

**T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**BAZI GIDA ATIK MADDELERİNİN BOYAR MADDE BİYOGİDERİM
POTANSİYELİNİN OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Hividar KOCAKAYA**

Anabilim Dalı: Gıda Mühendisliği

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE
TUNCELİ – 2020**

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BAZI GIDA ATIK MADDELERİNİN BOYAR MADDE BİYOGİDERİM
POTANSİYELİNİN OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Hividar KOCAKAYA
(11874512)

Anabilim Dalı: Gıda Mühendisliği

DANIŞMAN
Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE

TUNCELİ – 2020

**T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**BAZI GIDA ATIK MADDELERİNİN BOYAR MADDE BİYOGİDERİM
POTANSİYELİNİN OPTİMİZASYONU**

**Hividar KOCAKAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez 06/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza:.....

Prof. Dr. Olcay KAPLAN
İNCE
(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

İmza:.....

Doç. Dr. Melek YILGIN
(Fırat Üniversitesi)

ÜYE

İmza:.....

Dr. Öğr. Üyesi Mutlu
ÇEVİK
(Munzur Üniversitesi)

ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı “Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu”ndaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Boyar maddeler; uygulandığı malzemeye kalıcı olarak rengini veren, yoğun renkli ve karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılan sentetik boyalar çevreye, özellikle de su alanlarına deşarj edilen ciddi organik kirleticilerdir. Özellikle tekstil, ilaç, kozmetik, plastik, deri, boya, kağıt ve gıda endüstrilerinde kullanılan bu sentetik boyalar, ticari önemleri ve çevreye verilen zararları nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Çevreye salınan bu organik kirleticiler, ekosistemdeki canlı organizmalara zarar verir. Özellikle su fazına boşaltılan sentetik boyalar, toksisiteyi nedeniyle sudaki organizmalara zarar verirler. Bu nedenle, bu boyaların sudan uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Membran ayırma, mantar renk giderme, pıhtılaşma, biyosorpsiyon, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon gibi bazı farklı yöntemler, boyaların endüstriyel kalıntılardan uzaklaştırılması için kullanılabilir, ancak adsorpsiyon tekniği hariç diğer yöntemlerin bazı dezavantajları vardır. Fizikokimyasal yöntemler arasında çevre dostu bir yöntem olan adsorpsiyon tekniği; ucuzluk, esneklik, basitlik ve işlem kolaylığı nedeniyle sentetik boyaların atık sulu ortamdan uzaklaştırılmasında etkilidir. Boyar madde giderimi için portakal kabuğu, böğürtlen, karpuz kabuğu, kavun kabuğu, buğday kepeği, ayçekirdeği, şeker pancarı küspesi, yumurta kabuğu, mantar atıkları gibi birçok atık madde adsorban olarak kullanılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon yönteminde temas süresi, çözelti başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve adsorban miktarı gibi birçok parametre araştırılmaktadır.

Bu çalışmada; adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltideki metilen mavisi ve eriokrom siyahı T boyar maddelerinin biyogideriminde çay atığı, muz kabuğu ve kestane kabuğunun adsorban olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Ayrıca bu çalışma, metilen mavisi ve eriokrom siyahı T boyalarının adsorpsiyonunda etkili olan temas süresi, çözelti başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve adsorban miktarı gibi parametrelerin etkisine odaklanmıştır. Deneysel çalışma koşulları merkezi kompozit tasarımı kullanılarak tasarlandı ve bu parametreler optimize edildi. Varyansın yanıtlarını ve analizini (ANOVA) tahmin etmek için merkezi kompozit tasarım kullanılarak bir regresyon modeli elde edildi ve model yeterliliğini kontrol etmek için uyum eksikliği testi kullanıldı. Kontrol edilen ve önerilen kuadratik modelin deneysel tasarım verilerinden kaynaklandığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; parametrelerin hem tek başına hem de ikili etkileşimlerinin adsorpsiyonu etkilediği tespit edildi. Artan pH değeri, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç derişimi ve azalan adsorban miktarı ile metilen mavisinin adsorpsiyonun arttığı gözlenirken; artan başlangıç derişimi, sıcaklık, temas süresi, düşük pH değeri ve azalan adsorban miktarı ile kullanılan adsorbanların eriokrom siyahı T boyar maddesi için adsorplama kapasitesinin arttığı tespit edildi. Boyar maddelerin biyogideriminde kullanılan muz kabuğu, kestane kabuğu ve çay atığı adsorban maddelerinin adsorplama kapasitesi; metilen mavisi için kestane kabuğu>çay atığı>muz kabuğu olarak, eriokrom siyahı T için muz kabuğu>çay atığı>kestane kabuğu olarak bulundu.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Metilen mavisi, Eriokrom siyahı T, Biyogiderim, Merkezi kompozit tasarımı, Muz kabuğu, Kestane kabuğu, Çay atığı

ABSTRACT

Optimization the Dye Bioremoval Potential of Some Food Waste Materials

Dyes are intense colored and complex organic compounds that permanently color the material to which it is applied. Synthetic dyes used in various industrial areas are serious organic pollutants which are discharged to the environment, especially to aquatic areas. These synthetic dyes, particularly used in the textile, pharmaceutical, cosmetics, plastic, leather, paint, paper and food industries, have been extensively studied due to their commercial importance and damage to the environment. These organic pollutants released into the environment harm the living organisms in the ecosystem. Especially the synthetic dyes discharged into the aquatic phase and they damage aquatic organisms due to their toxicity. Therefore, the removal these dyes from water is a great importance. Some different methods, such as membrane separation, fungal decolorization, coagulation, biosorption, chemical oxidation and adsorption are usable for the removal of dyes from industrial residues but these methods (exception adsorption techniques) have possess drawbacks. Among these physicochemical methods, adsorption technique which is eco-friendly method has effective for removal of synthetic dyes from the wastewater because of the cheapest, flexibility, simplicity and ease of process. Many waste materials such as orange peel, blackberry, watermelon peel, melon peel, wheat bran, sunflower seeds, sugar beet pulp, egg shell, mushroom wastes have been used as adsorbent for dye removal. In addition, many parameters such as contact time, initial solution concentration, temperature, pH and adsorbent amount are investigated in the adsorption method.

In this study; using the adsorption method, the usefulness of tea waste, banana peel and chestnut peel as adsorbent was investigated for biodegradation of methylene blue and eriochrome black T from the aqueous solution. Also, this study was focused on the effect of parameters such as contact time, solution initial concentration, temperature, pH and amount of adsorbent, which are effective in adsorption of methylene blue and eriochrome black T dyes. Experimental working conditions were designed using central composite design. Experimental working conditions were designed using central composite design and these parameters were optimized. A regression model was derived using RSM to predict the responses and analysis of variance (ANOVA) and lack of fit test was used to check model adequacy. It was observed that the quadratic model, which was controlled and proposed, was originated from experimental design data.

According to the obtained results; it was determined that both single and binary interactions of parameters affect the adsorption. It was observed that the adsorption of methylene blue increased with increasing pH value, temperature, contact time and initial concentration and decreasing amount of adsorbent, it was found that the adsorbent capacity of the adsorbents used with increased initial concentration, temperature, contact time, low pH value and decreasing amount of adsorbent increased for the eriochrome black T. Adsorption capacity of adsorbents were found for methylene blue as chestnut shell>tea waste>banana shell, for eriochrome black T banana shell>tea waste>chestnut shell.

Keywords: Adsorption, Methylene blue, Eriochrome black T, Bioremediation, Central composite design, Banana peel, Chestnut peel, Tea waste

TEŞEKKÜRLER

Tez konusunun belirlenmesinde ve yürütülmesinde, çalışmalarım sırasında bilgi, öneri ve tecrübelerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE'ye, verdiği destek ve içten samimiyeti için Doç. Dr. Muharrem İNCE' ye, maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan annem Nebahat KOCAKAYA ve babam Murat KOCAKAYA'ya, bana her zaman güvenen ve arkamda duran kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hividar KOCAKAYA
TUNCELİ-2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜRLER.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	IX
RESİMLER LİSTESİ.....	X
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XI
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boya ve Boyar Madde	2
1.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	3
1.2.1. Elde Ediliş Yöntemlerine Göre Sınıflandırma.....	3
1.2.2. Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma.....	4
1.2.3. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	5
1.2.3.1. Anyonik Yapılı Boyar Maddeler	5
1.2.3.2. Katyonik (Bazik) Yapılı Boyar Maddeler.....	6
1.2.3.3. İyonik Olmayan (Dispers) Boyar Maddeler	7
1.2.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma	7
1.3. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler	8
1.4. Boyar Madde Giderim Yöntemleri.....	10
1.4.1. Biyolojik Yöntemler.....	10
1.4.2. Kimyasal Yöntemler.....	11
1.4.3. Fiziksel Yöntemler.....	12
1.5. Biyosorpsiyon.....	13
1.6. Adsorpsiyon.....	14
1.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	15
1.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	15
1.6.3. İyonik Adsorpsiyon.....	16
1.7. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler.....	16
1.7.1. Adsorbanın Yüzey Alanı.....	16
1.7.2. Adsorbanın Tanecik Boyutu.....	17
1.7.3. Sıcaklık.....	17
1.7.4. pH.....	17
1.7.5. Adsorbatın Çözünürlüğü.....	17
1.7.6. Adsorbanın Por Yapısı.....	18
1.7.7. Adsorbatın Başlangıç Derişimi.....	18
1.7.8. Polarite.....	18
1.7.9. Temas Süresi.....	18
1.7.10. Karıştırma Hızı.....	19
1.8. Deneysel Tasarım ve Cevap Yüzey Metodu.....	19
1.8.1. Deneysel Tasarım.....	19
1.8.2. Deneysel Tasarım İlkeleri.....	20
1.8.2.1. Rassallaştırma.....	21

1.8.2.2. Tekrarlama.....	21
1.8.2.3. Bloklama.....	21
1.8.3. Deneysel Tasarım Stratejisi.....	22
1.8.4. Deneysel Tasarımda Kullanılan Yöntemler.....	22
1.8.4.1. Tam Faktöriyel Deneysel Tasarım Yöntemi.....	22
1.8.4.2. Kesirli Faktöriyel Deneysel Tasarım Yöntemi.....	23
1.8.4.3. Cevap Yüzey Metodu.....	23
1.8.4.3.1. Box-Behnken Tasarımı.....	26
1.8.4.3.2. Merkezi Kompozit Tasarımı.....	27
1.9. Ultraviyole-Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi.....	28
1.9.1. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisinde Oluşan Absorpsiyon Çeşitleri	29
1.9.1.1. $\pi \rightarrow \pi^*$ Absorpsiyonu.....	30
1.9.1.2. $n \rightarrow \pi^*$ Absorpsiyonu.....	30
1.9.1.3. $n \rightarrow \sigma^*$ Absorpsiyonu.....	30
1.9.1.4. $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$ Absorpsiyonu.....	31
1.9.1.5. $\pi \rightarrow \sigma^*$ ve $\sigma \rightarrow \pi^*$ Absorpsiyonları.....	31
1.9.2. Absorpsiyonu Değiştiren Etmenler.....	31
1.9.3. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometre Cihazı.....	31
1.9.3.1. Tek Işık Yollu Spektrofotometreler.....	31
1.9.3.2. Çift Işık Yollu Spektrofotometreler.....	32
1.9.4. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometre Cihazının Bileşenleri.....	33
1.9.5. Lambert-Beer Yasası.....	33
2. MATERYAL VE METOT.....	35
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
2.2. Kullanılan Cihazlar	35
2.3. Kullanılan Adsorban Maddeler	37
2.4. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	38
2.5. Deneysel Çalışmaların Planlanması.....	38
2.6. Deneysel Hesaplamalar.....	42
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	104

SEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Metilen mavisi boyar maddesinin kimyasal yapısı	8
Şekil 1.2. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin kimyasal yapısı	10
Şekil 1.3. Biyokütlelerin biyosorbente dönüştürülme aşamaları	14
Şekil 1.4. Merkezi kompozit tasarım kısımları	27
Şekil 1.5. (a) İki değişkenli merkezi kompozit tasarımının analitik düzlemde gösterimi, (b) Üç değişkenli merkezi kompozit tasarımının analitik düzlemde gösterim ...	28
Şekil 1.6. UV-GB spektrumu	29
Şekil 1.7. İzole çift bağ, kromofor ve oksokrom grupları	29
Şekil 1.8. $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar	30
Şekil 1.9. $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar	30
Şekil 1.10. $n \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar	31
Şekil 1.11. Tek ışık yollu spektrofotometre	32
Şekil 1.12. Çift ışık yollu spektrofotometreler	32
Şekil 3.1. Metilen mavisi boyar maddesine ait kalibrasyon doğrusu	43
Şekil 3.2. Eriokrom siyahı T boyar maddesine ait kalibrasyon doğrusu	44
Şekil 3.3. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, (b) Box-Cox güç dönüşümü grafiği	49
Şekil 3.4. Adsorban miktarının ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	50
Şekil 3.5. Sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	51
Şekil 3.6. Başlangıç derişimi ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	51
Şekil 3.7. Adsorban miktarı ve temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	52
Şekil 3.8. Adsorban miktarı ve başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	53
Şekil 3.9. Değişkenlerin optimum değerleri	54
Şekil 3.10. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, (b) Box-Cox güç dönüşümü grafiği	58
Şekil 3.11. Adsorban miktarı ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	58
Şekil 3.12. Adsorban miktarı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	59
Şekil 3.13. Adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	59
Şekil 3.14. Değişkenlerin optimum değerleri	60
Şekil 3.15. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, (b) Box-Cox güç dönüşümü grafiği	64
Şekil 3.16. Adsorban miktarı ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	64
Şekil 3.17. Sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	65
Şekil 3.18. pH ve başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	66

