. *Reaktif boyar madde kullanılan proses çıkış atıksuyu parametre değerleri*

Parametre	İletkenlik	pH	Renk	436 nm	525 nm	620 nm	628 nm
Değer	5,53 ms/cm	9,7		0,979 cm ⁻¹	1,232 cm ⁻¹	1,669 cm ⁻¹	1,728 cm ⁻¹

5. BULGULAR

5.1. Adsorban Madde (KBM) Karakterizasyonu

Atık lastikten geri kazanılmış karbon bazlı malzeme (KBM) %46 sabit karbon, %41,88 uçucu madde, %67,71 karbon, %6 hidrojen ve %21,35 oksijen içermektedir (Tablo 5.1). Atık lastikten geri kazanılmış malzemenin yüzey alanı 35,45 m²/g'dır (Tablo 5.2) (Balbay, 2017; Balbay ve Acıkgöz, 2019).

Tablo 5.1. Atık lastikten geri kazanılmış malzemenin elementel analiz değerleri

	<i>SK</i>	<i>UM</i>	<i>K</i>	<i>N</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O^a</i>	<i>S</i>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
KBM	46	41,88	6,91	5,21	67,71	6	0,065	21,35	4,87

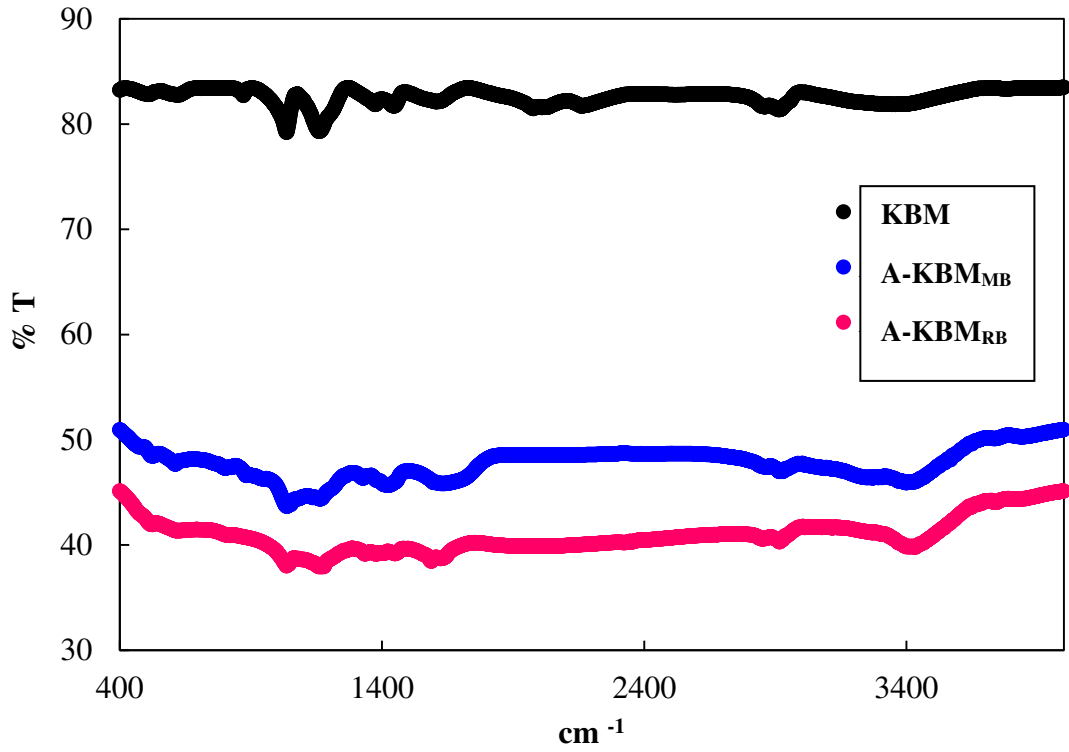
^a ağırlık farkı ile hesaplanmaktadır, ^b ise Beckman'ın formülü ile hesaplanmaktadır. SK: Sabit karbon, UM: Uçucu madde, K: Kül, N: Nem

Tablo 5.2. Atık lastikten geri kazanılmış malzemenin yüzey alanı değerleri

	<i>S_{BET}</i>	<i>S_{ext}</i>	<i>S_{mic}</i>	<i>V_t</i>	<i>V_{mic}</i>	<i>V_{mezo}</i>	<i>Ort. gözenek genişliği</i>	<i>Gözenek boyutu</i>
	(m ² /g)	(m ² /g)	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(m ² /cm ³)	(Å)
KBM	35,45	39,7	0	0,125	0	0,125	0,014	414,14

KBM, MB adsorbe edilmiş KBM (A-KBM_{MB}) ve RB adsorbe edilmiş KBM (A-KBM_{RB})'nin FT-IR spektrumları Şekil 5.1'de ve spektrumlara ait bilgiler ise Tablo 5.3'de gösterilmektedir.

KBM pikleri; 2930 – 2900 cm⁻¹ C-H piki, 2160 – 1982 cm⁻¹ C=O titreşim gerilmesi, 1625 cm⁻¹ C=C piki, 1446 – 1377 cm⁻¹ C-H gerilmesi, 1168 cm⁻¹ C-O gerilmesi, 1037 cm⁻¹ C-O titreşim piki ve 874 cm⁻¹ C-H gerilmesidir.



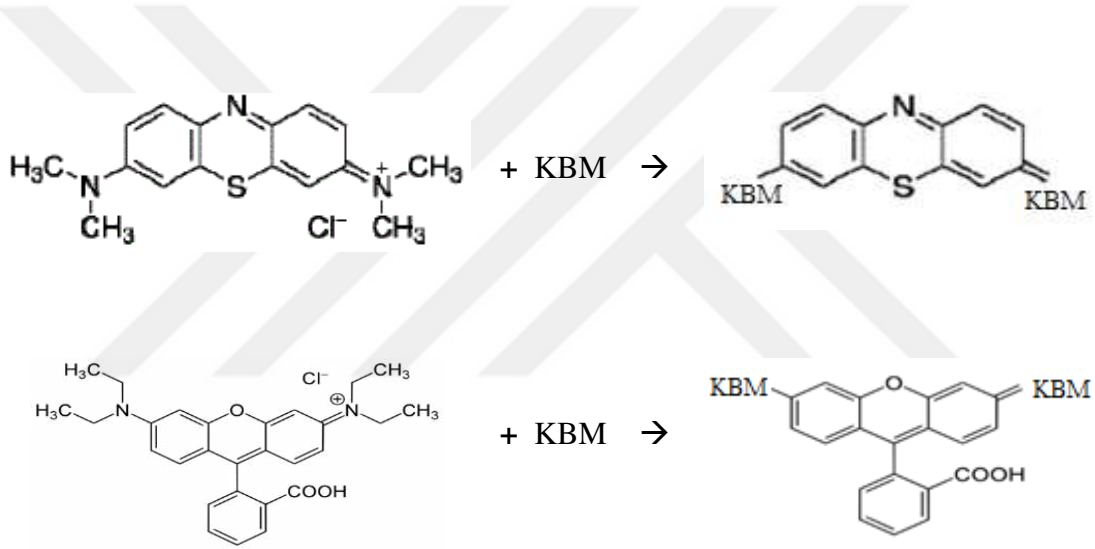
Şekil 5.1. KBM, MB adsorbe edilmiş KBM (A-KBM_{MB}) ve RB adsorbe edilmiş KBM (A-KBM_{RB})'nin FT-IR spektrumları

Tablo 5.3. KBM, A-KBM_{MB} ve A-KBM_{RB} FT-IR spektrumları

KBM (cm ⁻¹)	A-KBM _{MB} (cm ⁻¹)	A-KBM _{RB} (cm ⁻¹)	Açıklamalar
-----	3440	3440	N-H gerilmesi (Sigma-Aldrich)
2930 - 2900	2930-2865	2925-2860	CH ₂ 'de bulunan simetrik ve asimetrik C-H grubudur ve hidrojen, bir sp ³ -hibritlenmiş karbondan bağlanır (Sigma-Aldrich; Țucureanu, Matei ve Avram, 2016)
2160 - 1982	-----	-----	C=O titreşim gerilmesi (Țucureanu vd., 2016)
-----	~1680	-----	C=O titreşim gerilmesi (Sigma-Aldrich)
1625	-----	1640-1590	C=C piki (Sigma-Aldrich; Țucureanu vd., 2016)
1446 - 1377	1433-1332	1454	C-H gerilmesi (Țucureanu vd., 2016)
1168	1171	1183	C-O gerilmesi (Sigma-Aldrich; Țucureanu vd., 2016)
1037	1052	1048	C-O titreşim piki (Sigma-Aldrich; Țucureanu vd., 2016)
874	809	-----	C-H gerilmesi (Sigma-Aldrich; Țucureanu vd., 2016)
-----	~614	-----	C-H (Rao vd., 2020)
-----	~534	~528	Fenil halkasına ait düzlemsel halka deformasyonu (Trivedi, Patil, Shettigar, Bairwa ve Jana, 2015)

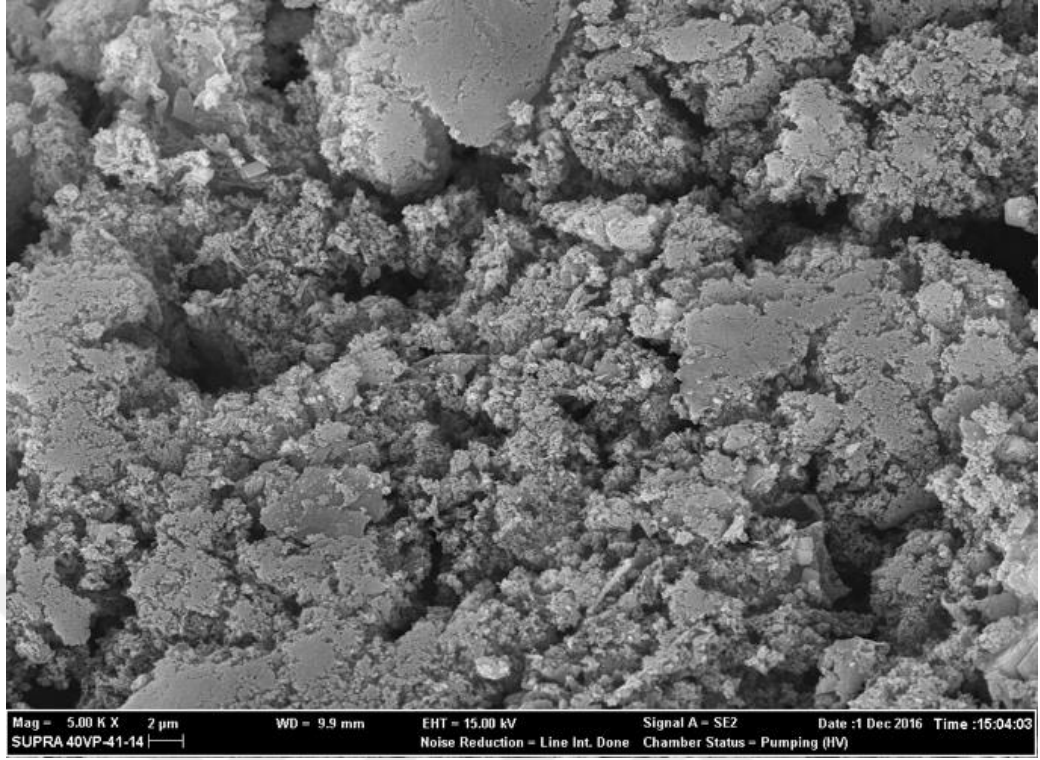
KBM’de görülen $2160 - 1982 \text{ cm}^{-1}$ C=O titreşim gerilmesi ve 1625 cm^{-1} C=C piki A-KBM_{MB}’de gözlenmemiştir. Ayrıca A-KBM_{MB}’de 3440 cm^{-1} N-H gerilmesi, $\sim 614 \text{ cm}^{-1}$ C-H titreşimi ve $\sim 534 \text{ cm}^{-1}$ fenil halkasının düzlemsel halka deformasyonu gözlenmesi ve KBM’de görülen piklerin burada gözlenmemesi metilen mavisinin KBM üzerine adsorplandığının ispatıdır.

KBM’de görülen $2160 - 1982 \text{ cm}^{-1}$ C=O titreşim gerilmesi ve 874 cm^{-1} C-H gerilmesi A-KBM_{RB}’de gözlenmemiştir. A-KBM_{RB}’de 3440 cm^{-1} N-H gerilmesi ve $\sim 534 \text{ cm}^{-1}$ fenil halkasının düzlemsel halka deformasyonu gözlenmesi ve KBM’de görülen piklerin burada gözlenmemesi RB’nin KBM üzerinde adsorplandığının ispatıdır. Şekil 5.2’de MB ve RB’nin KBM’ye bağlandığı bölgeler görülmektedir.