Şekil 3.19. Adsorban miktarı ve temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi	
a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	66
Şekil 3.20. Adsorban miktarı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey	
grafiği b) Kontur grafiği	67
Şekil 3.21. Değişkenlerin optimum değerleri	68
Şekil 3.22. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, (b) Box-Cox güç	
dönüşümü grafiği	72
Şekil 3.23. Adsorban miktarı ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey	
Grafiği b) Kontur grafiği	72
Şekil 3.24. Adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine	
etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	73
Şekil 3.25. Başlangıç derişimi ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi	
a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	74
Şekil 3.26. Değişkenlerin optimum noktaları	74
Şekil 3.27. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, (b) Box-Cox güç	
dönüşümü grafiği	79
Şekil 3.28. pH ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey	
grafiği b) Kontur grafiği	79
Şekil 3.29. Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi	
a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	80
Şekil 3.30. Sıcaklık ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey	
grafiği b) Kontur grafiği	81
Şekil 3.31. Temas süresi ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi	
a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	82
Şekil 3.32. Değişkenlerin optimum değerleri	82
Şekil 3.33. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, (b) Box-Cox	
güç dönüşümü grafiği	87
Şekil 3.34. Başlangıç konsantrasyonu ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi	
a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	88
Şekil 3.35. Başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi	
a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	89
Şekil 3.36. Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi	
a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği	89
Şekil 3.37. Değişkenlerin optimum değerleri	90

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Boya bileşiminde bulunan bazı oksokrom ve kromofor gruplar.....	3
Tablo 1.2. Boyamada kullanılan bazı bitkiler ve kısımları.....	4
Tablo 1.3. Metilen mavisi boyar maddesinin genel özellikleri.....	9
Tablo 1.4. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin genel özellikleri.....	10
Tablo 1.5. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki farklar.....	16
Tablo 2.1. Metilen mavisi boyar maddesi için adsorpsiyon çalışması.....	38
Tablo 2.2. Eriokrom siyahı T boyar maddesi için adsorpsiyon çalışması.....	39
Tablo 2.3. Tasarım faktörleri ve seviyeleri.....	40
Tablo 2.4. Optimizasyonda kullanılan deneysel tasarım bileşenleri ve oranları.....	41
Tablo 3.1. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin gideriminde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri.....	45
Tablo 3.2. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin gideriminde kullanılan çay atığı için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları.....	46
Tablo 3.3. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları.....	47
Tablo 3.4. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler.....	48
Tablo 3.5. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin gideriminde kullanılan muz kabuğu için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları.....	55
Tablo 3.6. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları.....	56
Tablo 3.7. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler.....	57
Tablo 3.8. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin gideriminde kullanılan kestane kabuğu için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları.....	61
Tablo 3.9. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları.....	62
Tablo 3.10. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler.....	63
Tablo 3.11. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeler.....	69
Tablo 3.12. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan çay atığı için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları.....	69
Tablo 3.13. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları.....	70
Tablo 3.14. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler.....	71
Tablo 3.15. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan kestane kabuğu için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları.....	76
Tablo 3.16. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları.....	77
Tablo 3.17. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler.....	78
Tablo 3.18. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri.....	83
Tablo 3.19. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan muz kabuğu için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları.....	84
Tablo 3.20. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları.....	85
Tablo 3.21. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler.....	86

RESİMLER LİSTESİ

Sayfa No

Resim 2.1. UV-GB spektrofotometresi	35
Resim 2.2. Sıcaklık kontrollü su banyosu	36
Resim 2.3. Vorteks	36
Resim 2.4. pH metre	36
Resim 2.5. Hassas terazi	37
Resim 2.6. Kullanılan adsorbanlar	37



SEMBOLLER LİSTESİ

°C	: Santigrat
CH₄	: Metan
CO₂	: Karbondioksit
D₂	: Döteryum
H₂	: Hidrojen
H₂S	: Hidrojen sülfür
HCl	: Hidroklorik asit
NaOH	: Sodyum hidroksit
NaOCl	: Sodyum hipoklorit
NH₃	: Amonyak
W	: Wolfram (Tungsten)
Xe	: Ksenon

KISALTMALAR LİSTESİ

CAS	: Chemical Abstracts Service
CI	: Colour Index
cm	: Santimetre
CYM	: Cevap Yüzey Metodu
dk	: Dakika
EST	: Eriokrom Siyahı T
ECHA (EC)	: Avrupa Kimyasallar Ajansı
g	: Gram
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	: Litre
M	: Molar
mg	: Miligram
MM	: Metilen Mavisi
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
UV-GB	: Ultraviyole-Görünür Bölge
ppm	: Milyarda Bir
Rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
µm	: Mikrometre

1. GİRİŞ

Tekstil, kağıt, kozmetik, gıda ve plastik gibi endüstrilerde birçok ürünün renklendirmesi amacıyla 10.000'den fazla endüstriyel pigment ve boya bulunmaktadır. Bunun yıllık olarak 7×10^5 tonu kullanılmaktadır. Bu amaçla da önemli miktarda su tüketilmektedir. Yani sonuç olarak fazla miktarda renkli atık su üretilmektedir. Renk atık sularda kolayca fark edilebilen ilk kirletici maddedir. Suda çok az miktardaki (bazı boyalar için 1 ppm'den az) boya bile görülebilir (Crini, 2006). Sudaki boya suyun berraklığını etkiler, bu da ışık penetrasyonunun azalmasına ve suda gaz çözünürlüğüne neden olur (Fayazi ve ark., 2015).

Boyar maddelerin suya karışması, mutajenik etkileri, toksikliği ve bulanıklık seviyesi nedeniyle çevreye negatif etkileri vardır (Aguila ve Ligaray, 2015). Ayrıca ışık ve sıcaklığa karşı çok kararlı olmalarının yanısıra mikrobiyal saldırılar onları daha da kararlı bileşikler haline getirir (Barka ve ark., 2011).

Boyama prosesi boyunca boyanın %1-15 kadarı atık olarak kaybolmaktadır (Ahmaruzzaman ve ark., 2015). Atık sulardan renk giderimi için iyon değişimi, adsorpsiyon, oksidasyon, biyodegradasyon, pıhtılaşma, flokülasyon, membran ayırma, ters ozmoz ve elektrokimyasal yöntemleri gibi birçok yöntem mevcuttur. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon yöntemi kolay uygulanabilmesi, etkili ve kararlı bir yöntem olması ve çok farklı adsorbanların kullanılabilmesi açısından diğer yöntemlerden daha avantajlıdır (Ai ve ark., 2011; Aguila ve Ligaray, 2015; Ahmaruzzaman ve ark., 2015). Son yıllarda adsorpsiyon yönteminde meyve yaprağı (Ahmaruzzaman ve ark., 2015), altın dikenli bitkisi (Barka ve ark., 2011), Brezilya kestanesi (de Oliveira Brito ve ark., 2010), okaliptüs kabuğu (Dave ve ark., 2011), hint gül ağacı talaşı (Garg ve ark., 2004), hardal kabuğu (Gautam ve ark., 2013), papaya tohumu (Hameed, 2009), pirinç kabuğu (de Luna ve ark., 2013) ve ceviz kabuğu (Yang ve Qiu, 2010) gibi ucuz ve çevre dostu adsorbanlar kullanılmaktadır.

Üretilen ticari boyaların çoğu kimyasal olarak kararlı bir yapıya sahip oldukları için deşarjı oldukça zordur. Bu çalışmada, çevreye sıklıkla salınan ve çevre kirleticileri olan metilen mavisi ve eriokrom siyahı T boyar maddelerinin gıda atıkları (muz kabuğu, kestane kabuğu, çay atığı) ile giderimi amaçlanmıştır.

Boyar madde içeren maddelerin renginin giderilmesinde biyolojik prosesler yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle boyanın gideriminde yüksek verimli arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Adsorpsiyon prosesi; yatırım maliyeti, tasarım basitliği, kolay kullanımı ve toksik maddelere karşı etkilenmeme gibi özellikleri nedeni ile atık sulardan boyar maddelerin gideriminde etkili bir metot olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bhattacharyya ve Sharma, 2005).

Arıtımda maliyeti düşürmek amacıyla ucuz temin edilen ve doğada bol miktarda bulunan endüstriyel ve tarımsal atıklar adsorban olarak kullanılmaktadır (Uzunoğlu, 2014).

Bu çalışmada metilen mavisi (MM) ve eriokrom siyahı T (EST) toksik boyar maddelerinin sulu çözeltilerden gıda atıkları olan çay atığı, muz kabuğu ve kestane kabuğu maddelerinin aktif karbon formuna getirilmeden doğal haliyle kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle arıtılması incelendi. Literatürde yapılmış çalışmalarda adsorbanlar aktif karbon formunda kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında; pH, başlangıç boyar madde derişimi, temas süresi, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi adsorpsiyonu etkileyen parametreler de araştırıldı.

1.1. Boya ve Boyar Madde

Cisim yüzeyinin dış etkilerden korunması veya güzel bir görünüm almasında kullanılan renkli maddelere boya denilmektedir (Bozkan, 2012). Boyalar, belirli bir spektrumdaki ışığı absorbe ederek farklı renklerin görünmesi sağlamaktadır. Boyalar anorganik veya organik yapıda olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde değişime neden olmadıklarından basit işlemlerle uzaklaştırılabilirler (Demirbaş ve ark., 2012). Boyar maddeler ise uygulandığı maddeye kalıcı olarak renk veren, yoğun renkli ve karmaşık yapıya organik bileşiklerdir (Karaman, 2010). Boyar maddeler, 400 ile 700 nm dalga boyu aralığındaki görünür ışığı absorbe ettiklerinden renkli görünürler (Yemiş ve Yenil, 2018).

Boyar maddelerin hemen hemen hepsi suda çözünür (Karaman, 2010). Uygulandıkları malzemenin kristal yapılarını ve kimyasal yapılarını büyük ölçüde değiştirdiklerinden yıkama, kazıma, silme gibi basit işlemlerle uygulandıkları yüzeyden uzaklaştırılmazlar (Demirbaş ve ark., 2012).

Boyalar genellikle boyaya rengini veren kromofor grup ve boyanın materyalde sabitlenmesini sağlayan fonksiyonel grup olan iki temel bileşenden oluşan makro moleküllerdir. Genellikle hidrokarbonlar renksizdir. Hidrokarbonlara kromofor

bağlandığında renkli görünürler ve kromojen olarak adlandırılırlar. Kromojen grup bileşiğe boya özelliği verir; fakat bileşiği boya karakterine ulaştırmaz. Yani bu boyanın materyallere bağlanma yeteneği yoktur. Oluşan renk kolayca giderilebilir. Rengin kalıcı boya haline geçebilmesi için kromofor grup ile birlikte oksorom grubunu da ihtiva etmesi gerekmektedir. Oksorom grubu bileşiğe elektrolitik özellik kazandırarak, bileşikle tuz oluşumunu sağlar ve kromofor grubunun etkinliğini artırır. Ayrıca oksorom grubu, boyanın daha koyu boyanmasını sağlar (Akkaya, 2012).

Boya bileşiminde bulunan bazı oksokrom ve kromofor grupları Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1. Boya bileşiminde bulunan bazı oksokrom ve kromofor gruplar (Dolaz ve ark., 2009).

Kromofor gruplar	Oksorom gruplar
Azo	-NR ₂
Nitrozo	-NHR
Azoksi	-NH ₂
Nitro	-OCH ₃
İmino	I
Karbonil	Br
Ethenil	Cl

1.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler; elde ediliş yöntemlerine, çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilir. Sınıflandırılabilir.

1.2.1. Elde Ediliş Yöntemlerine Göre Sınıflandırma

Boyar maddeler elde ediliş yöntemlerine göre; yapay ve doğal boyar maddeler olarak ikiye ayrılmaktadır.

Yapay boyar maddeler; 19. yüzyılda William Henry Perkin, boya üzerine yaptığı bir araştırma sırasında organik kimyanın en önemli maddelerinden olan anilini keşfetmiştir. 1856’da eflatun rengi anilin üretilmeye başlanmıştır ve daha sonra katrandan değişik renkler üretilmiştir. Anilin kırmızısı Prof. Hoffman tarafından 1856’da elde edilmiştir. Sentetik boyar maddeler anilinden üretildiği için anilin boyar maddeler olarak

adlandırılır (Galip, 2007). Kömür katranı bileşikler; yapay boyar maddelerin ve pigmentlerin üretiminde önem arz ettiğinden bu maddelerin tedarik edilebilmesi için petrokimya endüstrisi de önem kazanmıştır (Önal, 2000).

Doğal boyalar, tanen, flavonoidler, kinonoidler gibi renkli boya maddesi içeren bitkilerin kabuk (mor kabuk, sapan ağacı, shillicorai, khair, kırmızı ve sandal ağacı, vb.), yaprak (indigo, kına, okaliptüs, çay, kakule, mercan yasemin, limon otu, vb.), kök (zerdeçal, madder, soğan, pancar kökü, vb.), meyve veya tohumları (latkan, nar kabuğu, böcek somunu, myrobolan, vb.) ve çiçek (marigold, dahlia, tesu, kusum, vb.) ve hayvanlardan (kermes böcekleri, lak böceği ve deniz salyangozu) basit kimyasal işlemler sonucu elde edilen kısaca tabiatla doğal olarak bulunan maddelerdir (Güngörmez 2015; Kasiri ve Safapour, 2015). Bitkisel ve hayvansal boyar maddeler dışında madensel (mineral) boyar maddeler de doğal boyar maddelerdendir. Madensel boyar maddeler için bakır arsenit, ultramarin gibi mineraller kullanılmaktadır (Başaran ve Bakır, 2018). Madensel boyar maddelerden Berlin mavisi ve krom sarısı renkleri elde edilmektedir.