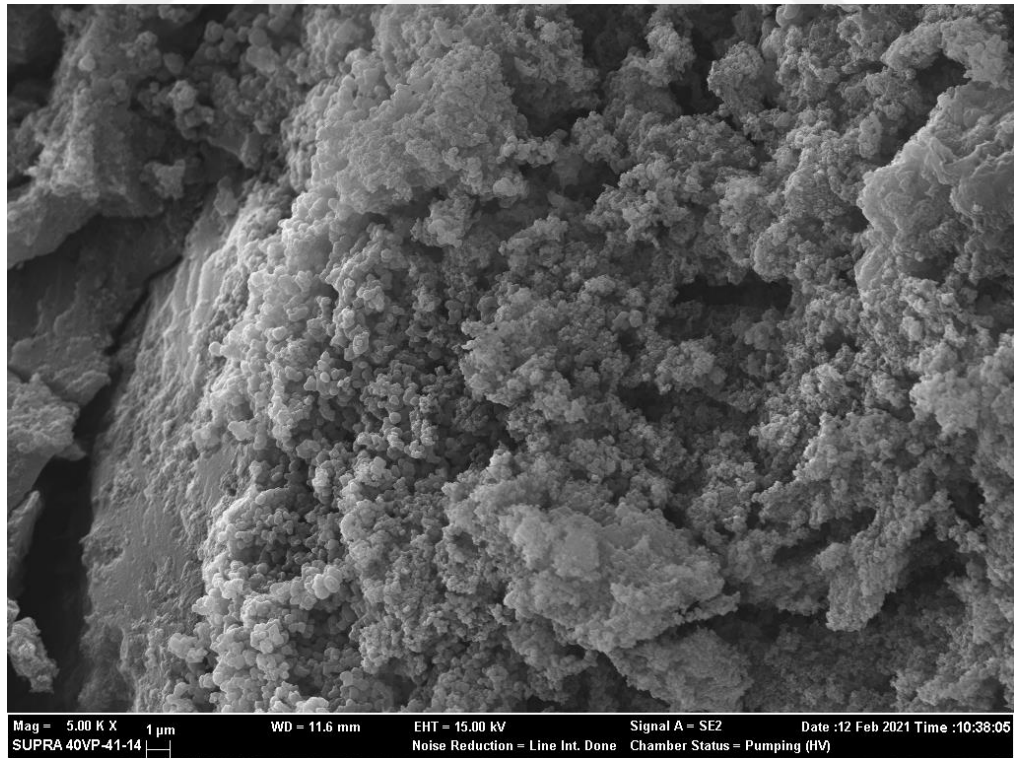


Şekil 5.2. MB ve RB’nin KBM’ye bağlandığı bölgeler

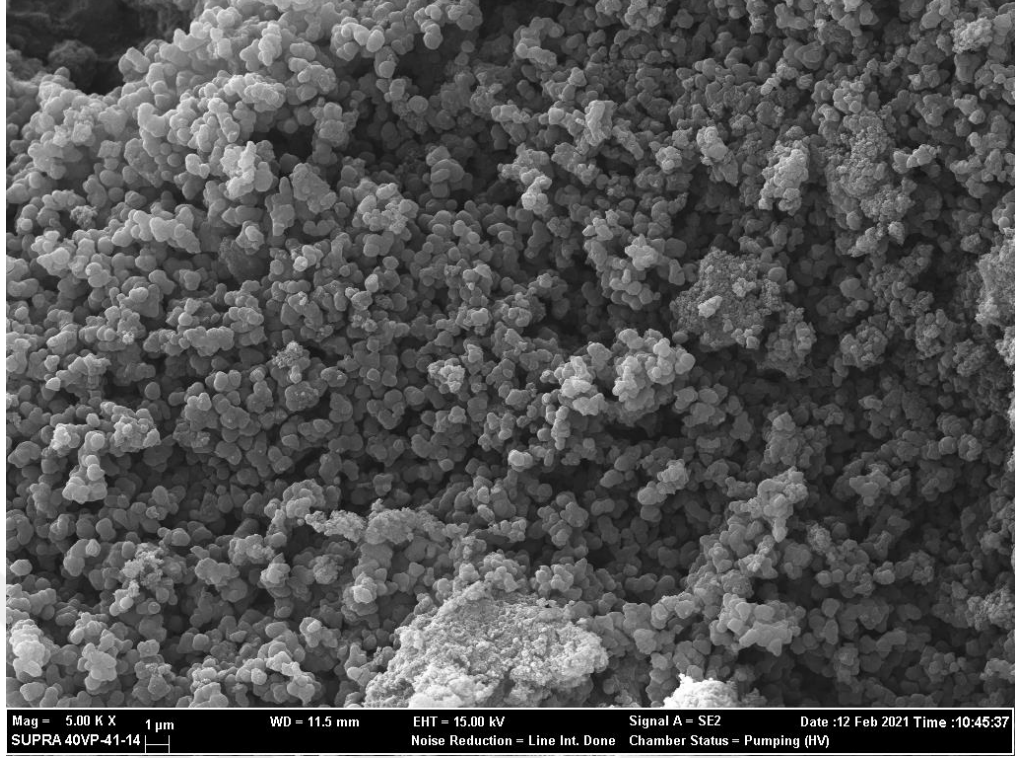
KBM, MB adsorbe edilmiş KBM (A-KBM_{MB}) ve RB adsorbe edilmiş KBM (A-KBM_{RB})’nin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de verilmiştir. SEM görünümleri incelendiğinde boyaların KBM yüzeyine adsorbe edilmesinden sonra adsorban yüzey morfolojisinin önemli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Metilen mavisinin adsorplandığı KBM yüzeyinde heterojen bir dağılımın olduğu gözlenmiştir. Rodamin B’nin adsorplandığı KBM yüzeyinde daha büyük tanelerin bulunduğu ve daha homojen bir dağılımın olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.3. KBM SEM görüntüsü



Şekil 5.4. A-KBM_{MB} SEM görüntüsü

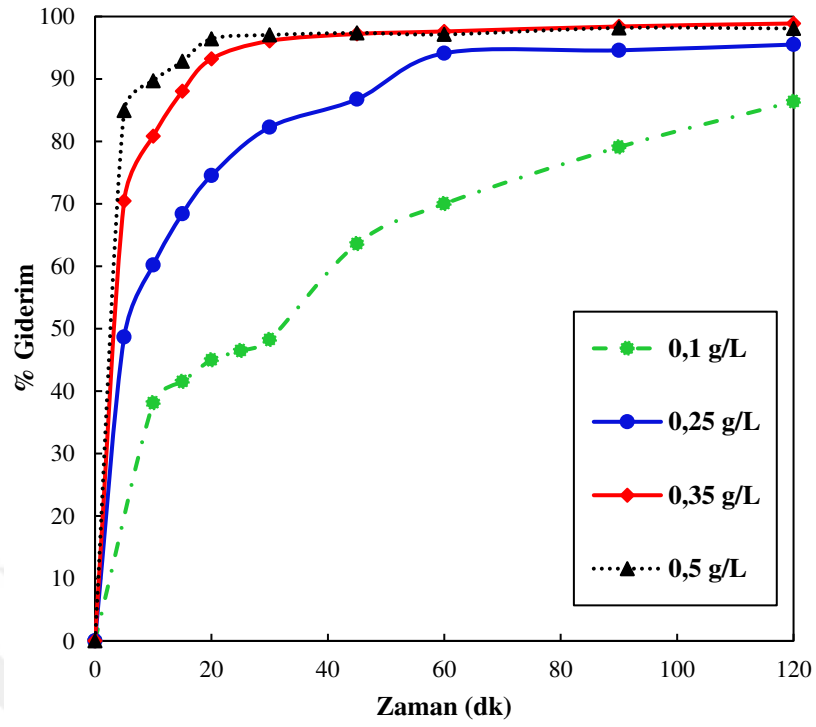


Şekil 5.5. A-KBM_{RB} SEM görüntüsü

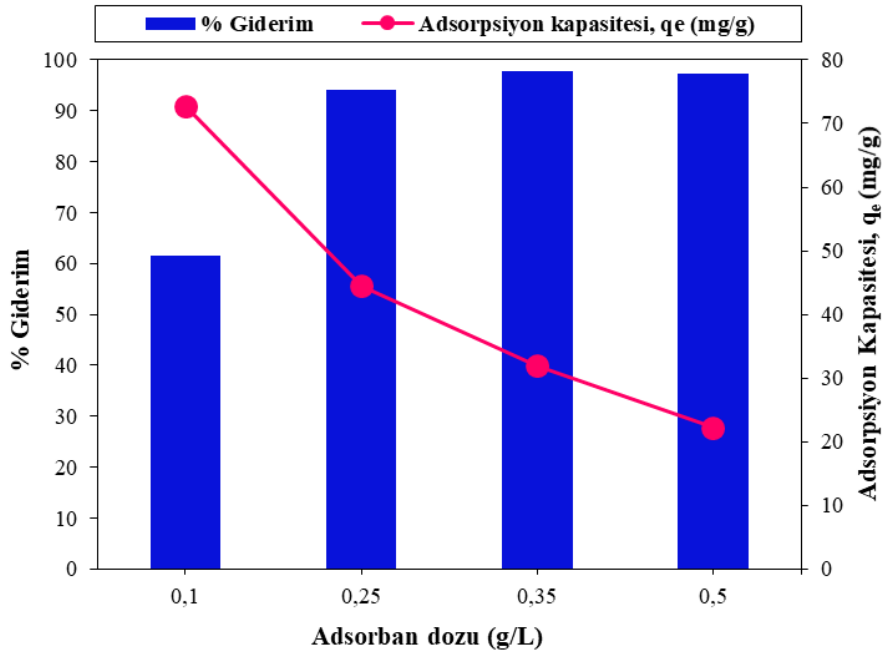
5.2. Adsorpsiyon Prosesinde Çeşitli Parametrelerin Etkisi

5.2.1. Adsorban dozu ve temas süresi

Uygun bir adsorban dozajının seçimi hem kaynak tasarrufu hem de maliyet açısından önem taşımaktadır (Wu, Yang, Huang, vd., 2020; Yu vd., 2021). Adsorban dozajının etkisi başlangıç MB ve RB konsantrasyonu için 10 mg/L olarak sabit tutularak, oda sıcaklığında, 200 rpm karıştırma hızında ve her iki boya için de orijinal pH değerinde belirlenmiştir. MB için 0,1-0,5 g/L ve RB için 0,1-0,75 g/L aralıklarında deneyler gerçekleştirilmiştir. MB ve RB boyar maddelerinin farklı adsorban dozlarında giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de sunulmuştur.

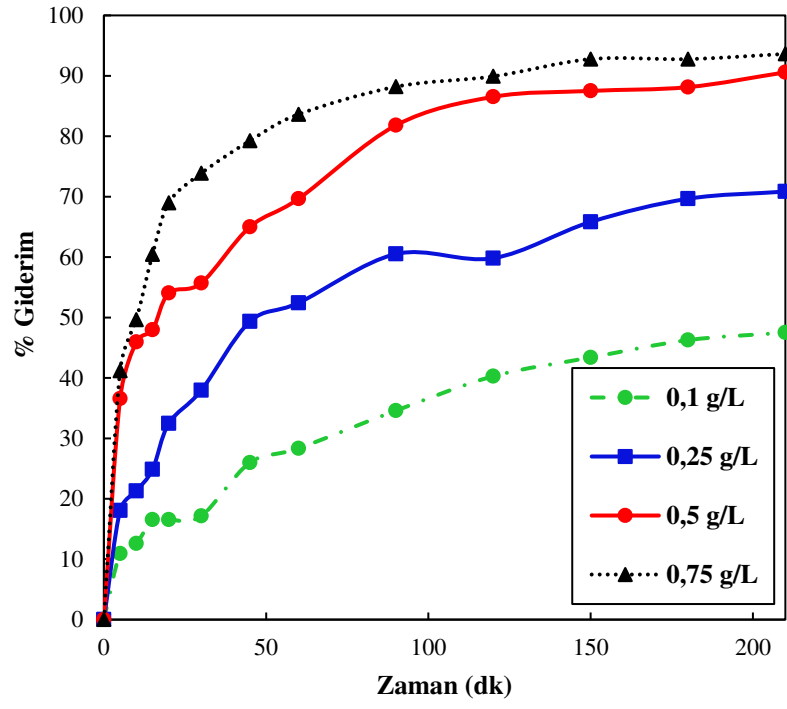


a)

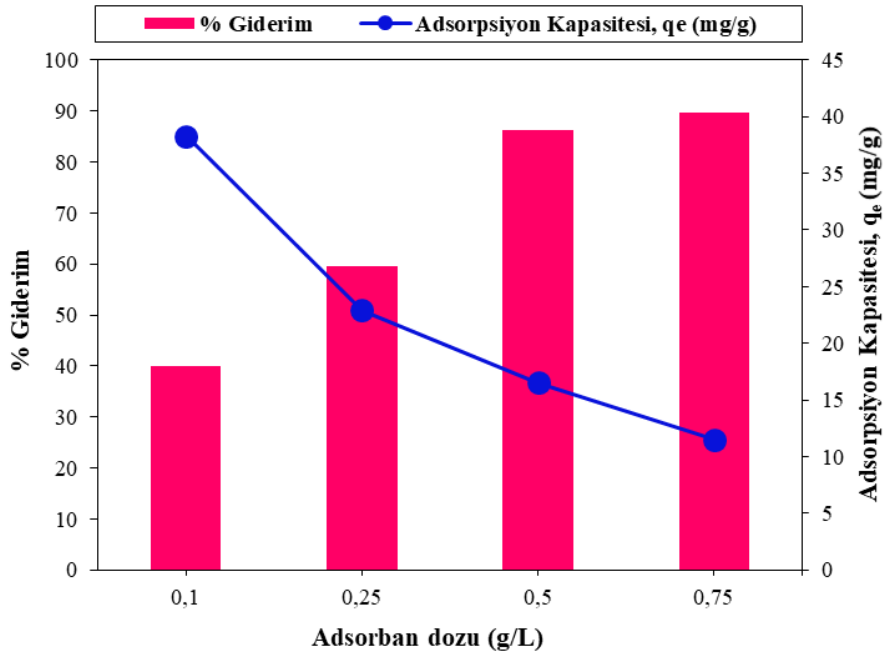


b)

Şekil 5.6. Farklı adsorban dozlarının MB giderim yüzdesi (a) ve adsorpsiyon kapasitesi (b) üzerine etkisi ($pH=Orjinal$, $C_0=10$ mg/L, 200 rpm, $T=Oda$ Sıcaklığı)



a)



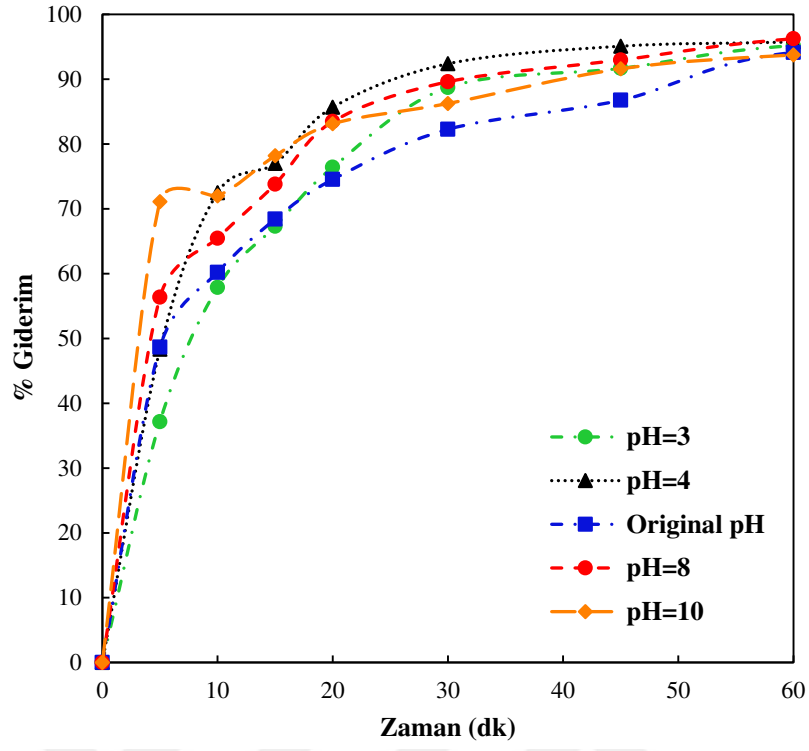
b)

Şekil 5.7. Farklı adsorban dozlarının RB giderim yüzdesi (a) ve adsorpsiyon kapasitesi (b) üzerine etkisi (pH=Orjinal, $C_0=10$ mg/L, 200 rpm, T=Oda Sıcaklığı)

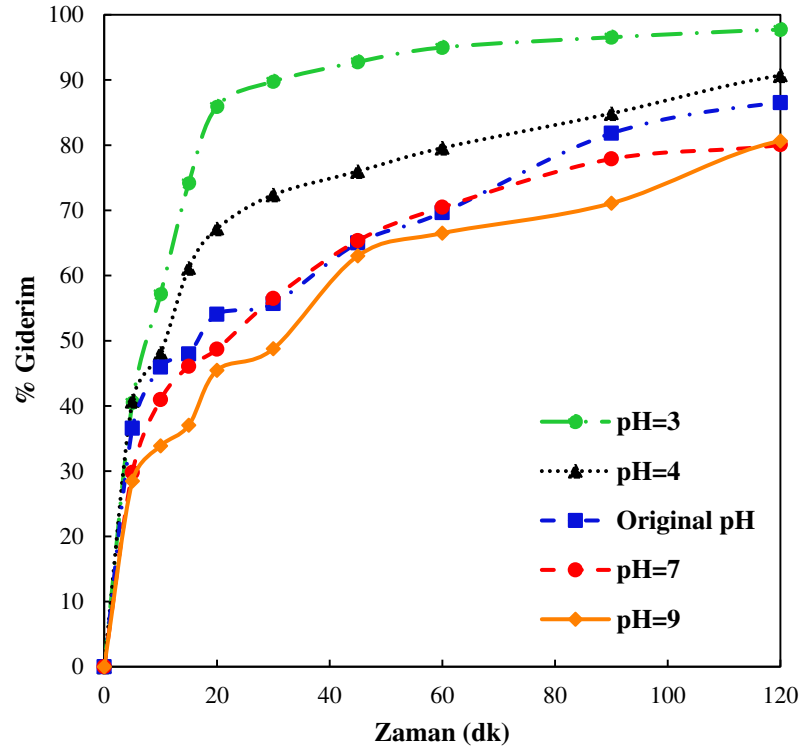
Zamana karşı giderim sonuçları incelendiğinde MB'nin 60. dakikada, RB'nin ise 120. dakikada dengeye ulaştığı görülmektedir. MB için 60. dakikada giderim yüzdesi 0,1 g/L'den 0,5 g/L'ye yükseldiğinde giderim yüzdesi %70,0'ten %97,1'e, RB için ise 0,1 g/L'den 0,75 g/L'ye yükseldiğinde 120. dakikada %40,3'ten %90,0'a yükselmiştir. Genellikle artan doz ile adsorban madde yüzey alanındaki aktif bölgedeki artış boyar madde giderim yüzdesini de arttırmaktadır (Wu, Yang, Huang, vd., 2020; W. Xiao vd., 2020; Yu vd., 2021). Ancak MB için 60. dakikada adsorpsiyon kapasitesi 0,1 g/L'den 0,5 g/L'ye arttığında adsorpsiyon kapasitesi de 72,8 mg/g'dan 22,3 mg/g'a, RB için 120. dakikada adsorpsiyon kapasitesi 0,1 g/L'den 0,75 g/L'ye arttığında adsorpsiyon kapasitesi de 38,3 mg/g'dan 11,7 mg/g'ye düşmüştür. Bunun nedeni adsorban dozundaki artışın MB/RB adsorpsiyonu için daha fazla yüzey alanı ve aktif bölge sağlamasıdır (Wu, Yang, Huang, vd., 2020). Buna ek olarak adsorban kütleindeki artışın, başlangıç MB ve RB konsantrasyonu ve hacminin sabit olmasından adsorpsiyon kapasitesinin azalacağı açıktır (X. Wang vd., 2018; Yu vd., 2021). Bu analizlere göre hem giderim yüzdesi hem de adsorpsiyon kapasitesi dikkate alındığında optimum doz MB için 0,25 g/L, RB için 0,5 g/L'dir.

5.2.2. pH

Boyar madde pH'ı adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon davranışını etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Zhou, Lu, Zhou ve Liu, 2019). pH, adsorban maddenin yüzey özelliklerini değiştirebileceği gibi aynı zamanda boyar madde çözeltisinin kimyasal yapısı da değiştirebilmektedir (Wu, Yang, Huang, vd., 2020; Yulin Zhang vd., 2020). Şekil 5.8'de çözelti pH'ı ve zamana bağlı MB ve RB giderim verimi arasındaki ilişki gösterilmektedir. MB orijinal pH değeri ortalama 5,84, RB'nin ise 4,93'tür. MB sonuçlarına göre denge süresinde, pH'daki artış ya da azalışın giderim veriminde neredeyse hiç değişmediği (yaklaşık %95) ve MB çözeltisi üzerinde önemli bir etki göstermediği görülmektedir. RB giderim verimleri incelendiğinde ise pH azaldıkça minimal bir artış ($pH_9 = \%80,7$, $pH_7 = \%80,1$, $pH_{\text{orijinal}} = \%86,5$, $pH_4 = \%90,7$, $pH_3 = \%97,7$) söz konusu olmuştur. Dolayısıyla hem MB hem de RB çözeltileri için doğal/orijinal pH değerleri, adsorpsiyon sürecinde ek kimyasal kullanılmadan uygun maliyetli bir arıtım için optimum olarak seçilmiştir.



a)

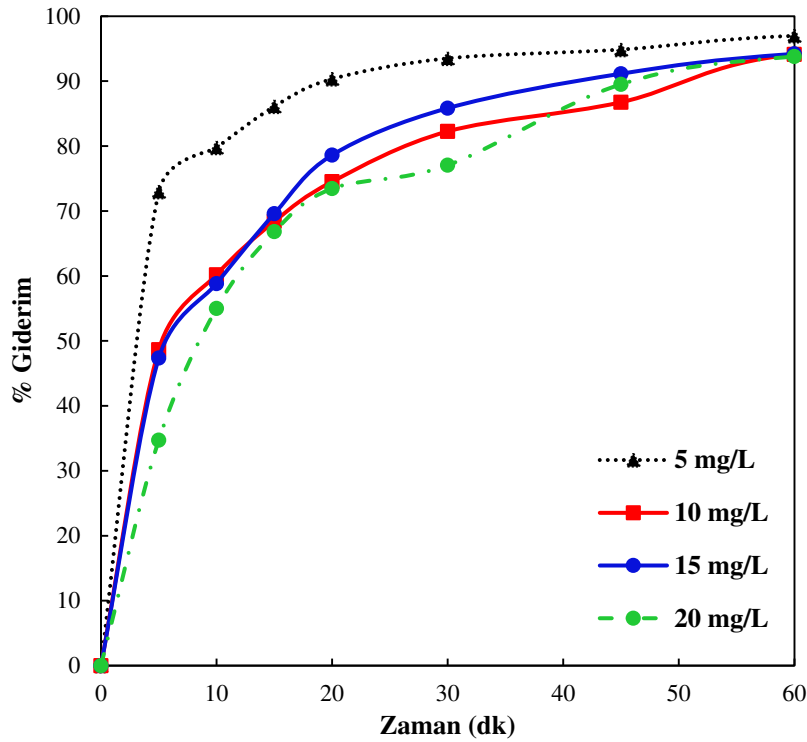


b)

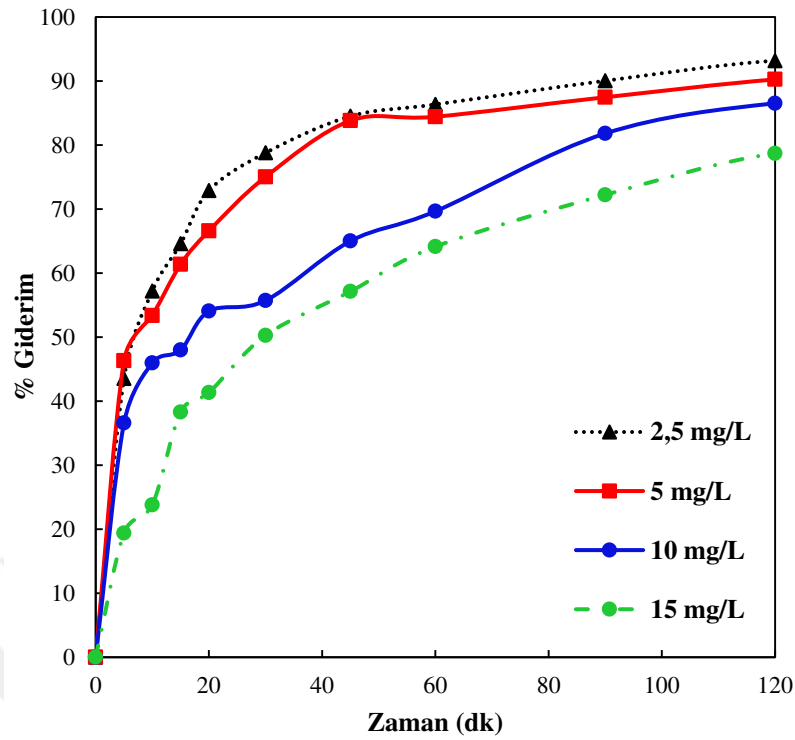
Şekil 5.8. Farklı pH etkisi (a) MB ve (b) RB ($MB_{\text{Adsorban doz}}=0,5 \text{ g/L}$, $RB_{\text{Adsorban doz}}=0,25 \text{ g/L}$, $C_0=10 \text{ mg/L}$, 200 rpm , $T=\text{Oda Sıcaklığı}$)

5.2.3. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu

Şekil 5.9, farklı boyar madde konsantrasyonları ile giderim verimleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, temas süresinin ve başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla daha düşük giderimler olduğunu ortaya koymaktadır. Bunun nedeni adsorban maddenin yüzeyindeki aktif bölgelerin doygun olmasından kaynaklanmaktadır. MB için 5 mg/L'den 20 mg/L' ye çıktığında giderim veriminde %97,0'dan %93,8 azalmıştır. Benzer şekilde RB için ise 2,5 mg/L'den 15 mg/L'ye çıktığında %93,2'den %78,7'e bir düşüş gözlenmiştir. Buna ek olarak boya konsantrasyonu adsorban maddenin adsorpsiyon kapasitesiyle de alakalı olabilmektedir. 5 mg/ L MB'nin adsorpsiyon kapasitesi 23,5 mg/g iken 20 mg/L derişiminde 80,3 mg/g'a, 5 mg/ L RB'nin adsorpsiyon kapasitesi 4,7 mg/g iken 15 mg/L derişiminde 20,0 mg/g'a yükselmiştir.



a)

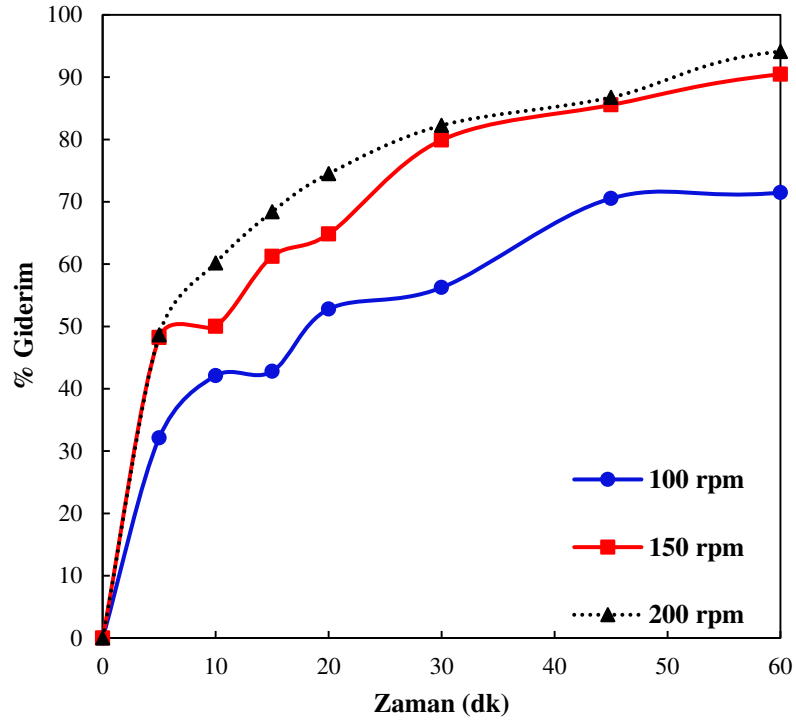


b)