Tablo 1.2’de bazı bitkilerin boyamada kullanılan kısımları verilmiştir.

Tablo 1.2. Boyamada kullanılan bazı bitkiler ve kısımları (Önal, 2000).

Adı	Kullanılan kısımları
Böğürtlen	Meyveleri
Bamya	Çiçekleri
Meyan kökü	Kökleri
Ceviz	Yaprakları
Nane	Tamamı
Kekik	Tamamı
Kökboya	Toprakaltı sürgünleri
Labada	Tohumları

1.2.2. Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma

Boyar madde molekülü yapısında en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyar madde sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, boyar madde molekülüne bu grubu sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilmektedir. Boyar maddelerin hemen hemen hepsi suda çözünebilmekle beraber

bazıları çözünmemektedir. Buna göre boyar maddeler suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak iki gruba ayrılmaktadır (Taşçı, 2010).

Suda çözünen boyalara metil kırmızısı, rodamin B, turuncu G, metilen mavisi ve Kongo kırmızısı örnek olarak verilebilir (Nyankson ve Kumar 2019).

Tekstilde, kozmetikte ve diğer alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayrılabilir. Bunlar;

- Substratta çözünen boyar maddeler: Suda süspansiyon halinde dağıtılarak, materyal üzerine uygulanan boyar maddelerdir.
- Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Her çeşit organik çözücüde çözünürler.
- Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: Materyale uygulanmadan önce suda çözünebilir hale getirilirler.
- Polikondensasyon boyar maddeler: Materyal üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbirleriyle veya başka moleküllerle kondense olarak makro moleküller oluşturan boyar maddelerdir.
- Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler: Kimyasal reaksiyonla iki ayrı bileşenden oluşturulan boyar maddelerdir.
- Pigmentler: Boyar maddelerden farklı yapıda olan elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan bileşiklerdir (Aytaç, 2011).

1.2.3. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Boyar maddeler boyama özelliklerine göre;

- Anyonik yapılı boyar maddeler: Reaktif, direkt ve asit boyar maddeler,
- Katyonik yapılı boyar maddeler: Bazik boyar maddeler,
- İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadır (Göze, 2013).

1.2.3.1. Anyonik Yapılı Boyar Maddeler

Reaktif boyalar; tekstil boyama işlemlerinde parlak renklere ve yüksek dayanım özelliklerine sahip olduğundan sıklıkla kullanılan boyalardır. Suda çözünürler ancak bu

boyaların önemli bir kısmı boyama sırasında hidrolize edilmektedir. Bu nedenle, ilk boyanın yaklaşık %10-50'si boyanan lifle reaksiyona giremez ve atık su ile deşarj edilir (Fakı, 2007). Doğada reaktif boyalar toksik olmamakla birlikte, aerobik koşullar altında, potansiyel olarak kanserojen ve toksik olan aromatik aminlere parçalanabilirler. Reaktif boyalar; protein liflerinin amino, hidroksil ve merkaptan grupları, poliamidlerin amino gruplarıyla birlikte selülozik liflerin hidroksil grupları ile kovalent bağlar oluşturabilen bir veya daha fazla grup içermesi ile karakterize edilir. Reaktif boyalar, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır (Uzunoğlu, 2014).

Çoğu reaktif boya, özellikle yün için tasarlanmıştır. Reaktif boya içeren türler arasında reaktivite büyük ölçüde değişiklik gösterir. Bu nedenle bazıları oda sıcaklığında, bazıları kaynama sıcaklığında, diğerleri ise orta sıcaklıkta kolayca uygulanır. Reaktif boyaların en büyük ticari dezavantajları, çoğu işlemde büyük miktarda elektrolite ve sabitlenmemiş ve hidrolize edilmiş boyayı çıkarmak için boyama sonrası yoğun durulama ve sıcak yıkamaya ihtiyaç duymalarıdır (Christie, 2001).

Direkt boyar maddeler; sülfonik asitlerin veya karboksilli asitlerin sodyum tuzlarını içeren boyalardır. Direkt boyar maddeler suda çözünürler. Bu boyar maddeler birçok materyalin boyanmasında ucuz olmaları, boyama işleminin kolaylığı ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden dolayı tercih edilirler (Uzunoğlu, 2014).

Asit boyar maddeler; moleküllerinde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içermektedir. Suda çözünürler, boyama 60-80 °C'de ve nötr pH'da yapılmalıdır. Asit boyalar, asidik çözeltilerden poliamid liflere uygulanan geniş bir boya sınıfıdır. Asit boyalar, zayıf renklerden mükemmel renk haslığına ve mat tonlardan parlak renk tonlarına kadar çeşitlilik gösterirler (Baştürk, 2012).

1.2.3.2. Katyonik (Bazik) Yapılı Boyar Maddeler

Organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklinde olan bu boyaların renkli kısımları katyondur (Uzunoğlu, 2014). N ve S atomları pozitif yük taşırlar. Bazik boyaların çoğu diarilmetan, triarilmetan, antrakınon veya azo bileşikleridir (Kabay, 2002).

Bazik boyar maddelerin parlaklıkları ve renk şiddetleri en belirgin özellikleridir. Asetik asit ve tannik asit yardımıyla 80-90 °C'de boyama yaparlar ve kalıcı renk sağlarlar. Bu boyama işlemi çok kullanılmamaktadır. Bu boya türünün, ışığa ve yıkamaya karşı

dayanımı düşüktür. Bazık boyaların çoğu, diarilmetan, triarilmetan, antrakinon veya azo bileşikleridir (Koçak, 2011).

1.2.3.3. İyonik Olmayan (Dispers) Boyar Maddeler

Polyester liflerini boyamada kullanılan, amino ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı suda çözünmeyen boyalardır. Lif üzerine difüzyonları yavaş olduğundan boyama işlemi uzun sürmektedir. Bu boyalar sıvı içinde eşit olarak dağıldıklarından sudan dispersiyon yoluyla elyafa aktarılmaktadırlar. Dispers boyalar; selüloz, triasetat, poliester ve akrilik elyaflar için uygunken selüloz asetat ve naylon elyaflar için iyi bir boyar madde değildir. Genellikle antrakinon ve azoik tipte olup, bunların kullanılması için hidrofobik elyafın bazı kimyevi maddelerle şişirilip ondan sonra boyanabilmesi gerekmektedir. Genellikle bu şişirme işi taşıyıcı denilen organik bileşikler yoluyla olmaktadır. Difenil fenol gibi dispers boyalar polyester, polyamid ve poliakrilo nitril ile propilenin boyanmasında kullanılmaktadır (Mercimek, 2007; Kundakçı, 2015).

1.2.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Boyar maddeler sınıflandırılırken, molekülün yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün renk verici ve kromojen özellikteki kısmı da esas alınabilmektedir. Genel olarak azo, indigo, arilmetan, nitro ve nitrozo boyar maddeler olarak sınıflandırmak mümkündür (Kirişken ve Kalkan, 2002).

Azo boyar maddeler; en yüksek molar absorpsiyon değerlerine sahip olan yapısında kromofor olarak bir veya birkaç azo grubu ($-N=N-$) olan bileşiklerdir. Sudaki çözünürlükleri yüksek olan azo boyalar çok üretilen ve sık kullanılan sentetik boyalardır. Bu boyar maddeler deri, lastik, tekstil ve diğer sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boyalar boya sınıfları içinde boya çeşitliliği en fazla olan gruptur (Pilatin, 2004).

İndigo boyar maddeler bitkilerde bulunan indikanın indigoya dönüşmesiyle elde edilmektedirler. Suda çözünmeyen indigolar boyamacılıkta, boya elyafın içine kadar penetre olmamakta, çeper boyama yapılabilir. (Koçak, 2011).

Arilmetan boyar maddeler; yapılarında diaril ve triarilmetan türevleri yer alan amin ve oksijen grup sayılarına göre türetilmiş boyar maddelerdir. Triarilmetan ve triarilmetandan

türetilen aminotriaril metan ve oksitriarilmetan bu grupta yer alan temel boyar maddelerdir (Koçak, 2011).

Nitro ve nitrozo boyar maddeler; kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu olan en eski sentetik boyar madde bileşikleridir. Suya ve ışığa karşı duyarlı olduklarından tekstil sanayinde pek kullanılmamakla birlikte yün ve asetat liflerini sarı renge boyamak için kullanılmaktadırlar (Koçak, 2011).

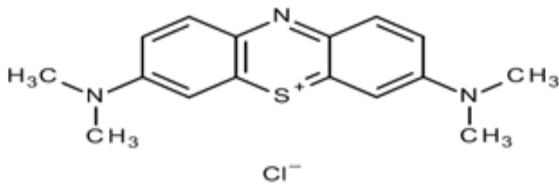
1.3. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler

Çalışmada metilen mavisi ve eriokrom siyahı T boyar maddeleri kullanıldı. Metilen mavisi; genellikle oksit yüzeyler ile etkileşime geçen, $319.86 \text{ g mol}^{-1}$ molekül ağırlığına sahip, bazik (katyonik) karakterli ve 660-665 nm dalga boyları arasında maksimum (λ_{max}) absorbans gösteren koyu mavi renkte toz kristallerden oluşan kokusuz bir boyar maddedir. Su, etanol ve kloroformda kolay çözünmekle birlikte suyu kuvvetle tutma özelliğine sahiptir (Christie, 2001). Kapalı formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=2-3$)'dur. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) adı 3,7-bis (dimetilamino)-fenazotiyonyum klorürdür. Zayıf bir antiseptiktir olan metilen mavisi, diğer antiseptik karışımlarıyla birlikte çok etkilidir (Doğan ve ark., 2004).

Zehirli renklendiriciler olarak kabul edilmekte ve alerjik dermatit, cilt tahrişi, mutasyon, kanser gibi zararlı etkilere neden olabilmektedirler. Solunması durumunda nefes zorluğuna yol açarken ağız yoluyla temasında yanıcı bir his oluşturmaları. Ayrıca mide bulantısı, ishal, kusma, gastrit, siyanoz, kalp atışlarında artışa, şok durumuna, sarılık ve insanda hücre nekrozlarına neden olabilirler (Kayacan, 2007).

Metilen mavisi; tekstil endüstrisi başta olmak üzere saç boyası, kâğıt boyama, yün ve kumaş boyama gibi birçok sanayide yaygın bir şekilde kullanılan bir boyar maddedir (Demirtaş, 2013).

Kimyasal yapısı Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Metilen mavisi boyar maddesinin kimyasal yapısı (Kristanti ve ark., 2016).

Metilen mavisi boyar maddesinin genel özellikleri Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3. Metilen mavisi boyar maddesinin genel özellikleri (Kristanti ve ark., 2016).

Kimyasal Sınıf	CI Adı	CAS No	EC No	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	Kimyasal Formül	λ_{max} (nm)
Katyonik boya	Basic Blue 9	7220-79-3	200-515-2	319.86	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	660

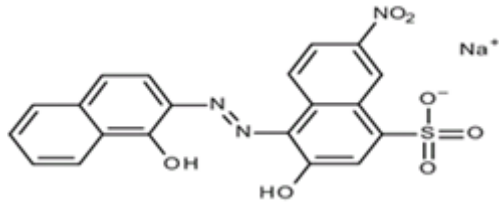
Eriokrom siyahı T; genellikle bir mono sodyum tuzu olarak sağlanan, yeşil metalik parlaklığa sahip koyu mor bir toz halinde bulunan, suda ve alkolde çözünen fakat yaygın organik çözücülerde çözünemeyen, 461.38 g mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip, 520-530 nm dalga boyları arasında maksimum (λ_{max}) absorbands veren, asidik karakterli bir azo boyar maddedir (Barka ve ark., 2011). Kapalı formülü C₂₀H₁₂N₃NaO₇S'dir. IUPAC adı 3-hidroksi-4-(1-hidroksi-2-naftilazo)-7-nitro-1-naftalen sülfonik asittir (Luna ve ark., 2013).

Eriokrom siyahı T küresel boya üretiminin yarısından fazlasını temsil eden azo boyar maddeler için model bir bileşiktir. Bu boyar maddeler karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle ışık, su ve kimyasallara maruz kaldıklarında bile solmaya ve bozulmaya karşı dirençli oldukları için atıklar içerisinde en tehlikeli gruplardan biridir. Bu nedenle, atık sulardan bu tür azo boyar maddelerin uzaklaştırılması çevresel açıdan önemli bir sorun oluşturmaktadır (Luna ve ark., 2013).

Azo boyar maddeler renklendiricilerin en büyük grubunu oluştururlar ve yapılarında yer alan -N=N- kromofor grubundan ve bileşiğin aromatik yapısından dolayı büyük bir çoğunluğu biyolojik olarak parçalanmazlar, ışığa ve yükseltgeyici reaktiflere karşı dayanıklıdır. Ancak anaerobik şartlar altında kanserojenik aromatik aminlere indirgenebilirler. Eriokrom siyahı T oksidatif biyodegradasyona karşı dirençlidir (Demirtaş, 2013).

Eriokrom siyahı T boyar maddesinin adsorpsiyon yeteneğinin yüksek, boyama işleminin kolay oluşu ve birçok sanayide çok kullanılmaktadır.

Kimyasal yapısı Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin kimyasal yapısı (Abass ve Kadhim, 2019).

Eriokrom siyahı T boyar maddesinin genel özellikleri Tablo 1.4’te verilmiştir.