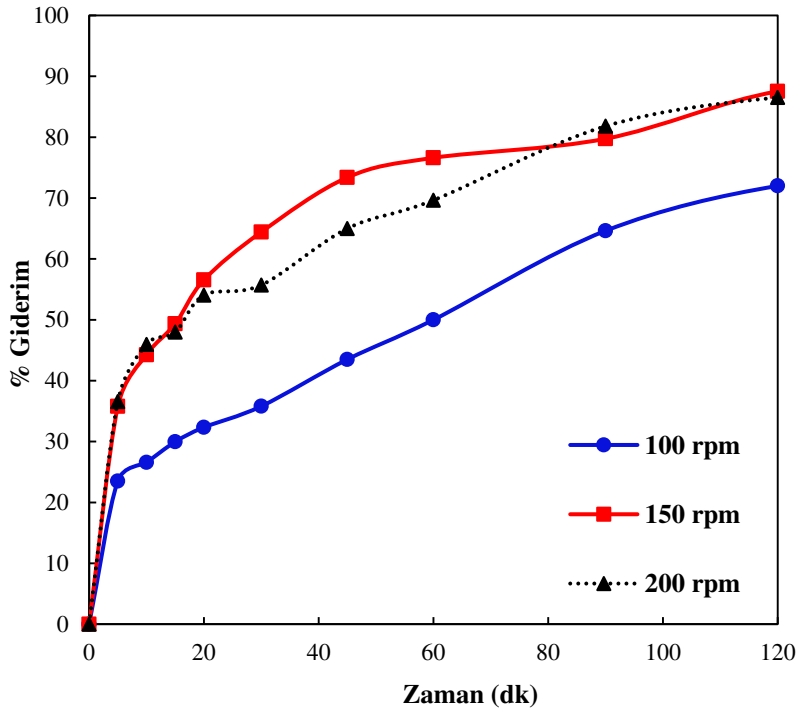
Şekil 5.9. Farklı başlangıç konsantrasyonu etkisi (a) MB ve (b) RB ($MB_{Adsorban\ doz}=0,5\text{ g/L}$, $RB_{Adsorban\ doz}=0,25\text{ g/L}$, $pH=Orjinal$, 200 rpm , $T=Oda\ Sıcaklığı$)

5.2.4. Karıştırma hızı

Karıştırma hızı adsorpsiyon hızını doğrudan etkileyen diğer parametredir. Bu çalışmada 100, 150 ve 200 rpm karıştırma hızlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızının boyar madde adsorpsiyon verimliliği üzerine etkisi Şekil 5.10'de gösterilmiştir. Şekil 5.10'de her iki boya için 150 ve 200 rpm'de denge süresinde yaklaşık aynı giderim verimleri elde edilirken karıştırma hızı azaldığında (100 rpm) yani yeterli karışım sağlanmadığından oldukça düşük giderim verimleri elde edilmiştir. Bu nedenle 150 rpm karıştırma hızının bu çalışmada uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



a)

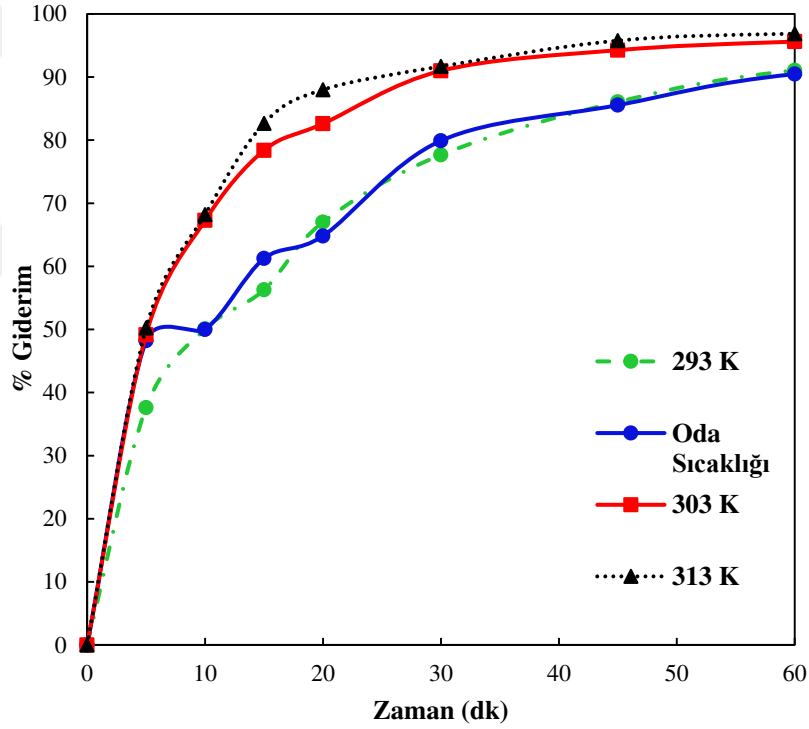


b)

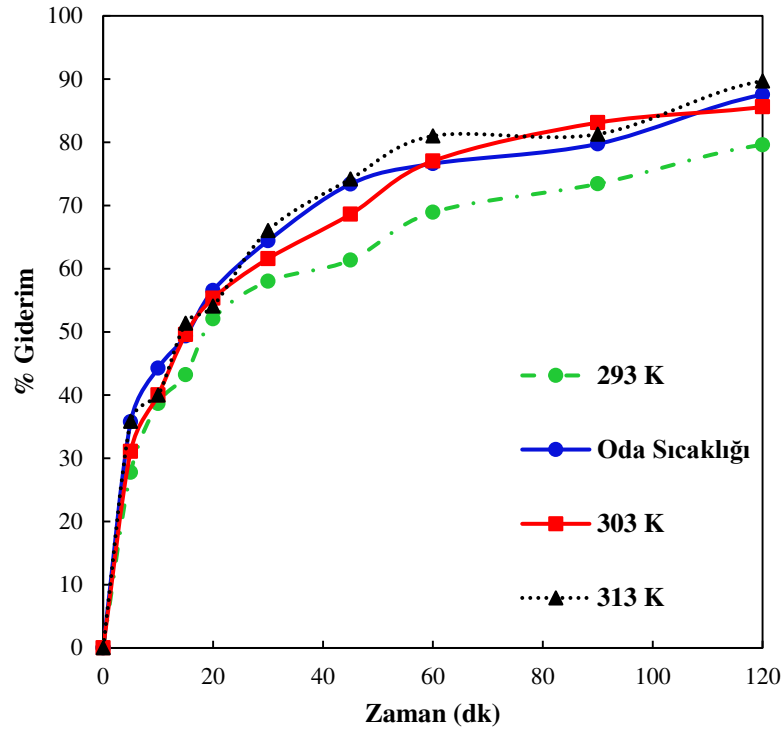
Şekil 5.10. Karıştırma hızı etkisi (a) MB ve (b) RB ($MB_{\text{Adsorban doz}}=0,5 \text{ g/L}$, $RB_{\text{Adsorban doz}}=0,25 \text{ g/L}$, $pH=\text{Orjinal}$, $C_0=10 \text{ mg/L}$, $T=\text{Oda Sıcaklığı}$)

5.2.5. Sıcaklık

Adsorpsiyon sürecinde diğer bir önemli parametre sıcaklık etkisidir. Şekil 5.11’de KBM kullanılarak sıcaklık değişimine bağlı MB ve RB giderim verimliliğinin etkisi gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde farklı sıcaklıklarda giderim veriminde her iki boya için de minimal değişimler gözlenmektedir. Bu değişimlere göre sıcaklığın artışı az da olsa giderim veriminin yükselmesi doğal olarak adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Diğer tüm deneylerde verimin de yüksek olması ve ayrıca enerji tasarrufu da sağlamak için sıcaklıkla bir değişim yapılmadan oda sıcaklığı (293 K- 300 K) çalışma sıcaklığı olarak seçilmiştir.



a)



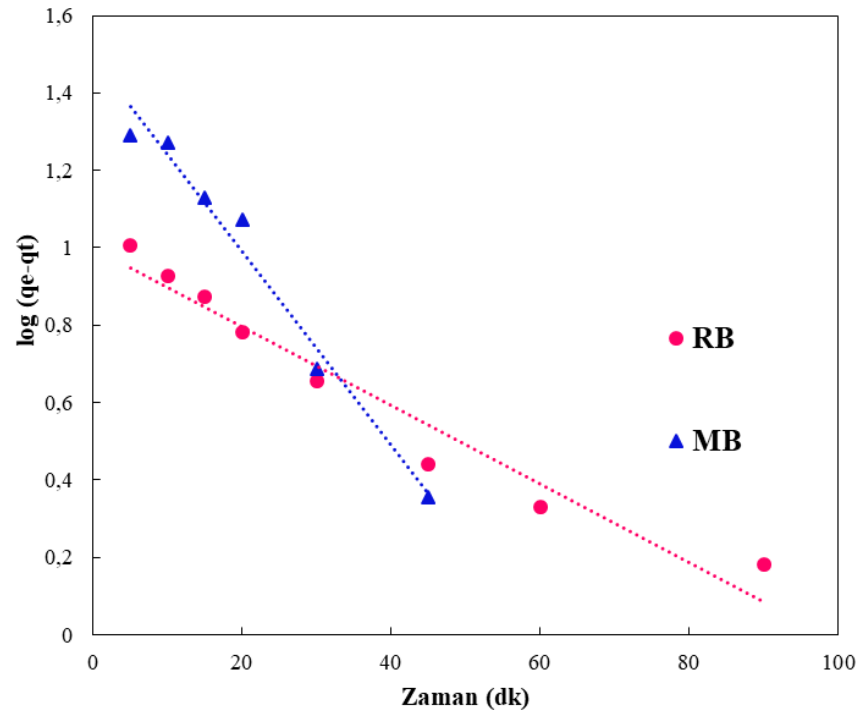
b)

Şekil 5.11. Sıcaklık etkisi (a) MB ve (b) RB ($MB_{\text{Adsorban doz}}=0,5$ g/L, $RB_{\text{Adsorban doz}}=0,25$ g/L, $pH=\text{Orjinal}$, $C_0=10$ mg/L, 150 rpm)

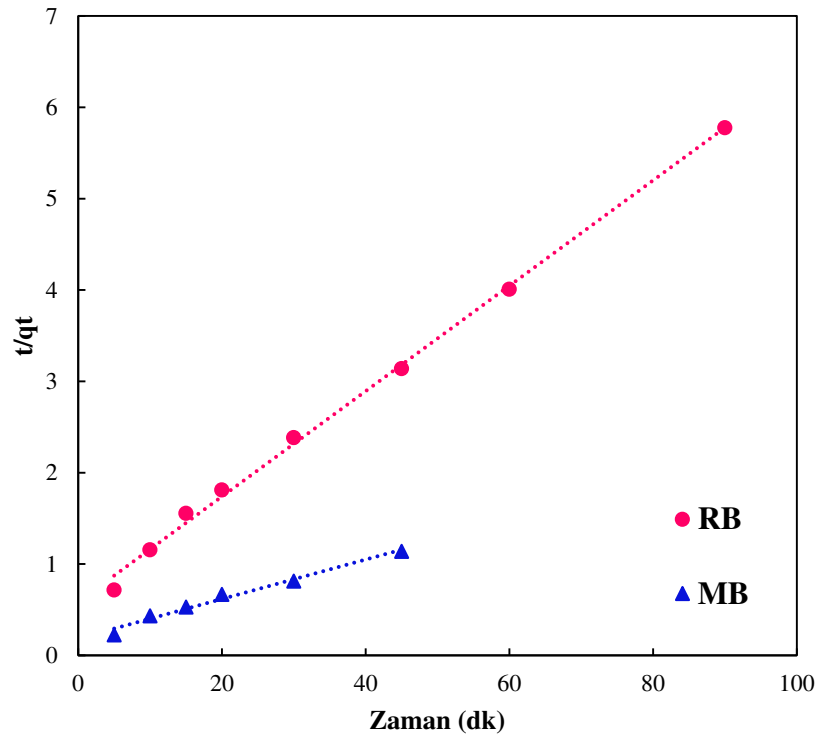
5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Bu tez çalışmasında MB ve RB boyar maddelerinin KBM üzerine adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve Elovich kinetik modellerle incelenmiştir.