Tablo 1.4. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin genel özellikleri

Kimyasal Sınıf	CI Adı	CAS No	EC No	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	Kimyasal Formül	λ_{max} (nm)
Azo boya	Mordant Siyah 11	1787-61-7	217-250-3	461.38	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S	530

1.4. Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Boyar maddelerin uzaklaştırılması için biyolojik, kimyasal ve fiziko-kimyasal metotlar olarak birçok yöntem geliştirilmiştir. Endüstriyel alanda kullanım alanı bulabilmesi için tercih edilen metodun düşük maliyetli ve yüksek verimliliğe sahip olması istenmektedir (Mıdık, 2011).

1.4.1. Biyolojik Yöntemler

Bu yöntemde; atık sudan farklı boya türlerini giderebilme yeteneğine sahip mikroorganizma türleri kullanarak biyoteknolojik metodlarla arıtım yapılmaktadır. Arıtma sırasında atık su içinde bulunan kolloidal veya erimiş haldeki organik maddeler, bakteriler tarafından parçalanmakta veya besin maddesi olarak tüketilmektedir. Biyolojik arıtma, atık sudaki organik maddeleri kararlı hale getirmek ve çökelmeyen kolloidal katıları pıhtılaştırarak gidermek amacıyla gerçekleştirilen bir yöntemdir (Öztürk, 2019). Biyolojik yöntemler aerobik, anaerobik, biyosorpsiyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır:

Aerobik yöntem; atık su içindeki bazik, direkt ve bazı azo boya atıkları mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak indirgenemeyip adsorbe edilerek renk giderimi sağlanabilmektedir (Gazigil, 2014).

Anaerobik yöntem; organik ve inorganik maddelerin, fermantasyonla mikroorganizmalar yardımıyla parçalanarak karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), hidrojen sülfür (H₂S) ve amonyak (NH₃) gibi ürünlere indirgenmesi olayıdır. Bu yöntemde renk gideriminin sağlanması için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. Yöntemin dezavantajı boyar maddeler için ön arıtım gerektirmesi ve her bir tür için farklı proses yapılarına ihtiyaç duyulmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Biyosorpsiyon yöntemi; organik kirleticiler ile boya veya ağır metal gibi inorganik kirleticilerin biyolojik materyal kullanılarak sıvı ortamdan uzaklaştırılması yöntemine biyosorpsiyon denilmektedir. Biyolojik materyal olarak bakteri, mantar ya da alglerden elde edilen ölü ya da canlı mikrobiyal biyokütle kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya bu kütlede birikimi ile gerçekleşmektedir. Tekstil boyalarının yapısı ve mikroorganizma çeşitliliği arıtmada etkili olmaktadır (Akkaya, 2012).

1.4.2. Kimyasal Yöntemler

Tekstil endüstrileri atık sularının arıtımında oksidasyon, kimyasal flokleştirme ve çöktürme, ozonlama, sodyum hipoklorit, elektrokimyasal ve cucurbituriller en yaygın kullanılan kimyasal yöntemlerdir.

Oksidasyon yöntemi; en yaygın kullanılan kimyasal arıtma yöntemidir. Bu etkileşim sonucunda boya moleküllerindeki yapısal aromatik yapı kırılarak boya madde uzaklaştırılmaktadır (Robinson ve ark., 2001).

Ozonlama yöntemi; bu yöntemde kullanılan ozon, kısa yarı ömre sahip olduğundan sürekliliğinin sağlanması ve maliyetinin yüksek olmasından dolayı boya madde içeren atık su giderimi için dezavantaj oluşturmaktadır. Boya içeren atık sulara uygulanan ozon dozağı toplam renk parametresi ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerine bağlıdır (Güvenç, 2009).

Sodyum hipoklorit (NaOCl) yöntemi; suda çözünür boya madde içeren tekstil atık sularının oksidasyonu klor varlığında sodyum hipoklorit (NaOCl) şeklinde olmaktadır. Bu metotta Cl⁻ iyonu ile boya molekülünün amino grubuna etki etmekte ve azo bağının kırılmasıyla renk giderimi sağlanmaktadır. Bu yöntem asidik ve direkt boyalar için tercih edilmektedir (Robinson ve ark., 2001).

Çamur oluşturmaması ve kimyasal madde tüketiminin çok az olması nedeniyle etkili ve ekonomik bir yöntem olan elektrokimyasal yöntem; boya gideriminde etkin bir şekilde tercih edilmektedir. Asidik boyaların gideriminde kullanılır. Demir ya da alüminyum elektrot kullanılarak bileşiklerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır. Oluşan floklar (doğal ya da sentetik materyalden yapılan pamuk, suni, ipek, naylon vb.) yüzeyde toplanmaktadır (Koparal ve ark., 2007).

Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi; atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla çözünmüş maddeler ve kolloidler çökeltme ile giderilebilmektedir. Kimyasal çöktürmede kullanılan koagülantlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşumu ve floklaşma maddeleri meydana gelmektedir. Bu olumsuzluklar yöntemin kullanımında dezavantaja neden olmaktadır (Wang ve ark., 2003).

Cucurbiturille yöntemi; cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan polimer olup, farklı türdeki boyar maddeler için başarılı bir sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Sorpsiyon kapasitesi iyi olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması kullanımını sınırlamaktadır. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturmakta ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için uygun bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Robinson ve ark., 2001).

1.4.3. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel yöntemler; iyon değişimi, membran filtrasyon ve adsorpsiyon yöntemleri olarak üçe ayrılmaktadır.

İyon değiştirici reçineler kullanılarak boya içeren atık su üzerinde tutulması işlemi iyon değişimi denir. Boyar maddelerin türüne göre seçici geçirgenlik mevcut olup rejenerasyon ve adsorbent kaybının bulunmaması yöntemin avantajı, maliyet ise dezavantajını oluşturmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Membran filtrasyon yöntemi; tekstil atık sularından boya madde uzaklaştırılmasında oldukça etkili yöntemdir. Filtre edilen suyun yeniden kullanılmasının yanı sıra bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajlara sahiptir. Yöntemin mikrobiyal aktiviteye ve sıcaklığa karşı dirençli olması diğer yöntemlerle kıyaslandığında en önemli üstünlüğü olarak öne çıkmaktadır. Fakat bu yöntem; ayırmadan sonra kalan konsantre atığın problem yaratması, yüksek maliyetli olması, membranın kirlenmesi veya tıkanma

durumu ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajları bulunmaktadır. Yöntemin ilk yatırım ve işletme maliyeti yöntemin kullanımını sınırlandırmaktadır (Uygun, 2003).

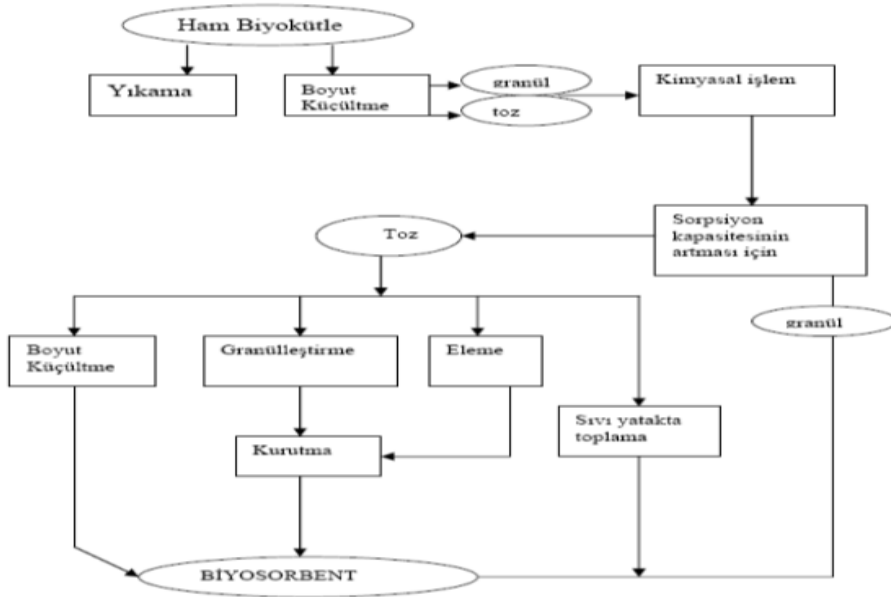
Adsorpsiyon; çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. Bir katı yüzeyine atom, iyon ya da moleküllerin tutulmasına adsorpsiyon; tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına olayına desorpsiyon; tutucu katıya adsorplayıcı (adsorban); katı yüzeyinde tutunan atom, iyon ya da moleküllere ise adsorplanan (çözünen) adı verilmektedir (Alp, 2007).

1.5. Biyosorpsiyon

Yapılarında fonksiyonel grup (hidroksil, amino, karboksil, fenol, fosfat ve sülfat gibi) bulunduran cansız biyokütle kullanılarak bir çözelti veya sıvı ortamından giderilmek istenen hedef kirleticinin ile pasif olarak alıkonulmasına dayanan proses biyosorpsiyon yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Robinson ve ark., 2001). Aslında biyosorpsiyon yöntemi; iyon değişimi, kompleksleşme, kimyasal çökelme, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon gibi birçok pasif giderim prosesini kapsayan genel bir terimdir (Gül, 2011).

Tarımsal yan ürünler olarak adlandırılan meyve ve bitki kabuklarının yanısıra yengeç kabukları, bakteriler, algler, mantarlar gibi biyolojik materyallerden biyosorpsiyon proseslerinde adsorban olarak sıklıkla kullanılan biyokütlelerdir. Kullanılacak olan biyokütlenin hem ucuz hem de kolay temin edilebilir olması bu proste adsorban seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktadır. Biyosorpsiyon proseslerinde biyolojik materyaller birtakım işlemlere tabi tutulduktan sonra adsorban olarak kullanılmaktadır (Robinson ve ark., 2001).

Biyolojik materyalin biyosorbente dönüşmesi için uygulanan basamaklar Şekil 1.3'te görölmektedir. Şekil 1.3'e göre bazı biyokütlelerin (alg, fungi ya da bakteri gibi) asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürölmesi, daha sonra kurutulup elenmesiyle biyosorbentler elde edilirken, bazı biyosorbentler ise sadece mekanik işlemler (kıırma, öğütme, eleme, boyut küçültme gibi) sonucunda elde edilmektedir (Bahadır, 2005).



Şekil 1.3. Biyokütlelerin biyosorbente dönüştürülme aşamaları (Bahadır, 2005).

1.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunan katı yüzeyi ile çözücüde çözülmüş veya gaz halinde bulunan moleküllerin katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmesi böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetlerinin gaz veya çözülmüş moleküller tarafından dengelenmesiyle gerçekleşen olaydır. Molekülü katı yüzeyine çeken kuvvet aksi yöne çeken kuvvetten daha büyük olduğundan katı maddenin yüzey gerilimi adsorplanan gaz moleküllerinden dolayı küçültülmüş olmaktadır (Balcı, 2007).

Adsorpsiyon, atıkların arıtılmasında maliyeti düşük olduğundan ve yüksek kalitede boya giderimi sağladığından sıklıkla tercih edilen bir arıtım yöntemidir. Konvansiyonel metot için fazla kararlı olan kirleticiler adsorpsiyonun kullanım alanı ve şekli değiştirilerek giderim sağlanabilmektedir. Adsorpsiyon yönteminde boyar maddenin giderilmesi aşamasında; boyayı bölmeden-parçalamadan atık sudan tamamen ayırdığından kanserojenik madde oluşma riskini ortadan kaldırmaktadır (Kocabaş, 2015).

Adsorpsiyon terimi, adsorbat ve adsorban arasındaki iki tür etkileşim kuvvetini tanımlamak için de kullanılır. Adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Fakı, 2007).

Adsorpsiyon yöntemi; suyun sertliğinin giderilmesinde, gazların ve buharların gazlardan ayrılmasında, sıvıların renklerinin giderilmesinde ve saydamlaştırılmasında, sıvılardaki çözünmüş gazların ve taneciklerin ayrılmasında, tıpta sıvılarda çözünmüş zehirli maddelerin ayrılmasında, fraksiyonlama işlemlerinde ve diğer birçok alanda sıklıkla kullanılan bir prosestir (Özer, 2004).

1.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde moleküllerinin Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu katı yüzeye düşük sıcaklıkta çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay olan adsorpsiyon tipidir. Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbiriyle temas ederse elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen bir potansiyel fark meydana gelir. Bu potansiyel fark, ara yüzeyin bir tarafının negatif, diğer tarafının pozitif yüklenecek yük ayrılmasına neden olmaktadır (Uysal, 2012).

Tersinir dengeye sahip olan fiziksel adsorpsiyonu işlemi çok hızlıdır. Bu adsorpsiyon türünde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısıya eşittir. Gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek fiziksel adsorpsiyonu etkilemek mümkündür (Demirtaş, 2013).

1.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplayıcı yüzey molekülleri ve adsorplanan moleküller veya atomlar arasında elektron ortaklaşması veya elektron alışverişi sonucu yüksek sıcaklıklarda meydana gelen tersinmez ve tek tabakalı adsorpsiyon tipine kimyasal adsorpsiyon denir. Kimyasal etkileşim gerçekleştiğinden desorpsiyon daha zor olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyondaki yapışma kuvveti fiziksel adsorpsiyondan daha büyük olduğundan kimyasal yollarla adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest hareket edemezler. Kimyasal olarak meydana gelen bağın uzunluğu farklılık gösterebilir ve genel anlamda bilinen kimyasal bileşenler oluşmayabilir. Adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısı seviyesinde olup adsorpsiyon tersinmez ve tek tabakalıdır (Kundakçı, 2015).

Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki farklar Tablo 1.5’te verilmiştir.

Tablo 1.5. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki farklar (Tarım, 2011).