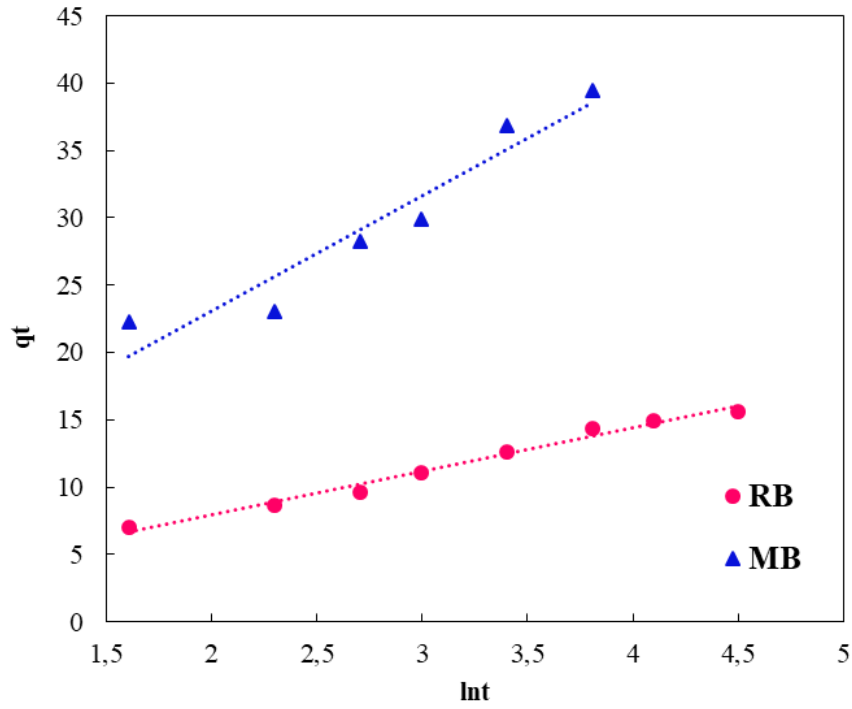
Deneysel verilerin kinetiği Tablo 4.1’de gösterilen denklemler kullanılarak elde edilmiştir. Bu denklemler ile Şekil 5.12’deki grafikler ve bu grafiklere ait hesaplanan kinetik modellerin parametreleri de Tablo 5.4’de açıklanmıştır.



a)



b)



c)

Şekil 5.12. KBM üzerinde MB ve RB için kinetik modeller *a)* Yalancı Birinci Derece *b)* Yalancı İkinci Derece *c)* Elovich

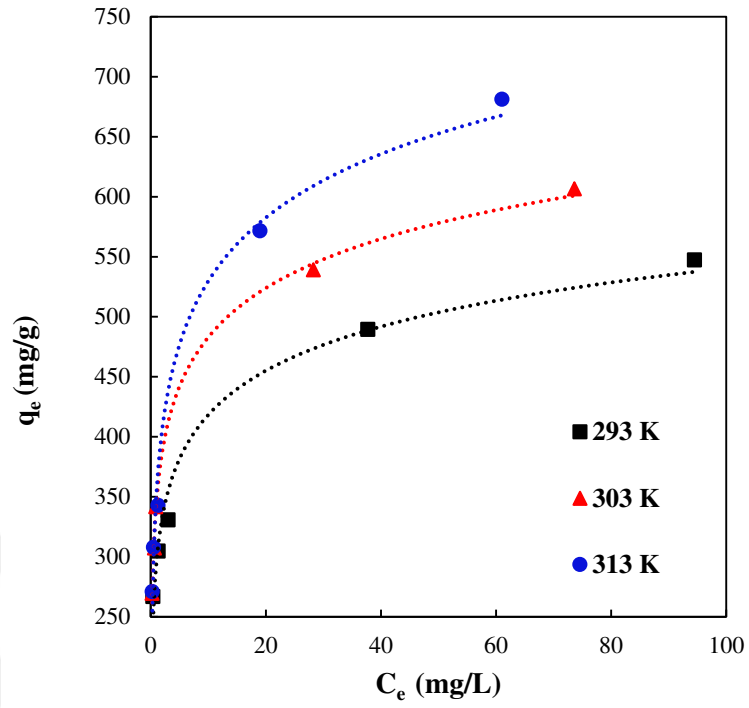
Sonuçlar, üç model karşılaştırıldığında hem RB hem de MB'nin KBM üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden modelin, önemli ölçüde yüksek korelasyon katsayısıyla ($R^2_{MB}=0,9813$, $R^2_{RB}=0,9975$) en uyumlu olduğunu göstermiştir. $q_{e,deneyse}$ değerinin (41,72 mg/g ve 17,10 mg/g) yalancı ikinci derece modeli ile hesaplanan teorik q_e (46,30 mg/g and 17,33 mg/g) değerine yakın olması da bu modele uygunluğunu ortaya koymaktadır (Tablo 5.4). Bu kinetik modele uygunluk da MB ve RB'nin KBM tarafından adsorpsiyonun denge durumuna ulaşana kadar kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) mekanizmasının gerçekleştiğini öngörmektedir (Wu, Yang, Huang, vd., 2020; Yu vd., 2021).

Tablo 5.4. KBM üzerinde MB ve RB adsorpsiyonu ile ilgili kinetik model parametreleri

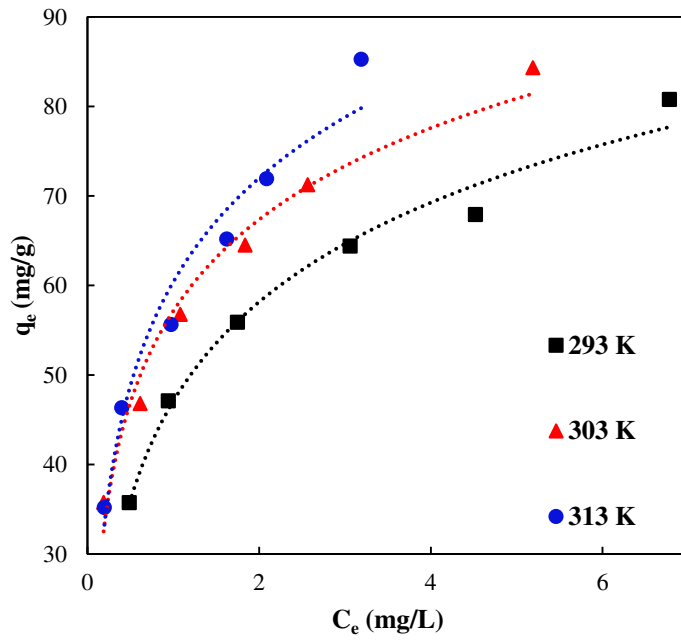
<i>Kinetik Modeller</i>	<i>Model Parametreleri</i>	<i>Boyar maddeler</i>	
		<i>MB</i>	<i>RB</i>
Yalancı Birinci Derece	q_e , deneysel (mg/g)	41,72	17,10
	q_e (mg/g)	30,79	9,93
	k_1 , (min ⁻¹)	0,06	0,02
	R^2	0,9759	0,9532
Yalancı İkinci Derece	q_e (mg/g)	46,30	17,33
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,003	0,01
	R^2	0,9813	0,9975
Elovich	β (g mg ⁻¹)	0,12	0,31
	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	17,10	5,02
	R^2	0,9165	0,9840

5.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon özelliklerini anlamak için bu çalışmada Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon izoterm deneyleri; MB için 0,25 g/L, RB için 0,5 g/L KBM dozunda, orjinal pH'larda 50 ml MB (60-200 mg/L) ve RB (20-50 mg/L) çözeltileri için farklı sıcaklıklarda (293 K, 303 K, 313 K) 150 rpm karıştırma hızında 24 saat boyunca çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası MB ve RB derişimlerine göre Tablo 4.1'de verilen izoterm denklemleri kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermi için deneysel sonuçlar ile elde edilen grafikler Şekil 5.13'de gösterilmiştir. Buradan maksimum adsorpsiyon kapasitesinin MB için 681,14 mg/g, RB için 85,26 mg/g olduğu görülmektedir. Şekil 5.14'de Langmuir, Şekil 5.15'de Freundlich ve Şekil 5.16'da Temkin izoterminin deneysel veriler ile hesaplanan doğrusal formları gösterilmektedir.

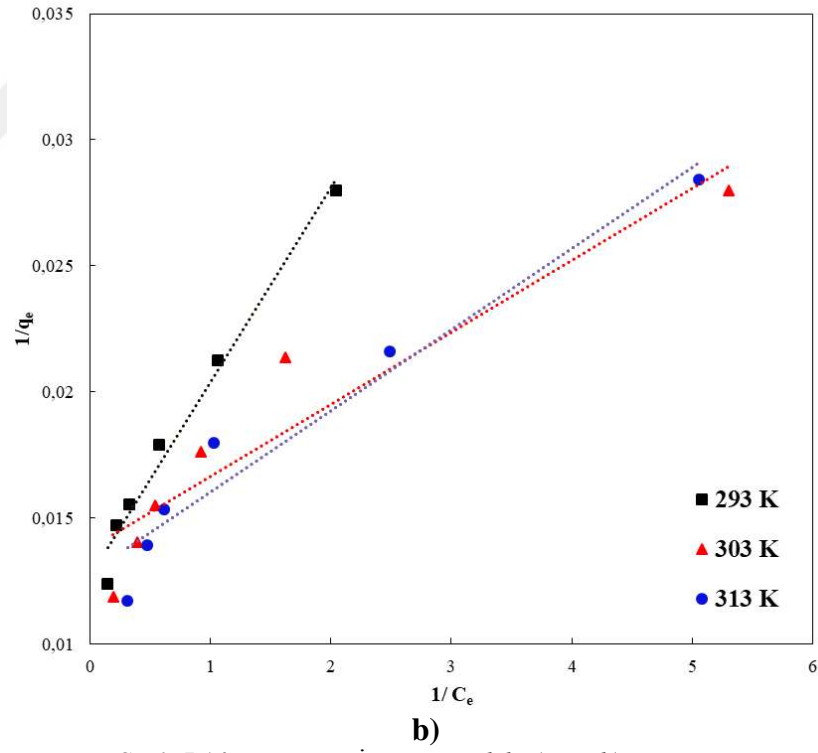
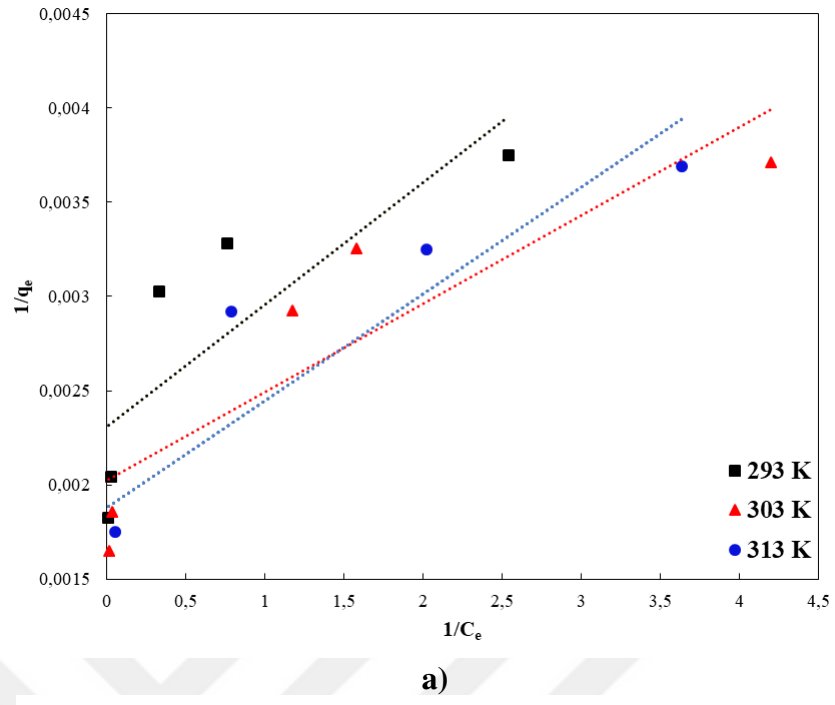


a)

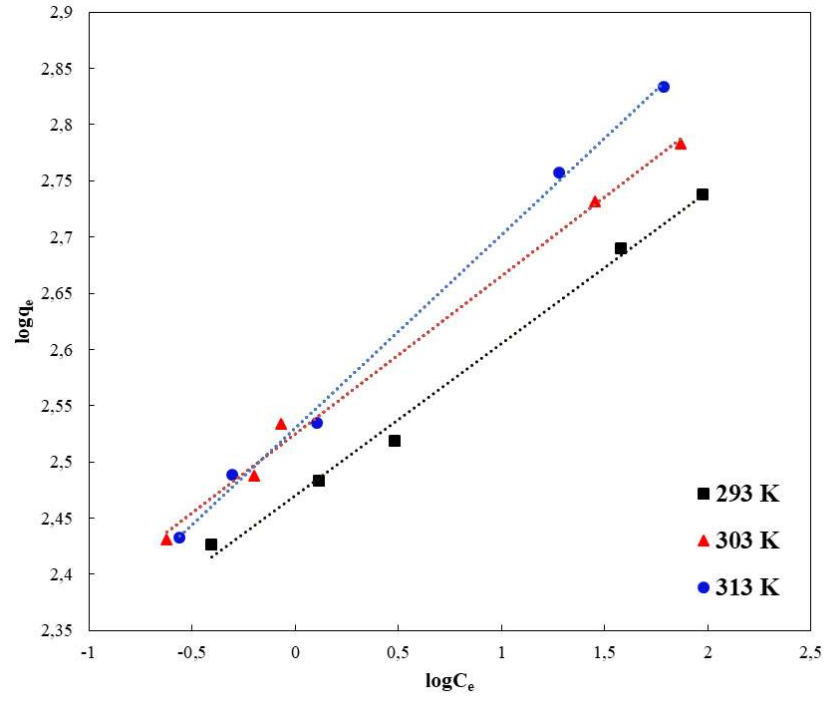


b)

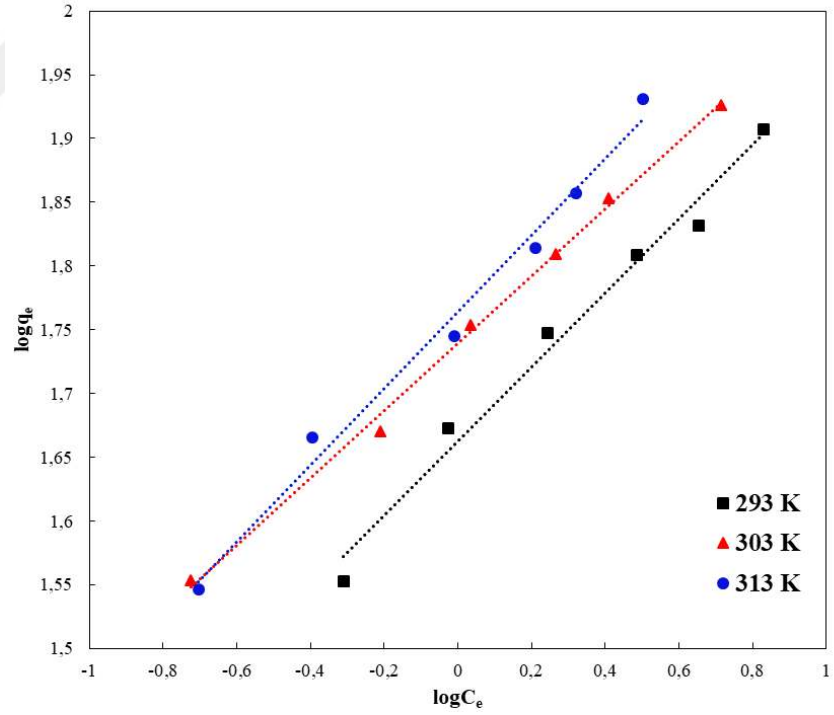
Şekil 5.13. KBM üzerinde (a) MB (b) RB adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna etkisi