Özellik	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Bağlar arasındaki etkileşim	Van der Waals bağları	Kimyasal bağlar
Adsorpsiyon entalpisi	Düşük adsorpsiyon entalpisi (20-40 kJ mol ⁻¹)	Yüksek adsorpsiyon entalpisi (200-400 kJ mol ⁻¹)
Adsorpsiyon sıcaklığı	Düşük sıcaklıklarda	Yüksek sıcaklıklarda
Spesifiklik	Adsorpsiyon spesifik değil	Adsorpsiyon spesifik
Adsorpsiyon katmanı	Çok katmanlı adsorpsiyon	Tek katmanlı adsorpsiyon
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez

1.6.3. İyonik Adsorpsiyon

Negatif yüklü adsorban parçacıkları ve pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim kuvveti sonucu meydana gelmekte ve bunun sonucunda adsorpsiyonun verimliliği artmaktadır. Zıt elektrik yüklerine sahip adsorbat ve adsorban etkileştiğinde elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Şenyuva, 2013).

1.7. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyonu; adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın tanecik boyutu, sıcaklık, pH, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbentün por yapısı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, polarite, temas süresi ve karıştırma hızı gibi faktörler etkileyebilmektedir (Tarım, 2011).

1.7.1. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olaydır. Gözenek hacmi ve tanecik yapısı adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Buna bağlı olarak adsorbanın yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, yüzey alanı hakkında bilgi vermektedir (Fakı, 2007).

1.7.2. Adsorbanın Tanecik Boyutu

Adsorbanın tanecik boyutu ne kadar küçükse sorpsiyon genellikle o kadar hızlı olmaktadır. Molekül büyümesi ile adsorbanın gözeneklere adsorpsiyonu zorlaşır veya yavaşlar. Adsorbanın gözenek boyutu ile por çapı arasında uyum olmalıdır (Orbak, 2009).

1.7.3. Sıcaklık

Adsorplama hızını ve miktarını ciddi anlamda etkilediği için sıcaklık önemli bir parametredir. Sıcaklık artışı ile difüzyon oranı ve reaksiyon hızı artmakta, adsorplanma işleminin denge kapasitesi değişmektedir. Adsorpsiyon prosesinin endotermik veya ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki rolü değişiklik göstermektedir. Adsorpsiyonun ekzotermik olduğu durumlarda sıcaklıktaki yükselme adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olurken, adsorpsiyonun endotermik olduğu durumda ise sıcaklığın yükselmesi adsorpsiyon veriminde artış sağlamaktadır. Sıcaklık artışı kimyasal adsorpsiyonda etkili olurken fiziksel adsorpsiyonda çoğu zaman etkisiz olmaktadır (Mavruz, 2004).

1.7.4. pH

Ortamın asidik ya da bazik olması adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Adsorpsiyon işleminde adsorban yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesinden dolayı katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

1.7.5. Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorbatın özellikleri, adsorpsiyon karakteristiğini ve hızını belirlemede oldukça önemli bir parametredir. Adsorpsiyon ile çözünenin sudaki çözünürlüğü arasında ters ilişki söz konusudur. Yani suda az çözünen maddeler daha az adsorplanır. Çözünürlük arttıkça, çözünen-çözücü bağı kuvvetli olur, adsorpsiyon derecesi düşer. Yapısında hidrofobik ve hidrofilik gruplar içeren moleküllerde, molekülün hidrofobik kısmı yüzeye tutunma

eğiliminde bulunmaktadır. Ayrıca; adsorpsiyon işleminde adsorpsiyonun dengesini adsorbantın çözünürlüğü kontrol etmektedir (Kabak, 2008).

1.7.6. Adsorbanın Por Yapısı

Adsorban üzerinde bulunan gözeneklerin büyümesi; adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme oranlarının artması anlamına gelmektedir (Özacar, 2002).

1.7.7. Adsorbatın Başlangıç Derişimi

Adsorbatın derişimi, adsorplama miktarı ve hızını etkilemektedir. Birim hacimdeki adsorbat miktarı ve adsorban tarafından adsorplanan molekül miktarı farklı derişim değerlerinde farklılık göstermektedir. Çözelti içerisindeki adsorbat miktarı adsorpsiyon ilerledikçe azalacağından buna bağlı olarak adsorplama hızı da azalmaktadır (Monser ve Adhoum, 2002).

1.7.8. Polarite

Polarite teorisine göre; polar maddelerin polar maddeler ile, apolar maddelerin ise apolar maddeler ile etkileşimi daha kuvvetlidir. Buna bağlı olarak, polar bir çözünen, daha polar olan bir adsorbantı tercih ederek polar olmayan maddelerden daha çok adsorplanacaktır (Salman ve Hameed, 2010).

1.7.9. Temas Süresi

Adsorban ile çözeltinin ilk temasında adsorpsiyon verimi yüksek olup temas süresi arttıkça adsorpsiyon hızında azalmalar görülebilir. Kullanılan adsorban gözeneksiz ise denge noktasına kısa bir sürede ulaşılır ve adsorpsiyon hızı hızla düşerken, gözenek boyutu büyük ya da fazla olan adsorbanlarda denge noktasına ulaşmak daha fazla zaman gerektirebilir (Baran, 2012).

1.7.10. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon prosesinde karıştırma hızı, yüzey tabakasının kalınlığına bağlı olarak adsorpsiyon hızında değişime neden olmaktadır. Karıştırma hızının etkisi; adsorpsiyon prosesinin başlangıcında meydana gelen film difüzyonu ve geriye kalan kısımda meydana gelen gözenek difüzyonu ile açıklanabilmektedir (Yu ve ark., 2000).

1.8. Deneysel Tasarım ve Cevap Yüzey Metodu

1.8.1. Deneysel Tasarım

Sanayide ve akademik alanlarda gerçekleştirilen mühendislik, araştırma ve geliştirme çalışmalarında amaçlanan başlıca hedef gerek tasarlanan sistemden, gerekse geliştirilmek istenen üründen maksimum verim alınması ve bu ürünün maksimum performansa sahip olmasıdır. Çalışmalarda hedeflenen maksimum verimin ve performansın elde edilebilmesi için öncelikle verime ve performansa etki eden özelliklerin ve bu özellikleri etkileyen parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir. Belirlenen parametrelerin performans üzerindeki etkilerinin tespiti ve bu parametrelerin en uygun kombinasyonlarının bulunması için deneyler yapılmaktadır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen performans sonuçları üzerinde değerlendirmeler yapılarak optimum koşullar belirlenmektedir. Bu yaklaşımda, yapılan deneyler sisteme sorulan soru; deney sonuçları da sistemin verdiği cevaplar olarak örneklendirilebilmektedir. Bu konuda önemli olan nokta, sistemden doğru cevabın alınabilmesi için sisteme doğru soruların sorulması gerektiğidir (Montgomery, 2001).

Gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlara her bir faktörün etkisinin tespit edilmesi ve her faktörün sistem üzerindeki etkilerinin ayrı ayrı incelenmesi gerekmektedir. Ancak, böyle bir yaklaşımda sisteme etki eden faktörler arasındaki ilişkinin göz ardı edilmesi sonucunda, farklı faktörlerin bulunan sonuç üzerine ayrı ayrı yarattığı etki yanıltıcı olacaktır. Bu durumun yaşanmaması için mümkün olan bütün kombinasyonların denenmesi ise hem yüksek maliyet hem de zaman kaybına yol açmaktadır. Bunlarla birlikte, gerçekleştirilen her deney bir belirsizlik ve hata payı içereceğinden elde edilen sonuçların analizi de uygun istatistiksel yöntemler ile yapılmalıdır (Gökçe ve Taşgetiren, 2009).

Çalışmalar süresince deneyleri en verimli şekilde gerçekleştirmek, kontrol edilebilen veya edilemeyen faktörlerin birbiriyle olan ilişkisini ve optimizasyonunu tamamlamak, elde edilen sonuçları doğru yorumlamak, belirsizlik ve hata payını minimum seviyeye indirmek için kullanılan teknik, deneysel tasarım adını almaktadır. Ekonomik şartlar ve zamansal kısıtlamalar göz önüne alındığında, araştırma ve geliştirme çalışmalarında deneysel tasarım yönteminin uygulanması verimli bir yaklaşımdır (Montgomery, 2001).

Deneysel tasarım; üretim yapılan veya belirli bir proses çevresinde işlem gören her türlü alanda kullanılmaktadır. Bir proses geliştirilirken veya iyileştirilirken yapılan deneylerde çok fazla parametrenin var olduğu araştırma-geliştirme çalışmalarında ürün veya prosesin kalite problemlerinin çözülmesinde kullanılan en önemli araçlardan biridir (Bayrakdar, 2009). Mühendislik tasarımlarının araştırılması ve uygulanmasında büyük bir öneme sahip olan deneysel tasarım yöntemlerinin kullanılmasının amaçlarından bazıları şunlardır:

- Temel tasarım parametrelerinin incelenmesi ve değerlendirilmesi,
- Tasarımda alternatif olarak kullanılabilecek materyallerin değerlendirilmesi,
- Farklı çalışma koşulları altında prosesin gerçekleşmesini ve sonuçlanmasını sağlayacak en uygun parametrelerin belirlenmesi,
- Gerçekleştirilecek proses için seçilen parametrelerin optimizasyonlarının yapılmasını içermektedir (Şanyılmaz, 2006).

Deneysel tasarım yöntemleri; geliştirilmek istenen sistemde veya çözülmek istenen problemde meydana gelen değişimlerin sebeplerini irdelemeyi, bu değişimleri minimuma indirmeyi ve değişimlerden minimum seviyede etkilenen bir sistem kurmaya yardımcı olmayı hedeflemektedir. Yapılan deneysel tasarımda sistemin sonucunu etkileyen bütün faktörler göz önünde bulundurulduğu için faktör seviyelerinde yapılan minimum değişikliklerin sonuç üzerindeki katkısı fazla olabilmektedir (Gökçe ve Taşgetiren, 2009).

1.8.2. Deneysel Tasarım İlkeleri

Deneysel tasarım sırasında kullanılan rassallaştırma, tekrarlama ve bloklama olmak üzere üç önemli ilke vardır:

1.8.2.1. Rassallaştırma

Rassallık, çevresel gelişmelerin belirli bir düzen ve kural içinde olmadan tesadüfî bir biçimde oluşmasıdır. Deneysel tasarımının kurucusu, deneysel tasarıma rassallığı getiren ve rassallığın önemli olduğunu anlatan kişi Ronald A. Fischer'dır. Bağımsız olan faktör seviyelerinin her farklı deney için rassal olarak atanması deneysel tasarımı rassallaştırmanın en önemli yoludur. Aynı zamanda, rassallaştırma deneysel verilerin toplanmasında da uygulanmalıdır (Bayrakdar, 2009). Rassallaştırma, deney sonuçlarının analizinde ön yargıların giderilmesine yardımcı olur ve tasarımda istatistiğin kullanılmasında gerekli temellerden bir tanesidir (Zaida ve Mohd Zulkhairi, 2014).

1.8.2.2. Tekrarlama

Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçların ve ölçülen değerlerin doğruluğu son derece önemlidir. Sonuçların doğruluğunu etkileyen en önemli faktör ise deneyler sırasında gerçekleşebilecek tesadüfler ve değişkenlikler sebebiyle oluşan hatalardır. Hatalar sonucu oluşacak değişiklikler fark edildiğinde, deneylerin güvenilirliğinin ve kesinlik derecesinin artırılması için yapılan deneylerin iki veya daha fazla sayıda tekrarlanması gerekmektedir. Araştırmacıya deneysel hataların giderilmesi konusunda yardımcı olması ve gözlemciye daha kesin sonuçlar sunması tekrarlamanın önemli özelliğidir (Bayrakdar, 2009). Ancak, maliyeti arttırmasından ötürü aynı parametrelerde yapılan tekrar deneyleri arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olmasını sağlayan deney sayısından fazla deney yapılmamalıdır. Bu yüzden, deneylere başlamadan önce en uygun tekrarlama sayısının tespit edilmesi son derece önem arz etmektedir (Kousha ve ark., 2012).

1.8.2.3. Bloklama

Bloklama ilkesinde amaç, benzer deneysel birimlerin gruplara bölünmesi ile deneyin hassasiyetinin arttırılmasıdır. Oluşturulan her bir grup ya tek bir etkiyi test edebilmek adına homojen olarak ya da farklı etkileri test edebilmek adına heterojen olarak bölünebilir. Bu şekilde yapılmış olan deneylerden elde edilen sonuçlardaki değişkenlik, her bir blok içindeki faktör etkilerinin 60 farklılığını ortaya koymaktadır. Bloklama ile kontrol edilemeyen ve sistem sonucuna etki eden faktörlerin etkisi minimize edilmektedir. Bloklar

arasındaki değişkenliği görebilmek için faktör ve faktör seviyeleri her bloktaki birimlere rassal olarak atanarak bloklar deneysel hatadan arındırılarak deneyin hassasiyeti arttırılmaktadır. Bununla birlikte bloklar aynı birimleri içerdiğinden dolayı, aynı koşullar altındaki faktör ve seviyelerinin karşılaştırılması sağlanmaktadır (Bayrakdar, 2009).

1.8.3. Deneysel Tasarım Stratejisi

Farklı parametrelerle proses ve proses çıktıları arasındaki ilişkileri belirlemek için kullanılan deneysel tasarım işleminde öncelikle parametrelerin sayısı, hangi seviye aralıklarında kullanılacağı, parametre ve cevap etkilerinin hesaplanabilirliği göz önünde bulundurulmalı, cevabı aynı anda etkileyen parametrelerin etkileri belirlenmelidir (Savaşkan ve ark., 2004).

Güvenilir ve kesin sonuçlar elde edebilmek için deneysel tasarımın uygulanma aşamalarını sıralayacak olursak;

- Problemin belirlenmesi,
- Faktör ve faktör seviyelerinin belirlenmesi,
- Proses cevabının belirlenmesi,
- Deneysel tasarım yönteminin belirlenmesi,
- Deneylerin gerçekleştirilmesi,
- Verilerin istatistiksel analizi ve
- Sonuçtur (Bayrakdar, 2009).