Şekil 5.14. Langmuir İzoterm Modeli a) MB b) RB

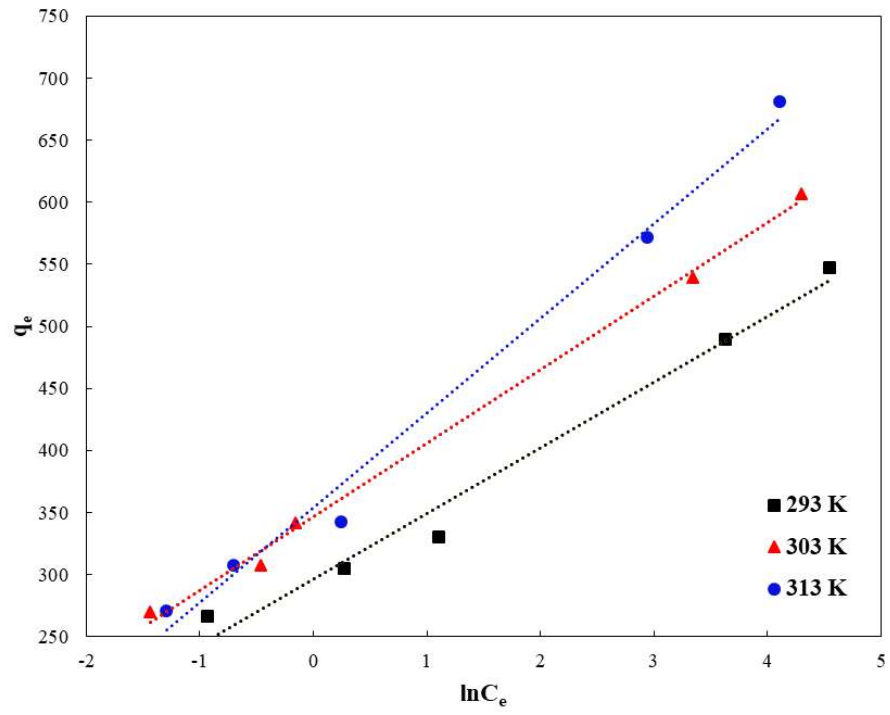


a)

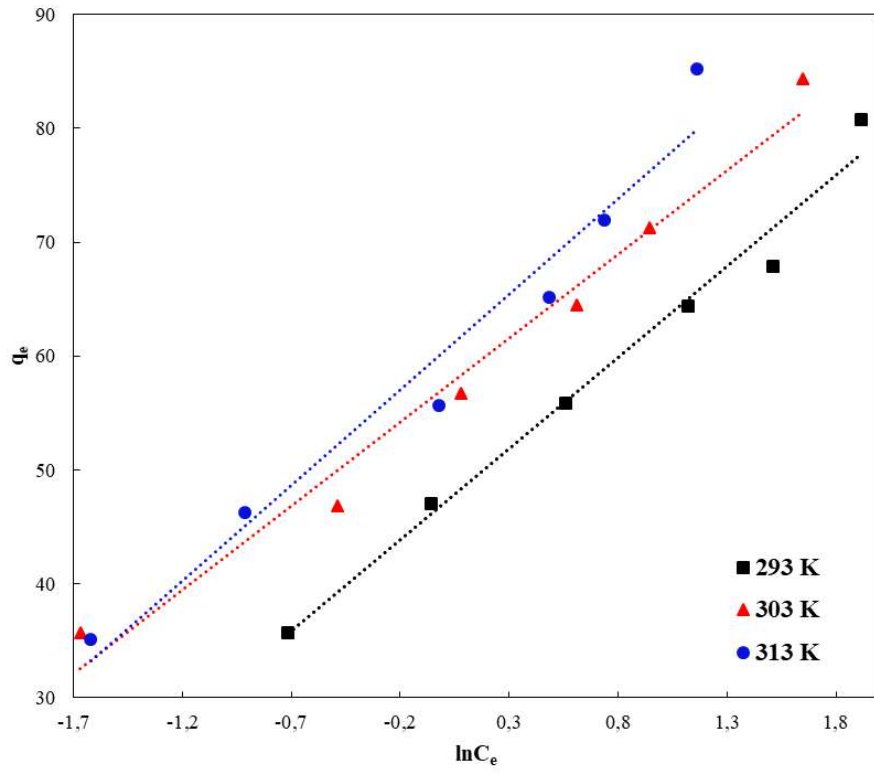


b)

Şekil 5.15. Freundlich İzoterm Modeli a) MB b) RB



a)



b)

Şekil 5.16. Temkin İzoterm Modeli a) MB b) RB

Bununla birlikte bu grafiklerden elde edilen model parametreleri Tablo 5.5’de özetlenmiştir. Sonuçlar adsorpsiyon sürecini açıklamak için Freundlich izoterminin en yüksek $R_{MB}^2=0,9971$ (313 K) ve $R_{RB}^2=0,9970$ (303 K) değerleri ile Langmuir ve Temkin’e kıyasla daha uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.5. KBM üzerinde MB ve RB adsorpsiyonu ile ilgili hesaplanan izoterm model parametreleri

İzoterm Modelleri	Model parametreleri	MB			RB		
		Sıcaklık (K)			Sıcaklık (K)		
		293	303	313	293	303	313
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	3,83	4,00	3,17	1,65	4,76	4,00
	q_m (mg/g)	434,78	500	526,32	78,74	72,46	78,125
	R^2	0,6881	0,805	0,8208	0,9793	0,8954	0,9492
Freundlich	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	295,19	334,97	339,00	45,94	54,89	58,02
	n	7,11	7,11	5,83	3,43	3,79	3,32
	R^2	0,9944	0,9948	0,9971	0,9828	0,997	0,9882
Temkin	A (L mg ⁻¹)	267,29	351,57	102,52	18,92	48,02	36,81
	B (J mol ⁻¹)	45,95	42,59	34,06	152,18	170,71	155,37
	R^2	0,9815	0,9968	0,9893	0,9831	0,9777	0,9598

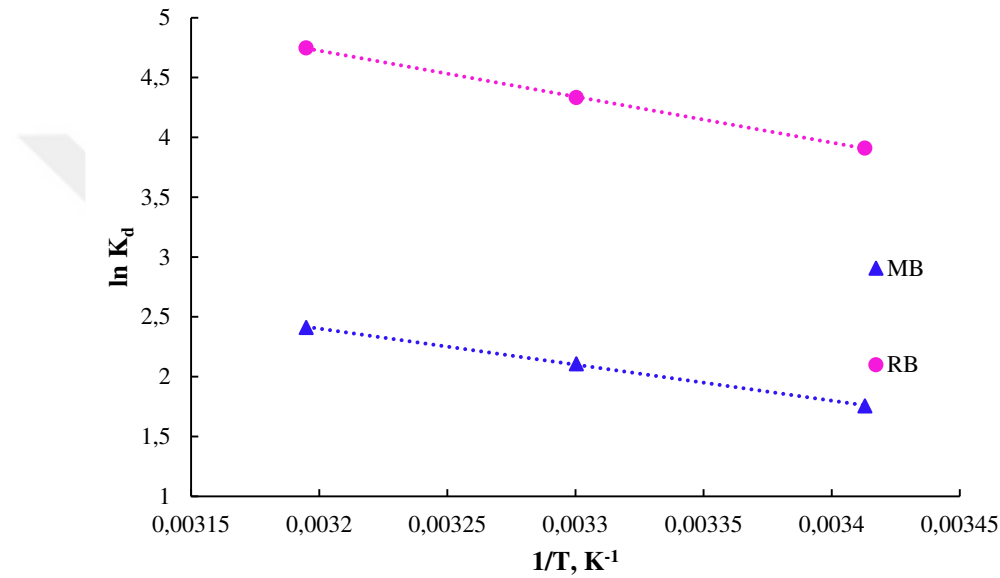
MB ve RB'nin KBM ve diğer adsorbanlarla maksimum adsorpsiyon kapasitesi Tablo 5.5'te karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda KBM'nin diğer adsorban maddelerin çoğuna göre daha yüksek potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca KBM'nin diğer adsorban maddelere göre daha düşük doz miktarında bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması boyar madde giderimi için kullanılabilecek umut verici bir adsorban olduğu anlamına gelmektedir.

Tablo 5.5. Boyar madde gideriminde farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan çalışmalar

Boyar Madde	Adsorban Madde	Adsorban madde dozu (g/L)	$Q_{e,maks}$ (mg/g)	Kaynak
MB	NaOH-biyokömür	1,4	105,27	(Mu ve Ma, 2021)
MB	Mikroalgal biyokömür	1	113,00	(Yu vd., 2021)
MB	Manyetik aktif karbon (Fe-AK)	0,5	357,1	(Altıntığ vd., 2017)
MB	Hiyerarşik gözenekli karbon	0,2	843,5	(Yulin Zhang vd., 2020)
MB	KBM	0,25	681,14	Tez Çalışması
RB	Solucan gübresinden elde edilen biochar	2	21,60	(Z. Wang vd., 2017)
RB	“Cassava slag” biyokömür	4	105,3	(Wu, Yang, Huang, vd., 2020)
RB	Aktif şeker bazlı karbon	0,8	123,46	(W. Xiao vd., 2020)
RB	Zeytin biyokütle atıklarından biyokömür	0,7	263,71	(Albanio vd., 2021)
RB	KBM	0,5	85,26	Tez çalışması

5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

KBM üzerinde MB ve RB ile adsorpsiyonun termodinamik çalışması izoterm verileri yardımıyla gerçekleştirilmiş ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) hesaplanmıştır. Şekil 5.17’de termodinamik verileri ile elde edilen grafikler verilmiştir. Bu grafikler ile elde edilen termodinamik parametreler Tablo 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.17. Farklı sıcaklıklarda KBM üzerinde MB ve RB adsorpsiyonuna termodinamiğin etkisi

Tablo 5.6. KBM üzerindeki amonyumun standart entalpi, entropi ve gibbs serbest enerji değişim değerleri

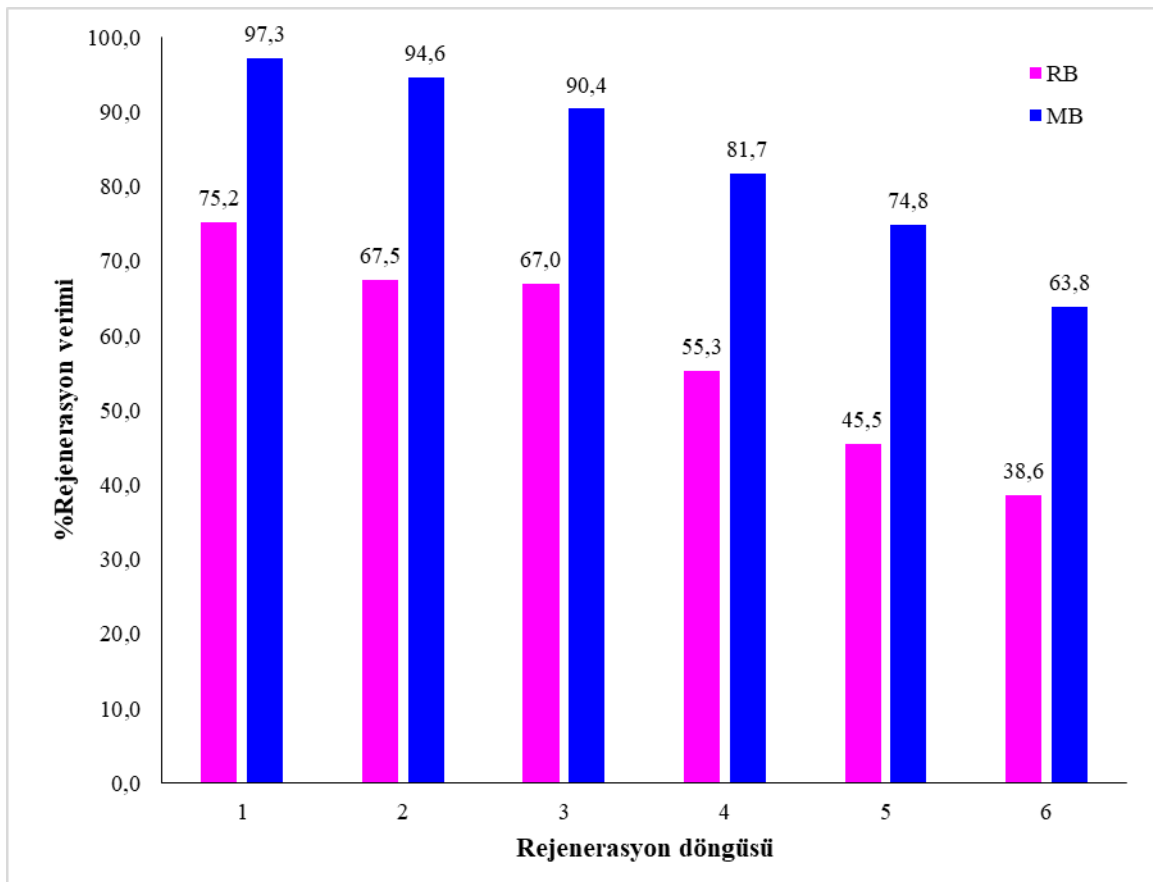
Boyarsız madde	T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
MB	293	25,02	0,10	-4,29
	303			-5,29
	313			-6,29
RB	293	31,92	0,14	-9,52
	303			-10,93
	313			-12,35

Tablo 5.6’ya bakıldığında Gibbs serbest enerji değişimi tüm sıcaklıklarda negatif ($\Delta G^\circ < 0$) işaretlidir. Negatif değerlerde olması KBM üzerinde MB ve RB adsorpsiyonunun olabilmesi kendiliğinden istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Entalpi değişiminin pozitif ($\Delta H^\circ > 0$) olması reaksiyonun endotermik ve entropi değişiminin

pozitif olması ($\Delta S^0 > 0$) reaksiyonun tersinmez olduğu anlamına gelmektedir (Tang, Zheng, Lin, Luan ve Zhang, 2007).