1.8.4. Deneysel Tasarımda Kullanılan Yöntemler

Deneysel tasarım yöntemlerini oluşturmak günümüz teknolojisinde paket bilgisayar programlarıyla kolay hale gelmiştir. Faktöriyel tasarımlar ve cevap yüzey tasarımları deneysel tasarımda kullanılan ve en çok karşılaşılan deneysel tasarım yöntemleridir.

1.8.4.1. Tam Faktöriyel Deneysel Tasarım Yöntemi

En az iki veya daha fazla faktör (parametre) ve bu faktörlere ait en az iki veya daha fazla seviye içeren deneylerde, seviyelerin faktör sayısı kadar birbirleriyle çarpımları ile

oluşan deney setlerinin kombinasyonlarına tam faktöriyel deney tasarım yöntemi denir. Eğer tasarım 4 faktörlü ve 3 seviyeli yapılacak ise, 81 ($3 \times 3 \times 3 \times 3$ veya 3^4) deney yapılması gerekir (Çeber, 2010). Tam faktöriyel deneylerinin analizlerinde genellikle varyans analizi (ANOVA) ve regresyon analizi kullanılmakta ve her bir parametrenin deney üzerindeki etkisi hesaplanmaktadır. Faktöriyel deney tasarımı metotları kullanılarak yapılacak olan deneylerin belli bir sistematığe göre değil tamamen rassallık ilkesine göre seçilerek yapılması önemlidir. Burada asıl amaç, araştırmacıdan kaynaklanabilecek hataları ortadan kaldırmaktır (Bayrakdar, 2009).

1.8.4.2. Kesirli Faktöriyel DeneySEL Tasarım Yöntemi

Tam faktöriyel deneySEL tasarımda parametrelerin bütün seviyelerinin kombinasyon deneyleri tek tek yapıldığından deney sayısı çok fazla olmakta bununla beraber hem maliyet artmakta hem de bütün tasarıma aşırı zaman harcanması söz konusu olmaktadır. Araştırmacılar, deneySEL tasarımının en önemli iki unsuru olan maliyet ve zamandan kazanmak adına deney sayısında orantılı olarak azalmaya giderek kesirli faktöriyel deneySEL tasarımı yapmaktadırlar. Kesirli faktöriyel tasarımda, her bir deneyde birden fazla sayıda faktörün seviyesi değiştirilerek az sayıda deney ile bütün faktör seviyelerinin denenmesi ile faktörler arasındaki etkileşimleri görmek mümkün olmaktadır. Tasarımda etkisinin az olacağı düşünülen ve serbestlik derecesi yüksek olan etkileşimlerin sayısında bir azaltma yapılmalıdır. Örneğin; 6 parametrelili ve 2 seviyeli bir tam faktöriyel deneySEL tasarımı yapıldığında toplamda 64 tane (2^6) deney yapılması gerekmektedir. Ancak, bu tasarımın aynısı, deney sayısının ($1/2$) kesri yani 32 deney ile veya ($1/4$) kesri yani 16 deney ile yapılabilmektedir (Çeber, 2010).

1.8.4.3. Cevap Yüzey Metodu

Cevap yüzey metodu (CYM), ilk olarak 1951 yılında “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” tanımıyla Box ve Wilson tarafından geliştirilmiştir. CYM yaygın olarak çeşitli girdi değişkenlerinin, ürünün veya prosesin performans ölçülerini veya kalite özelliklerini etkilediği endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Bu performans ölçüleri veya kalite özellikleri yanıt, girdi değişkenleri ise bağımsız değişkenler olarak adlandırılmakta ve deneme amacına bağlı olarak belirlenmektedir. Endüstriyel açıdan önem taşıyan, zaman

ve maliyet artışı olmadan sistem performansını geliştirmek ve proses verimini artırmak için kullanılan yöntem de optimizasyon olarak adlandırılmaktadır. Araştırmacıların geliştirdiği yaklaşımlar; mühendislerin, bilim insanlarının ve istatistikçilerin proseslerinin geliştirilmesine ve tasarlanmasına bakış açılarının son 50 yılda değişmesine vesile olmuştur (Tekindal, 2009).

Cevap yüzey yöntemleri, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonunun sağlanması için gerekli bazı istatistiksel ve matematiksel yöntemlerin bir arada kullanıldığı bir sistem olarak tanımlanmıştır. Bu yöntemin doğasında istatistiksel ve matematiksel tekniklerin ardarda uygulanması, her aşamada elde edilen verilerin bir sonraki aşamada kullanılması yatmaktadır. Gıda alanında araştırma stratejisi olarak kullanımı, 1970’li yıllarda başlamış olup bu alan için CYM kullanımının ilk dönemlerinde daha çok basit deneysel tasarımlar üzerinde çalışılmıştır. Gıda ile ilgili araştırmalarda CYM’nin kullanımı zamanla artış göstermiştir (Koç ve Kaymak, 2009).

Gıda ürünleri veya proseslerinin geliştirilmesi çok aşamalı, kompleks ve maliyetli çalışmalar gerektirmektedir. Ayrıca bu çalışmalar için tüketici talebi, ücretlendirme, işlem koşulları gibi özel gereksinimler göz önünde bulundurulmalıdır. Bu sebeple, ürün veya proses yanıtları için istenilen kalite özelliklerini (fiziksel, kimyasal, duysal vb. özellikler) sağlayan en iyi faktör kombinasyonunu elde edebilmek amacıyla birçok şirket araştırmalarında CYM gibi istatistiksel yaklaşımlar kullanmaktadır (Arunachalam ve Annadurai, 2011).

Cevap yüzey yöntemlerinin kullanılmasındaki temel amaç; proses değişkenlerinin birbirleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi ve birçok proses değişkeninden etkilenen cevap yüzeyinin optimize edilmesidir. Minimum deney sayısı ve veri ile maksimum bilgi edinilmesi, buna paralel olarak proses maliyetini ve harcanan zamanı düşürmesi, kolaylıkla optimizasyonu gerçekteştirmesi, sistem üzerinde etkin olan parametreleri aynı anda değiştirme imkanı vermesi, parametreler arasındaki ilişkilerin belirlenmesi, bu parametrelerin sisteme olan etkinliklerinin saptanması ve tasarım sonucu ortaya çıkan model denklemlerinin güvenilirliğinin ve kesinliğinin ön görülebilmesine imkan sağlayıcı özelliklerinin olması sebebiyle cevap yüzey yöntemleri araştırmacılar tarafından en çok kullanılan deneysel tasarım yöntemleridir (Aygün, 2012).

Cevap yüzey yöntemi birkaç aşamadan oluşmaktadır. Gıda endüstrisinde proses işlemleri ve gıda ürünlerinin özellikleri oldukça fazla sayıda faktörden etkilenebilmektedir. Her bir faktörün etkilerinin tek tek hesaplanması ise maliyet, zaman ve deneme sayısının

fazlalığına neden olmaktadır. Dolayısıyla ilk aşamada öncelikle sistemde veya üründe bulunması istenen performans ölçüleri veya kalite özellikleri belirlenmelidir. Belirlenen bu ölçüleri ve özellikleri, diğer bir ifadeyle yanıtları, nelerin etkileyebileceğine dair çalışmalar yapılmalıdır. Çalışmalar sonucu tespit edilen etki unsurları bağımsız değişkenleri oluşturmaktadır. Bağımsız değişkenlerden hangisi veya hangilerinin yanıtlar üzerinde en büyük etkiye sahip olduğu ve bağımsız değişken değerlerinin belirli bir aralıkta ele alındığı işletme bölgesi üzerinde bir deneme bölgesinin seçilmesi bazı ön denemeler sonucu tespit edilebilmektedir. Bu denemeler eleme denemeleri olarak adlandırılmaktadır (Dutta, 2013).

Önemli bağımsız değişkenler belirlendiğinde ikinci aşamaya geçilir. Bu aşamada amaç bağımsız değişkenlerin belirlenen seviyelerindeki yanıtların optimum noktaya yakın olup olmadığını veya başka bir değer aralığında yürütülen prosesin optimum noktaya uzak olup olmadığını araştırmaktır. Eğer bağımsız değişkenlerin belirlenen seviyelerinin oluşturduğu yanıtların optimum noktadan uzak olduğu tespit edilirse bağımsız değişken seviyelerinde düzenlemeler yapılarak elde edilen yanıtların optimum noktaya yaklaşması sağlanmalıdır. Yanıtlar optimum noktaya yaklaştıkça elde edilen yanıt yüzeydeki eğrilik artmaktadır. Bu eğriliğin test edilmesi için birinci dereceden modeller kullanılmaktadır. Birinci dereceden modeller lineer yanıt yüzey grafiği oluşturmaktadır ve dolayısıyla elde edilen yanıtlar lineer modele uygunluk gösteriyorsa bu yanıtlar optimum noktadan uzakta bulunmaktadır. Test edilen bağımsız değişken seviyelerinin yanıtları optimum noktaya yaklaşıncaya kadar seviye değerlerinde düzenlemeler yapılmaya devam edilmelidir. Bu işlem bölge tarama olarak adlandırılmaktadır (Sabuncu, 2014).

Yanıtlar optimum noktaya yaklaştıktan sonra üçüncü aşama başlamaktadır. Araştırmacı bu noktada, optimum nokta çevresinde doğru ve hassas bir şekilde yanıt fonksiyonunu tahmin etmektedir. Gerçek cevap fonksiyonu, optimum nokta çevresinde önemli değişiklikler göstermektedir. Genellikle ikinci dereceden modeller bu eğriliğin tahmin edilmesinde kullanılır. Bu modelde eğriliğin tahmin edilmesinde bir önceki aşamada uygulanan deneysel tasarıma ek olarak deneysel noktaların eklenmesi gerekmektedir. Uygun bir model elde edildiğinde, bu model optimum noktaların araştırılması amacıyla kullanılmaktadır (Daneshvar ve ark., 2015).

Cevap yüzey metodunda; temel olarak deneylerin dizayn edilmesi, modelin geliştirilmesi, optimizasyon aşamaları ve varyans analizi (ANOVA) yer almaktadır. Cevap yüzey metodunda parametrelerin cevap değişkeni üzerinde ne derece etkili olduğu regresyon analizi ile belirlenmektedir. Regresyon analizinde, prosesin cevabını etkileyecek

parametreler için istenen özellikte cevabı sağlayacak optimum bölgeyi ve koşulları öngörebilmek adına modelleme yapılmakta ve bir cevap yüzey modeli oluşturulmaktadır. Elde edilen deneysel tasarımın regresyon analiz sonuçlarının elde edilen model ile uygun olup olmadığının test edilmesi açısından varyans analizi yöntemlerinden ANOVA hipotez testi uygulanır. Elde edilen model denklemlerinin uygunluğu istatistiksel yöntemlerle analiz edildikten sonra incelenen her bir parametrenin diğer parametreler ile arasındaki ilişkileri ve bu parametrelerin cevap yüzeyine etkilerini gösteren 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturulmakta ve bu gibi etkileşimler grafikler ile gösterilmektedir. Cevap yüzey metodunda en çok merkezi kompozit tasarımı (MKT) ve Box-Behnken deneysel tasarım tercih edilmektedir (Eren, 2004).

1.8.4.3.1. Box-Behnken Tasarımı

Kimya, biyoteknoloji, gıda ve çevre teknolojileri, eczacılık ve imalat gibi kullanılacak hammaddelerin değerli olduğu ve zaman yönetiminin önemli olduğu alanlarda yapılan çalışmalarda daha çok tercih edilen bu yöntem Box ve Behnken tarafından 1960 yılında geliştirilmiştir. Bu tasarım diğer tasarım yöntemlerine göre daha az sayıda deney içermesi, verimli ve uygulanabilir olmasından dolayı oldukça avantajlıdır. Box-Behnken tasarımında her bir parametrenin 3 seviyesi bulunmaktadır. Tüm etkenler için alt ve üst sınırlar aynı anda hiçbir zaman kapsamadığı için uç değerlerden alınacak tahmin edilenin dışındaki sonuçların sistemi kötü yönde etkilemesi engellenmiş olur. Box-Behnken tasarımı; yüksek dereceden modelleri çözmeye, modelin eksikliğinin analizine, ardışık tasarımların kurulumuna ve bloklama ilkesine rahatça izin verdiği için tercih edilen bir tasarımdır (Elçin, 2017).

Box-Behnken deneysel tasarımı için toplam deney sayısı Eşitlik (1.1) ile hesaplanmaktadır.

$$N=2k(k-1)+n_0 \text{ Burada;} \quad (1.1)$$

k : parametre sayısını,

n_0 : merkez noktada yapılan tekrar deneylerinin sayısını ($n_0 \geq 1$) ifade etmektedir (Dutta, 2013).

1.8.4.3.2. Merkezi Kompozit Tasarımı

Merkezi kompozit tasarımı (MKT); birkaç yıldız nokta ve genişletilmiş merkez noktaları içeren, grafik meydana getirmeyi sağlayan ve her bir faktörün beş seviyesini kullanan deneysel tasarım metodudur. MKT deney stratejisinde $-\alpha$, -1, 0, 1 ve α olarak kodlanan; $-\alpha$ ve α minimum ve maksimum noktaları, -1 ve 1 düşük ve yüksek seviyeyi, 0 ise orta seviyeyi ifade etmektedir. Bu tasarımın başlıca avantajı, küp noktalar olan ana tasarım noktalarının dışında da deneysel tasarıma imkân sağlamasıdır. Döndürülebilirlik ve ortogonalite gibi önemli istatistiksel özelliklere sahip MKT, bir araştırmada matematiksel olarak doğrusal modellerin yetersiz kaldığı durumlarda ve ikinci dereceden model denklemlerinin açıklamasında kullanılmaktadır. (Turan ve Altundoğan, 2011).