5.6. Rejenerasyon

KBM'nin yeniden kullanılabilirliği için 4.4.3 başlığında açıklandığı gibi adsorpsiyon deneyinden sonra rejenerasyon deneyi 6 döngü olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.18. KBM'nin RB ve MB giderimi için yeniden kullanılabilirliği

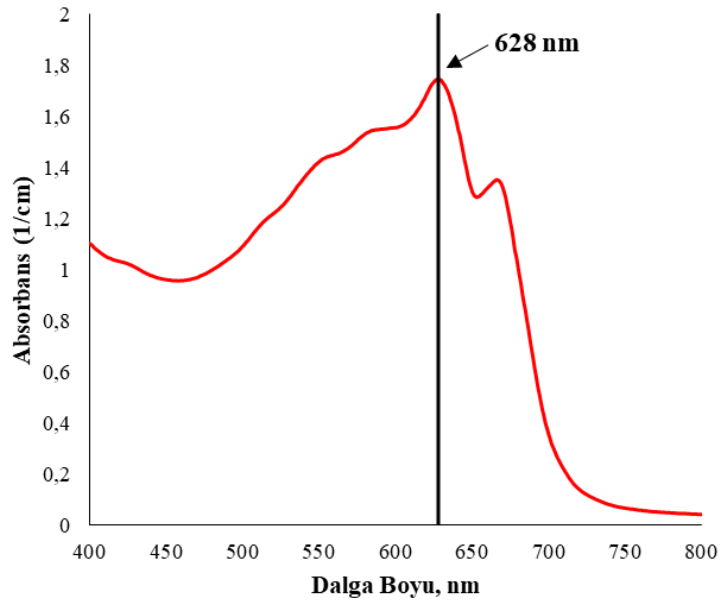
Şekil 5.18'den görüleceği gibi, KBM'nin MB ve RB giderim performansı adsorpsiyon döngülerinin artmasıyla kademeli olarak azalmıştır. MB için 4. döngüde %16 RB için %26,5'lik bir azalma varken 6. döngüde sonunda ise MB için %34,3, RB için %48,7'lik bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum rejenerasyondan sonra KBM üzerindeki aktif bölgelerin kısmen geri kazanılmamasına atfedilmektedir (Dai vd., 2018). Kullanılan bu rejenerasyon yöntemi ile KBM'nin yeniden kullanılabilir bir adsorban olma

potansiyeline sahip olduğu gör÷lmektedir. Bununla birlikte KBM'nin rejenerasyon özellikleri başka yaklaşımlar kullanılarak geliştirilebilir ve daha yüksek verimler elde edilebilir.

5.7. Tekstil Atıksuyundan Boyar Madde Giderimi

Tez çalışması kapsamında Uşak ilinde bulunan ve %80 ev tekstili üzerine faaliyet gösteren bir tekstil endüstrisinden reaktif boyar madde kullanılan bir proses çıkışından atıksu numuneleri alınmıştır. Numuneler 4°C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir. KBM kullanılarak boyar madde giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öncelikle reaktif boyar madde içeren atıksuyun spektrofotometrede dalga boyu taraması yapılmıştır. Elde edilen grafik Şekil 5.19'de gösterilmektedir. Maksimum pikin gör÷ldüğü dalga boyu 628 nm'dir. Boyar madde giderim deneylerinde 628 nm dalga boyunun yanında, sarı ve tonları için 436 nm, kırmızı ve tonları için 525 nm, mavi ve tonları için ise 620 nm dalga boylarında da okumalar gerçekleştirilmiştir.

Tekstil endüstrisinden alınan reaktif boyar madde numunesinin KBM üzerinde adsorpsiyonu için tez çalışmasının önceki bölümlerde belirlenen optimum sıcaklık (oda sıcaklığı) ve karıştırma hızı (150 rpm) parametreleri kullanılmıştır. Reaktif boyar maddenin orijinal pH değeri yaklaşık 9,7'dir.

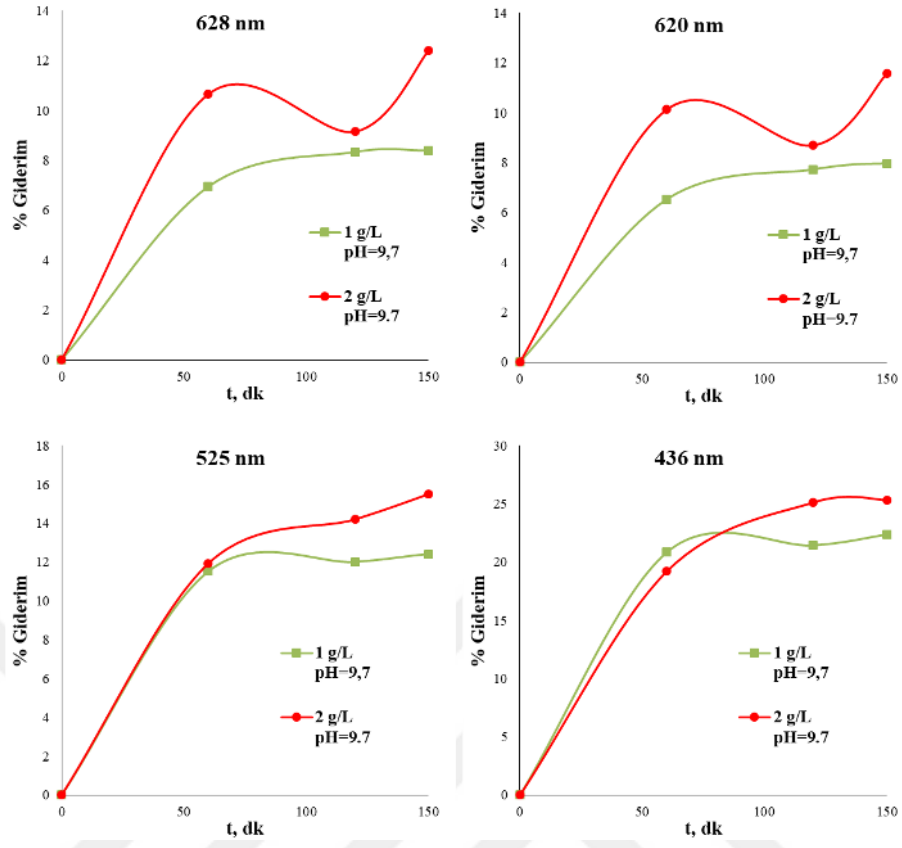


Şekil 5.19. Reaktif boyar madde dalga boyu taraması

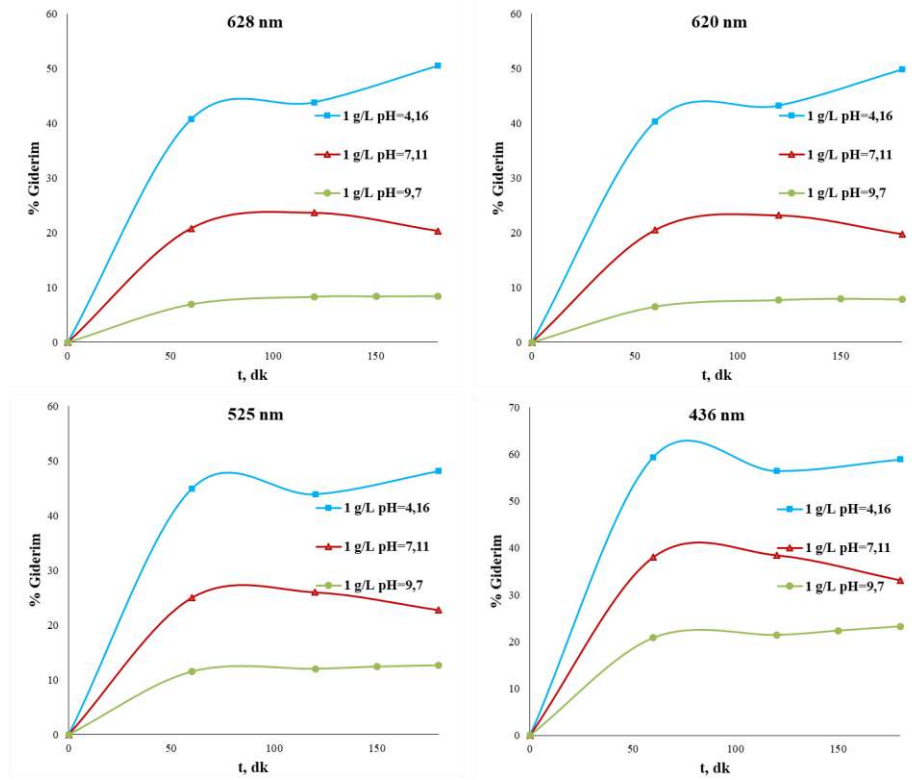
Orijinal pH değerinde 1 g/L ve 2 g/L KBM kullanılarak elde edilen reaktif boyar madde giderim verimleri Şekil 5.20’de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde KBM’nin 1 g/L için 150. dakikada 620 nm, 628 nm, 525 nm ve 436 nm için sırasıyla giderim verimleri %8.0, %8.4, %12.4 ve %22.4 olarak bulunmuştur. KBM’nin 2 g/L için 150. dakikada 620 nm, 628 nm, 525 nm ve 436 nm için ise sırasıyla giderim verimleri %11,6, %12,4, %15,5 ve %25,3 olarak bulunmuştur.

1 g/L KBM ile reaktif boyar maddenin pH değeri asit ve baz seviyelerine HCl ile düşürülerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.21’de verilmiştir. 180. dakikada pH 4,16’da 620 nm, 628 nm, 525 nm ve 436 nm için sırasıyla giderim verimleri %49,9, %50,5, %48,1 ve %58,8 ve pH 7,11 de ise %19,8, %20,4, %22,7 ve %33,1 olarak bulunmuştur.

pH değerinin azalmasıyla giderim verimlerinin arttığı sonucuna varılmıştır. Fakat deney esnasında 150 ml reaktif boyar madde çözeltisinin pH değerini düşürmek için yaklaşık 20 ml HCl çözeltisi kullanılmıştır. Arıtım proseslerinde ek kimyasal kullanımı arıtma tesisi için stoklanması, temini, çamur yükünün artması ve ek maliyet gibi olumsuzluklar oluşturmaktadır.



Şekil 5.20. 1 g/L ve 2 g/L KBM ile reaktif boyar madde giderimi



Şekil 5.21. 1 g/L KBM ile farklı pH değerlerinde reaktif boyar madde giderimi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Endüstriyel talebi karşılamak için yılda 1,6 milyon ton boya üretilmekte ve bunun %10-15'i atıksu olarak deşarj edilmektedir. Boyar madde içeren atıksu herhangi bir arıtım uygulanmadan alıcı ortama direkt deşarj edilmesi durumunda ciddi bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Her yıl yaklaşık 3 milyar lastik ticari olarak işlenmekte ve eşdeğer miktarda lastik kullanım ömrünü tamamlamaktadır. Ömrünü tamamlamış lastikler yönetimi kapsamında, döngüsel ekonomi yaklaşımı dikkate alınarak lastiklerin geri kazanılması giderek daha önemli hale gelmektedir. Bu çalışmada, piroliz ve karbonizasyon yöntemlerinden farklı ve patentli yeni bir yöntem kullanılarak ömrünü tamamlamış lastiklerden geri kazanılmış karbon bazlı malzeme (KBM), boyar madde gideriminde adsorban madde olarak kullanılmıştır. KBM'nin yapısal ve morfolojik özellikleri FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Adsorban dozu (MB; 0,1-0,5g/L ve RB; 0,1-0,75 g/L), pH (MB; pH₀=3, 4, 6, 8, 10 ve RB; pH₀=3, 4, 5, 7, 9), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (MB; C₀=5-10-15-20 mg/L ve RB; C₀=2,5-5-10-15 mg/L), karıştırma hızı (MB ve RB; 100 rpm, 150 rpm, 200 rpm), sıcaklık (MB ve RB; 293 K, 293 K- 300 K, 303 K, 313 K) ve temas süresinin (MB; 0-120 dk. ve RB; 0-210 dk.) etkileri incelenmiştir. MB ve RB adsorpsiyon davranışı, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağlamıştır. Ayrıca, deneysel sonuçlar, KBM tarafından MB ve RB adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğunu göstermiştir. MB ve RB'nin KBM üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 681,14 ve 85,26 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar sonucunda Gibbs serbest enerji değişimi tüm sıcaklıklarda negatif ($\Delta G^\circ < 0$) işaretli olduğu görülmüştür. Yani KBM üzerinde MB ve RB adsorpsiyonunun kendiliğinden istemli olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Entalpi değişiminin pozitif ($\Delta H^\circ > 0$) ve entropi değişiminin pozitif olması ($\Delta S^\circ > 0$) sonucunda ise reaksiyonun endotermik ve tersinmez olduğu belirlenmiştir. Rejenerasyon deneyleri sonucunda KBM'nin MB ve RB giderim performansı adsorpsiyon döngülerinin artmasıyla kademeli olarak azaldığı görülmüştür. Kullanılan rejenerasyon yöntemi ile KBM'nin tek kullanım sonrası bertarafı yerine yeniden kullanılabilir bir adsorban olma potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte KBM'nin rejenerasyon özellikleri başka yaklaşımlar kullanılarak geliştirilebilir ve daha yüksek verimler elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu sonuçlar, atık lastiklerden üretilen KBM'nin, hem metilen mavisi, Rodamin B hem de diğer boyaların etkin adsorpsiyon boyar madde giderimi için uygun bir aday olduğunu, atık lastiklerin geri kazanılması için uygun bir

uygulama olabileceğini ve ayrıca su/atıksu arıtımında diğer uygulamalarda da kullanım için umut vaat ettiğini göstermektedir.