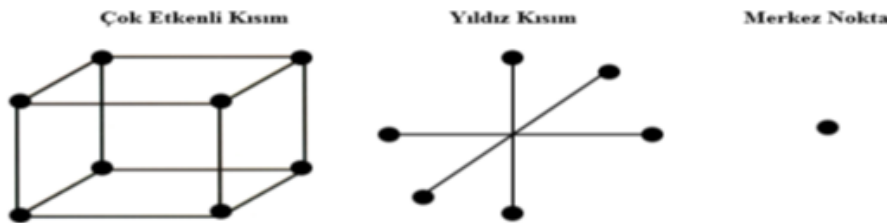
Merkezi kompozit tasarım ile faktörlerin doğrusal, parabolik etkilerinin yanı sıra bu faktörler arasındaki etkileşim ve karesel ilişkinin tespiti yapılabilir. Ayrıca; optimum koşulların tespiti ve deneysel bir hatanın olup olmadığı da kontrol edilebilmektedir (Subaşı, 2010). Bu tasarım metodunun düzeyleri genellikle -1 ve +1 şeklinde kodlanan 2^k faktöriyel bölümden, n_0 sayıda ve düzeyi 0 olan merkez noktadan ve merkez noktadan α kadar uzaklıkta $2k$ sayıda eksen noktasından oluşur. Oluşturulan tasarımda toplam deney sayısı Eşitlik (1.2) ile hesaplanmaktadır.

$$N=2^k + 2k + n_0 \text{ Eşitlikte;} \quad (1.2)$$

k : parametre sayısını,

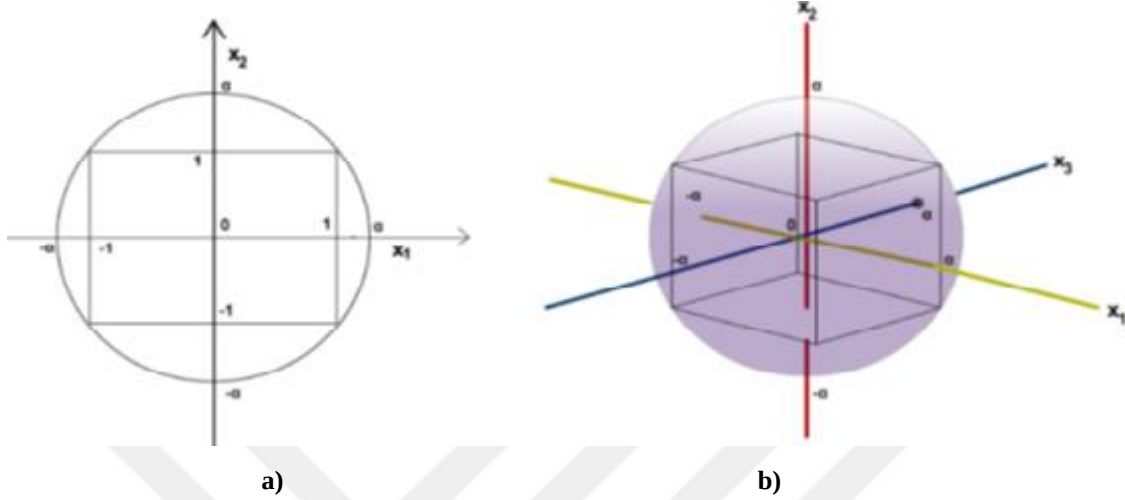
n_0 : merkez noktada yapılan tekrar deneylerinin sayısını ($n_0 \geq 1$) ifade etmektedir (Subaşı, 2010).

Merkezi kompozit tasarım kısımları Şekil 1.4'te verilmiştir.



Şekil 1.4. Merkezi kompozit tasarım kısımları (Aygün, 2012).

Aşağıda Şekil 1.5 (a)'da iki değişkenli merkezi kompozit tasarımının ve Şekil 1.5. (b)'de üç değişkenli merkezi kompozit tasarımının analitik düzlemde gösterimi verilmiştir.



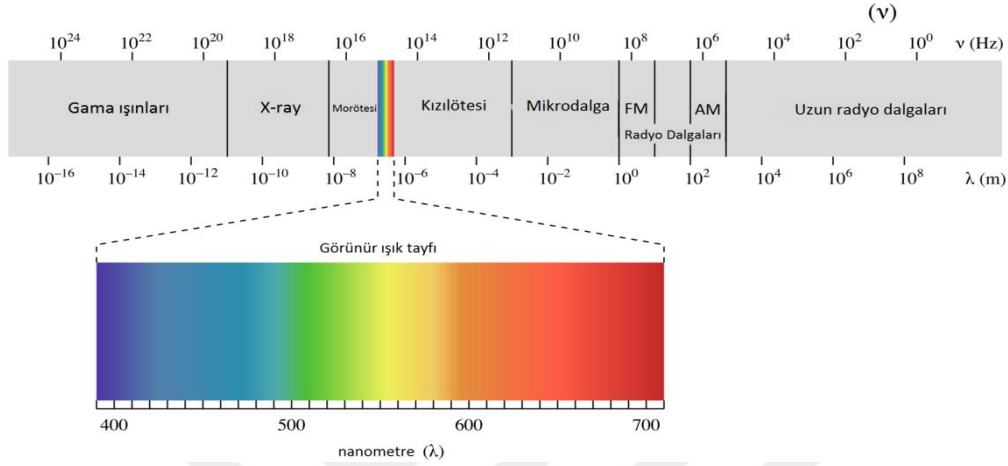
Şekil 1.5. (a) İki değişkenli merkezi kompozit tasarımının analitik düzlemde gösterimi, **(b)** Üç değişkenli merkezi kompozit tasarımının analitik düzlemde gösterimi (Oba, 2012).

1.9. Ultraviyole-Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Elektromanyetik ışımının atom veya moleküller ile etkileşimini konu alan bilim dalına spektroskopi denir. Işımanın atom veya moleküller tarafından soğurulması olayına absorpsiyon (soğurma) ve yayınması olayına ise emisyon spektroskopisi adı verilmektedir. Elektromanyetik ışımının organik moleküller tarafından adsorbe edilmesi; moleküldeki atomların dağılımına, moleküllerin büyüklüğüne ve şekline bağlı olduğundan spektroskopik yöntemler organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, yapılarının aydınlatılması, kimyasal özelliklerinin tespitinin yanısıra saflığın kontrolü gibi geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır (Erdik, 2008).

Elektromanyetik spektrumda, X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunan, 10-400 nm dalga boyunda ışığı absorbe edebilen ışımaya ultraviyole ışması denir. 10-200 nm bölgesine uzak mor ötesi, 200-400 nm bölgesine mor ötesi (veya yakın mor ötesi), 400-800 nm bölgesine ise görünür bölge denir. Uzak mor ötesi (vakum bölgesi) ışımının kullanıldığı spektroskopik analizlerde materyal içindeki su, oksijen, azot ve karbondioksitten dolayı havada soğurma yaptığından ışımayı vakumda yapmak gerekir. Diğer taraftan 200-300 nm'de (kuvars bölgede) camda soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvars hücreler kullanılmalıdır. Bütün organik bileşikler mor ötesi ışmasını

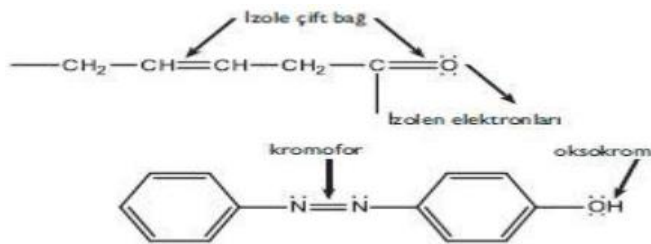
soğururlar. Ayrıca elektronik spektroskopi, özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi vermektedir (URL-1, 2019). Ultraviyole-görünür bölge (UV-GB) spektrumu Şekil 1.6’da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. UV-GB spektrumu (URL-2, 2019).

1.9.1. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisinde Oluşan Absorpsiyon Çeşitleri

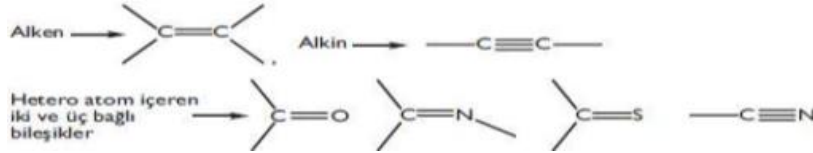
Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisinde farklı dalga boyu aralıklarında doymuş ve/veya doymamış bileşiklerin yapılarındaki elektronlar sayesinde çeşitli adsorpsiyon tipleri görülmektedir. UV-GB’de oluşan absorpsiyon çeşitlerini açıklayacak olursak kromofor, izole sistem ve oksokrom (Şekil 1.7) kavramlarını bilmemiz gerekmektedir. Absorpsiyon yapan elektronları bulunan atom gruplarına kromofor, kromofor absorpsiyonun dalga boyunu veya şiddetini değiştiren sübstitüentlere ise oksokrom adı verilmektedir. İki çift bağ arasında en az iki tek bağ var ise böyle sistemlere izole sistemler denir. Kromoforun çevresinde başka kromofor bulunmuyorsa izole kromofor adı verilmektedir (Ersöz, 2010).



Şekil 1.7. İzole çift bağ, kromofor ve oksokrom grupları (Ersöz, 2010).

1.9.1.1. $\pi \rightarrow \pi^*$ Absorpsiyonu

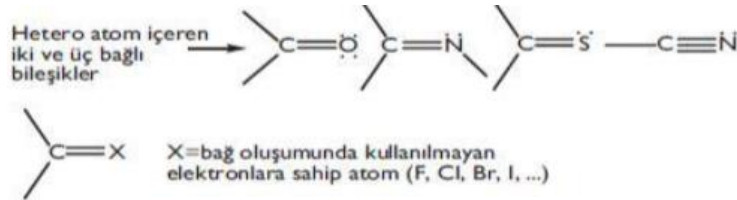
200-700 nm dalga boyu aralığında, doymamış bileşiklerin yapısında yer alan π bağlarındaki elektronlar ile gerçekleşen absorpsiyondur (Ersöz, 2010). Şekil 1.8’de bu adsorpsiyonu yapan gruplar gösterilmiştir.



Şekil 1.8. $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar (Ersöz, 2010).

1.9.1.2. $n \rightarrow \pi^*$ Absorpsiyonu

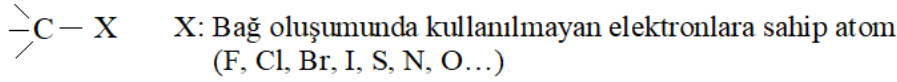
Ultraviyole-görünür bölge dalga boyu aralığı olan 200-700 nm dalga boyunda, doymamış bileşiklerin bağ oluşumunda kullanılmayan elektronlara sahip heteroatomlu yapılarında yer alan n elektronları ile gerçekleşen absorpsiyon türüdür (Ersöz, 2010). Şekil 1.9’da bu adsorpsiyonu yapan gruplar gösterilmiştir.



Şekil 1.9. $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar (Ersöz, 2010).

1.9.1.3. $n \rightarrow \sigma^*$ Absorpsiyonu

Uzak UV ve UV-GB’ye karşılık gelen 150-250 nm dalga boyu aralığında, doymuş bileşiklerin bağ oluşumunda kullanılmayan elektronlara sahip heteroatomlu yapılarda yer alan n elektronları ile gerçekleşen absorpsiyon türüdür (Erdik, 2008). Şekil 1.10’da bu adsorpsiyonu yapan gruplar gösterilmiştir.



Şekil 1.10. $n \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar (Ersöz, 2010).

1.9.1.4. $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$ Absorpsiyonu

180 nm dalga boyunun altında uzak ultraviyole bölgesinde, doymuş bileşikler olan alkanlarda C-H ve C-C arasındaki σ^* bağlarındaki elektronlar ile gerçekleşen absorpsiyondur. Bu absorpsiyon türü UV-GB’de absorpsiyon vermemektedir (Erdik, 2008).

1.9.1.5. $\pi \rightarrow \sigma^*$ ve $\sigma \rightarrow \pi^*$ Absorpsiyonları

Yapısında doymuş ve doymamış bağ barındıran bileşiklerin elektronlarının 130-180 nm dalga boyu aralığında, uzak ultraviyole bölgesinde, gerçekleştikleri absorpsiyondur. Bu absorpsiyon türü UV-GB’de gerçekleşmemektedir (Ersöz, 2010).

1.9.2. Absorpsiyonu Değiştiren Etmenler

Absorpsiyonu, molekül içi ve molekül dışı etkiler değiştirmektedir. Molekül içi etkiler; molekülün kimyasal yapısından kaynaklanan konformasyon, toplanabilirlik kuralı, geometrik izomerizm, sterik engellilik, rezonans etkisi ve indüktif etki ve konjugasyon etkileridir. Genellikle spektrumun absorpsiyonunun ve şiddetinin değişmesine neden olur. Molekül dışı etkiler ise spektrumun alındığı koşullara bağlı olarak spektrumun absorbansını ve şiddetini değiştirmektedir. Sıcaklık ve çözücü bu etkiler arasındadır (Ersöz, 2010).