KAYNAKÇA

- Akkaya, G. (2012). *Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi*. (Doktora Tezi). Dicle Üniversitesi,
- Albanio, I. I., Muraro, P. C. L. ve da Silva, W. L. (2021). Rhodamine B Dye Adsorption onto Biochar from Olive Biomass Waste. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(5), 1-11.
- Altıntığ, E., Altundag, H., Tuzen, M. ve Sarı, A. (2017). Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 122, 151-163.
- Balbay, S. (2017). *Chemical Decomposition of Waste Tires and Evaluation of The Obtained Products* (Doctoral Thesis). Bilecik Seyh Edebali University (472876)
- Balbay, S. ve Acıkgöz, C. (2019). Tr 2015/13034 B.
- Calvete, T., Lima, E. C., Cardoso, N. F., Dias, S. L. P. ve Pavan, F. A. (2009). Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 627-636.
- Chattopadhyay, D. P. (2011). 4 - Chemistry of dyeing. M. Clark (Editör), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (Cilt 1, s. 150-183): Woodhead Publishing.
- Cırık, K., Çınar, Ö., Şahinkaya, E., Uysal, Y., Başak, S., Aydoğmuş, D., . . . Civelekoğlu, G. (2013). Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı. *TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara*.
- Dai, L., Zhu, W., He, L., Tan, F., Zhu, N., Zhou, Q., . . . Hu, G. (2018). Calcium-rich biochar from crab shell: An unexpected super adsorbent for dye removal. *Bioresource technology*, 267, 510-516.
- Djelloula, C., Hasseineb, A. ve Hamdaouic, O. (2017). Adsorption of cationic dye from aqueous solution by milk thistle seeds: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 78, 313-320.
- Dotto, G. L., Vieira, M. L. ve Pinto, L. A. (2012). Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(19), 6862-6868.
- El Haddad, M., Mamouni, R., Saffaj, N. ve Lazar, S. (2012). Removal of a cationic dye – Basic Red 12 – from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 12(1), 48-54.
- Eren, Z. ve Acar, F. N. (2004). Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2), 253-258.
- Erkurt, F. E. ve Balcı, B. (2015). Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik ve Adsorpsiyon Modelleri Kullanılarak İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30(1), 257-270.
- Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Tang, J. ve Li, X. (2017). Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 601-611.
- Guo, X. ve Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111100.

- Gupta, V. K. ve Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342.
- Hou, Y., Huang, G., Li, J., Yang, Q., Huang, S. ve Cai, J. (2019). Hydrothermal conversion of bamboo shoot shell to biochar: Preliminary studies of adsorption equilibrium and kinetics for rhodamine B removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 143, 104694.
- Hunger, K. (2007). Industrial dyes: chemistry, properties, applications.
- Işık, M. ve Sponza, D. T. (2004). Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobic conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(4), 1107-1127.
- Ji, B., Wang, J., Song, H. ve Chen, W. (2019). Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar derived from a fallen leaf by slow pyrolysis: Behavior and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103036.
- Kayacan, S. (2007). *Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi (213801)
- Khan, T. A., Rahman, R. ve Khan, E. A. (2017). Adsorption of malachite green and methyl orange onto waste tyre activated carbon using batch and fixed-bed techniques: isotherm and kinetics modeling. *Modeling Earth Systems and Environment*, 3(1), 38.
- Kocaer, F. O. ve Alkan, U. (2002). Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Makrigianni, V., Giannakas, A., Deligiannakis, Y. ve Konstantinou, I. (2015). Adsorption of phenol and methylene blue from aqueous solutions by pyrolytic tire char: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 574-582.
- McKay, G., Porter, J. ve Prasad, G. (1999). The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 114(3), 423-438.
- Mu, Y. ve Ma, H. (2021). NaOH-modified mesoporous biochar derived from tea residue for methylene Blue and Orange II removal. *Chemical Engineering Research and Design*, 167, 129-140.
- Natarajan, S. ve Bajaj, H. C. (2016). Recovered materials from spent lithium-ion batteries (LIBs) as adsorbents for dye removal: Equilibrium, kinetics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4631-4643.
- Natarajan, S., Bajaj, H. C. ve Tayade, R. J. (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences*, 65, 201-222.
- Ouachtak, H., El Haouti, R., El Guerdaoui, A., Haounati, R., Amaterz, E., Addi, A. A., . . . Taha, M. L. (2020). Experimental and molecular dynamics simulation study on the adsorption of Rhodamine B dye on magnetic montmorillonite composite γ -Fe₂O₃@ Mt. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113142.
- Phan, N. H., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P. ve Nguyen, T. H. (2006). Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, 44(12), 2569-2577.
- Rao, G.-S., Nabipour, H., Zhang, P., Wang, X., Xing, W., Song, L. ve Hu, Y. (2020). Lightweight, hydrophobic and recyclable carbon foam derived from lignin–resorcinol–glyoxal resin for oil and solvent spill capture. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 4655-4664.

- Sabzehmeidani, M. M., Mahnaee, S., Ghaedi, M., Heidari, H. ve Roy, V. A. (2021). Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds. *Materials Advances*, 2(2), 598-627.
- Saleh, T. A., Al-Saadi, A. A. ve Gupta, V. K. (2014). Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: experimental and computational evaluations of organic dye methyl orange. *Journal of Molecular Liquids*, 191, 85-91.
- Saleh, T. A. ve Gupta, V. K. (2014). Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 211, 93-101.
- Santoso, E., Ediati, R., Kusumawati, Y., Bahruji, H., Sulistiono, D. ve Prasetyoko, D. (2020). Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Materials Today Chemistry*, 16, 100233.
- Sharma, J., Sharma, S. ve Soni, V. (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*, 45, 101802.
- Sharma, S., Sharma, G., Kumar, A., AlGarni, T. S., Naushad, M., Alothman, Z. A. ve Stadler, F. J. (2022). Adsorption of cationic dyes onto carrageenan and itaconic acid-based superabsorbent hydrogel: Synthesis, characterization and isotherm analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126729.
- Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C. ve Tang, H. (2007). Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 567-574.
- Sigma-Aldrich. (16.05.2021). IR Spectrum Table & Chart. Erişim adresi <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>
- Singh, N., Nagpal, G. ve Agrawal, S. (2018). Water purification by using adsorbents: a review. *Environmental technology & innovation*, 11, 187-240.
- Tan, K. B., Vakili, M., Horri, B. A., Poh, P. E., Abdullah, A. Z. ve Salamatinia, B. (2015). Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 150, 229-242.
- Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J. ve Zhang, J. (2007). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1), 49-56.
- Tariq, M., Muhammad, M., Khan, J., Raziq, A., Uddin, M. K., Niaz, A., . . . Rahim, A. (2020). Removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions using photo-Fenton processes and novel Ni-Cu@ MWCNTs photocatalyst. *Journal of Molecular Liquids*, 312, 113399.
- Trivedi, M. K., Patil, S., Shettigar, H., Bairwa, K. ve Jana, S. (2015). Effect of biofield treatment on spectral properties of paracetamol and piroxicam. *Chemical Sciences Journal*, 6(3).
- Țucureanu, V., Matei, A. ve Avram, A. M. (2016). FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry*, 46(6), 502-520.
- Uysal, Y. ve Belibağlı, P. (2019). Pektin-nano manyetit kompozit (Pektin-Fe₃O₄) kullanılarak sulardan nonilfenol etoksilatların giderilmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(8), 929-937.
- Varank, G., Demir, A., Yetilmezsoy, K., Top, S., Sekman, E. ve Bilgili, M. S. (2012). Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by natural low-cost adsorbents.
- Wang, J.-P., Chen, Y.-Z., Ge, X.-W. ve Yu, H.-Q. (2007). Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response

- surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1-3), 204-210.
- Wang, J. ve Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156.
- Wang, X., Jiang, C., Hou, B., Wang, Y., Hao, C. ve Wu, J. (2018). Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes. *Chemosphere*, 206, 587-596.
- Wang, Z., Shen, D., Shen, F., Wu, C. ve Gu, S. (2017). Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies on biosorption of Rhodamine B from aqueous solution by earthworm manure derived biochar. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 120, 104-114.
- Wong, P. ve Yuen, P. (1996). Decolorization and biodegradation of methyl red by *Klebsiella pneumoniae* RS-13. *Water research*, 30(7), 1736-1744.
- Wu, J., Yang, J., Feng, P., Huang, G., Xu, C. ve Lin, B. (2020). High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar. *Chemosphere*, 246, 125734.
- Wu, J., Yang, J., Huang, G., Xu, C. ve Lin, B. (2020). Hydrothermal carbonization synthesis of cassava slag biochar with excellent adsorption performance for Rhodamine B. *Journal of Cleaner Production*, 251, 119717.
- Xiao, W., Garba, Z. N., Sun, S., Lawan, I., Wang, L., Lin, M. ve Yuan, Z. (2020). Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. *Journal of Cleaner Production*, 253, 119989.
- Xiao, Y., Azaiez, J. ve Hill, J. M. (2018). Erroneous application of pseudo-second-order adsorption kinetics model: ignored assumptions and spurious correlations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(7), 2705-2709.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. ve Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- Yu, K. L., Lee, X. J., Ong, H. C., Chen, W.-H., Chang, J.-S., Lin, C.-S., . . . Ling, T. C. (2021). Adsorptive removal of cationic methylene blue and anionic Congo red dyes using wet-torrefied microalgal biochar: Equilibrium, kinetic and mechanism modeling. *Environmental Pollution*, 272, 115986.
- Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.
- Zhang, F., Chen, X., Wu, F. ve Ji, Y. (2016). High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 474-483.
- Zhang, Y., Cheng, Q., Wang, D., Xia, D., Zheng, X., Li, Z. ve Hwang, J.-Y. (2019). Preparation of Pyrolytic carbon from waste tires for methylene blue adsorption. *Jom*, 71(10), 3658-3666.
- Zhang, Y., Ji, G., Li, C., Wang, X. ve Li, A. (2020). Templating synthesis of hierarchical porous carbon from heavy residue of tire pyrolysis oil for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal*, 390, 124398.
- Zhang, Y., Su, P., Weathersby, D., Zhang, Q., Zheng, J., Fan, R., . . . Dai, Q. (2020). Synthesis of γ -Fe₂O₃-ZnO-biochar nanocomposites for Rhodamine B removal. *Applied Surface Science*, 501, 144217.
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y. ve Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, 252, 352-365.

Zulkifli, M., Afandi, A. ve Din, A. M. (2019). *Preliminary study on the synthesis of granular ordered mesoporous carbon–montmorillonite composite adsorbents for removal of water pollutants*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Ad Soyad: İlknur ÖZÜDOĞRU

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans: Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği (3,69/4)

Yüksek Lisans: Eskişehir Teknik Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü/ Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı/ Çevre Bilimleri Bilim Dalı (3.71/4)

İŞ DENEYİMLERİ

Eskişehir Atıksu Arıtma Tesisi / 11.07.2016-12.08.2016 (Staj)

AND Analiz Test Ölçüm ve Laboratuvar Hizmetleri Tic. A.Ş (Çevre Laboratuvarı) - İstanbul / 29.05.2017-04.07.2017 (Staj)

Eskişehir Sulama Birliği (12/11/2019 - 21.02.2020)

Eskişehir Şeker Fabrikası (14.06.2021 - 31.07.2021)

EĞİTİMLER / BAŞARILAR

Çevre Görevlisi Belgesi, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (22.07.2019)

TS EN ISO/IEC 17025 “Deney ve kalibrasyon laboratuvarlarının yetkinliği için genel gereklilikler” Eğitimi (Eskişehir Teknik Üniversitesi), 2018-2019 Güz Dönemi

ISO 9001 Kalite Yönetim Sistemi Eğitimi, Düzce Üniversitesi

ISO 14001 Çevre Yönetim Sistemi Eğitimi, Düzce Üniversitesi

2017-2018 Öğretim Yılı Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakülte Birinciliği

PROJELER / YAYINLAR

TÜBİTAK 2209-A - Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı 2017/2, Proje Adı: Tasarlanmış Mikron Boyutlu Çinko Oksit (ZnO) Plakaların Boyar Madde Gideriminde Adsorpsiyon Kapasitesinin Değerlendirilmesi, Proje No:1919B011702617, Proje Yürütücüsü: İlknur Özudoğru

Eskişehir Teknik Üniversitesi/Bilimsel Araştırma Projesi (Tarım Topraklarının Uzaktan Algılama Teknolojisi ile Tuzluluk, Nem ve Organik Madde İlişkisinin Belirlenmesi, Proje No: 19ADP084 - Bursiyer

TÜBİTAK 4004 Doğa Eğitimi ve Bilim Okulları Projesi, Benim Su ayak İzim, Proje No:119B517 - Eğitimci

TÜBİTAK 4004 Doğa Eğitimi ve Bilim Okulları Projesi, Geleceğin Yeşil Yakalılar, Proje No: 121B497 - Eğitimci

2210-D Sanayiye Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı 2020/2 – Proje No: 1649B022009061 - Bursiyer

Avdan, U., Kaplan, G., Y.Avdan, Z., K. Matcı, D., Erdem, F., Mızık, E.T., **Özüdoğru İ.** (2021). “Comparison of Remote Sensing Soil Electrical Conductivity from PlanetScope and Ground Measured Data in Wheat and Beet Yields”, 1st International Electronic Conference on Agronomy.