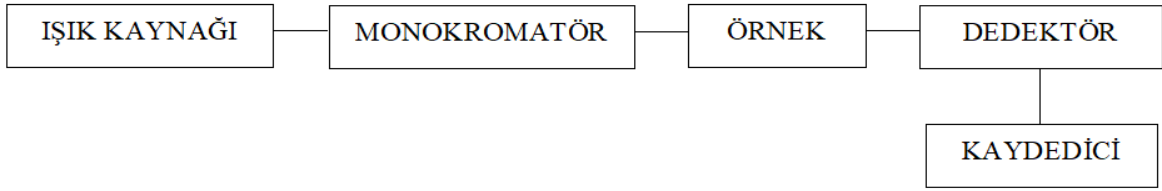
1.9.3. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometre Cihazı

1.9.3.1. Tek Işık Yollu Spektrofotometreler

Tek ışık yollu spektrofotometrelerde; ışık kaynağından gelen ışık bir mercekle yardımıyla monokromatöre gönderilir ve istenilen dalga boyu eçildikten sonra bu

monokromatik ışık bir aralıktan geçirilerek örnek ile etkileştirilir. Örnek üzerin düşürülen ışığın örnek tarafından absorplanan miktarı uygun bir dedektörle ölçülür. Dedektöre gelen sinyaller elektronik olarak çoğaltılır. Aynı ışık yoluna bütün bu bileşenlerin yerleştirilmesiyle meydana gelen spektrofotometreler tek ışık yollu spektrofotometreler olarak adlandırılır (Kocabaş, 2015).

Şekil 1.11’de tek ışık yollu spektrofotometre cihazına ait bileşenler verilmiştir.

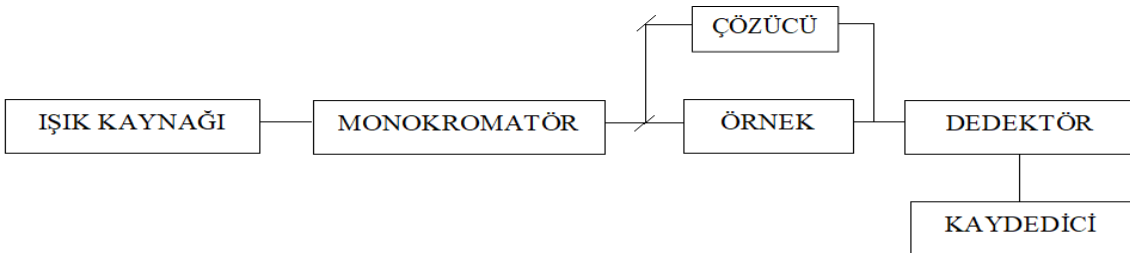


Şekil 1.11. Tek ışık yollu spektrofotometre (URL-3, 2019).

1.9.3.2. Çift Işık Yollu Spektrofotometreler

Günümüzde kullanılan modern spektrofotometre cihazlarında, monokromatörden gelen monokromatik ışık eşit şiddetli iki demete bölünerek birinin örneğe, diğerinin ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesi ile çözünün yaptığı absorbans otomatik olarak elimine edilir. Örnekteğin geçirgenliği çözücünün geçirgenliği ile sürekli karşılaştırılarak olası çözücü absorbans hataları ortadan kaldırılmış olur. Bu tür cihazlar çift ışık yollu spektrofotometreler olarak adlandırılır ve ikiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve elde edilen sinyallerin oranı ölçülür. Bu cihazlarda en önemli parametre, kullanılan her iki dedektörün uyumlu olması ve eşit şiddetteki ışığa karşı aynı sinyali oluşturmasıdır (Kocabaş, 2015).

Çift ışık yollu spektrofotometre cihazının bileşenleri Şekil 1.12’de verilmiştir.



Şekil 1.12. Çift ışık yollu spektrofotometreler (URL-3, 2019).

1.9.4. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometre Cihazının Bileşenleri

Işık Kaynağı: Ultraviyole görünür bölgede, 185-390 nm aralığında tarama yapan döteryum (D₂) lambası ve 350-800 nm dalga boyu aralığında tarama yapan tungsten (wolfram (W)) lambası olmak üzere iki tür ışık kaynağı kullanılır. Bunlar dışında ksenon (Xe) ve hidrojen (H₂) lambaları da kullanılmaktadır. (Erdik, 2008).

Monokromatör: Birden fazla dalga boyuna sahip ve ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan, tek dalga boyundaki monokromatik ışık elde etmek için kullanılan düzendir. UV-GB'de prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılmaktadır (Ersöz, 2010).

Dedektör: Işık kaynağından gelen ışığın şiddetini ölçen düzendir. UV görünür bölgede fotoçoğaltıcı tüpler, fotoelektrik tüp veya fotovoltajik veya fotoiletken dedektörler, sıklıkla kullanılmaktadır (Erdik, 2008).

1.9.5. Lambert-Beer Yasası

I₀ şiddetindeki bir monokromatik ışık demeti, b cm kalınlığa sahip bir tüpte bulunan çözeltide içinden geçerken herhangi bir molekül tarafından absorplandığında tüpü terk ederken ışık şiddeti azalır ve I şiddetinde ortamı terk eder. Çözeltide asılı olan taneciklerin, çözelti kabının çeperlerinden dolayı meydana gelen yansımalar veya saçılmalar ışımının şiddetindeki bu azalmanın başlıca sebeplerindendir. Sadece çözeltideki moleküllerin o dalga boyundaki ışımayı absorplanması sonucu ışık şiddetindeki azalmayı ifade eden Lambert-Beer eşitliği (Eşitlik (1.3)) olarak tanımlanmıştır. Lambert-Beer eşitliği, örnek kabına I₀ şiddetiyle giren ve ortamı I şiddetinde terk eden ışık şiddetlerinin farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı yani derişim ile doğru orantılı olduğu temeline dayanır (Gündüz, 2007).

$$\log I_0/I = \epsilon bc = A \quad (1.3)$$

Analitik uygulamalarda A ile c arasındaki basit doğrusal ilişkiden faydalanılmaktadır. Eşitlikte c, b ve ϵ sembolleri sırasıyla derişim (mol L⁻¹), örnek kabının kalınlığı (cm), molar absorpsiyon katsayısı veya molar absorptiviteyi (L (mol cm)⁻¹) temsil etmektedir. Absorbans, optik yoğunluk veya sönüm ise A ile gösterilmektedir.

Derişimin $g L^{-1}$ olarak kullanıldığında A ile c arasındaki eşitlikte katsayı a ile gösterilir ve birimi $L (g cm^{-1})$ olarak verilir. a, absorpsiyon katsayısı (sönüm veya absorptivite) olarak adlandırılmaktadır (Gündüz, 2007).

$$A = a b c \quad (1.4)$$

Geçirgenlik T ile simgelenir ve örnek kabını terk eden ışığın şiddetinin kaba giren ışığın şiddetine oranıyla hesaplanır. Eşitlik (1.5) ile T kolayca hesaplanabilmektedir.

$$I/I_0 = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (1.5)$$

A ile T arasındaki basit ilişki Eşitlik (1.6)'da verilmiştir.

$$A = -\log T = 2 - \log \%T \quad (1.6)$$

şeklindedir ve yüzde geçirgenlik (%T) adını alır.

Beer yasasının formülle gösterimi ise;

$$\log(P_0/P) = \epsilon bc = A \quad (1.7)$$

şeklindedir (Gündüz, 2007).

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Metilen mavisi (MM, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ ($x=2-3$), CAS No: 7220-79-3)
- Eriokrom siyahı T (EST, $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$, CAS No: 1787-61-7)
- Hidroklorik asit (HCl, CAS No: 7647-01-0)
- Sodyum hidroksit (NaOH, CAS No: 1310-73-2)

Çalışmada kullanılan kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2. Kullanılan Cihazlar

- **Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (Shimadzu UV-1800, Japonya):** Boyar maddelerin absorpsiyonlarının ölçümünde kullanıldı.



Resim 2.1. UV-GB spektrofotometresi (Orijinal).

- **Sıcaklık kontrollü su banyosu (Daihan Scientific, Güney Kore):** Deneysel tasarımda belirlenen süre ve sıcaklık değerlerinde, sabit çalkalama hızında (200 rpm'de) örneğin tutulması için kullanıldı.



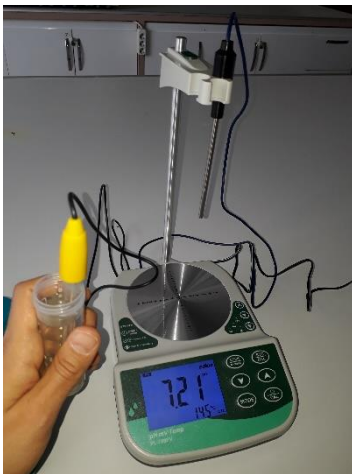
Resim 2.2. Sıcaklık kontrollü su banyosu (Orijinal).

- **Vorteks (Dragon Lab, Çin):** Çözeltilerin karıştırılması amacıyla kullanıldı.



Resim 2.3. Vorteks (Orijinal).

- **pH metre (Bench-top PL-700PV, Tayvan):** Hazırlanan çözeltilerin pH'ını ölçmek amacıyla kullanıldı.



Resim 2.4. pH metre (Orijinal).

- **Hassas terazi (Radwag AS220/R/2, Polonya):** Adsorbanların ve boyar maddelerin tartımında kullanıldı.



Resim 2.5. Hassas terazi (Orijinal).

2.3. Kullanılan Adsorban Maddeler

Bu çalışmada; düşük maliyetli, kolay temin edilebilen, ekonomik ve çevre dostu gıda atıkları olan muz kabuğu, çay atığı ve kestane kabuğu (Resim 2.6) adsorban madde olarak kullanıldı. Kullanılmadan önce gıda atıkları önce musluk suyu sonra saf su ile yıkandıktan sonra etüvde 60 ± 1 sıcaklıkta sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Kurutulmuş örnekler parçalayıcı ile öğütüldü. Öğütülen örnekler 120 mesh'lik elekten geçirildi. -120 mesh tane boyutundaki örnekler analize kadar saklama kaplarında, oda sıcaklığında saklandı.



Muz kabuğu



Çay atığı



Kestane kabuğu

Resim 2.6. Kullanılan adsorbanlar (Orijinal).

2.4. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

1 M, 0.5 M ve 0.1 M'lik HCl çözeltileri %37'lik derişik HCl'den hazırlandı ve pH ayarlamalarında kullanıldı.

1 M, 0.5 M ve 0.1 M'lik NaOH çözeltileri katı NaOH'ın ultra saf suda çözülmesi ile hazırlandı ve pH ayarlamalarında kullanıldı.

Katı haldeki metilen mavisi ve eriokrom siyahı T'den 250 mg alınıp ultra saf su ile 500 mL'ye tamamlanarak 500 mg L⁻¹'lik ana stok hazırlandı. MM için 1-5-10-18 mg L⁻¹ ve EST için 5-10-25-50-75-100 mg L⁻¹ derişimlerinde standart çözeltiler ana stok çözeltilerinin ultra saf su ile seyreltilmesiyle hazırlandı. 530 nm dalgaboyunda EST ve 660 nm dalgaboyunda MM'nin standart çözeltilerinin UV-GB spektrofotometresi ile absorbans değerleri ölçüldü ve kalibrasyon doğruları oluşturuldu.

2.5. Deneysel Çalışmaların Planlanması

Sulu çözeltilerden EST ve MM boyar maddelerinin gıda atıkları olan muz kabuğu, çay atığı ve kestane kabuğu kullanılarak giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışmalarında deneylerinin planlaması ve optimizasyonu CYM'ye dayalı beş seviyeli ve beş faktörlü MKT yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirildi.

Bağımsız değişkenlerin değer aralıkları ($-a$ ve $+a$ değerleri) ön denemeler yapılarak belirlendi. Ön denemeler için MM ve EST stok boyar madde çözeltileri seyreltilerek 20 mL'lik 100 mg L⁻¹ derişiminde çözeltiler hazırlandı. MM çözeltisinin pH'sı doğal pH'sı olan $pH \cong 7$ 'ye ayarlandı ve içerisine 20 mg adsorban eklenip 200 rpm hızla 20 dk karıştırıldı. Adsorban çözeltiden ayrıldıktan sonra UV-GB spektrofotometresi ile 660 nm dalga boyunda analizleri yapıldı. MM için elde edilen sonuçlar Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Metilen mavisi boyar maddesi için adsorpsiyon çalışması

Adsorban	Adsorban miktarı (mg)	pH	Çözelti miktarı (mL)	Temas süresi (dk)	Karıştırma hızı (rpm)	Dalga boyu (nm)	Absorbans değeri
Çay Atığı	20	7	20	20	200	660	0.233
Kestane Kabuğu	20	7	20	20	200	660	0.292
Muz Kabuğu	20	7	20	20	200	660	0.941

EST için ise doğal pH'sı olan $pH \cong 5$ 'te adsorpsiyon çalışması gerçekleştirildi. 20 mL hacmindeki boyar madde çözeltilerine 40 mg adsorban ilave edilerek 200 rpm'de 25 dk karıştırıldı. Adsorban çözeltiden ayrıldıktan sonra UV-GB spektrofotometresinde 530 nm dalga boyunda analiz edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Eriokrom siyahı T boyar maddesi için adsorpsiyon çalışması

Adsorban	Adsorban miktarı (mg)	pH	Çözelti miktarı (mL)	Temas süresi (dk)	Karıştırma hızı (rpm)	Dalga boyu (nm)	Absorbans değeri
Çay Atığı	40	5	20	25	200	530	0.836
Kestane Kabuğu	40	5	20	25	200	530	1.135
Muz Kabuğu	40	5	20	25	200	530	0.752

Proses parametreleri (bağımsız değişkenler) ve bunların düşük, orta, yüksek seviyeleri (kodlanmış seviyeleri) Tablo 2.3'te verilmiştir. Deneysel tasarımda merkez noktanın belirlenmesi amacıyla 8 tekrar deneyi seçildi. Belirlenen seviyelerin dışındaki noktalarda parametrelerin giderim üzerine etkisini görebilmek için de yıldız noktalar olan $-\alpha$ ve $+\alpha$ değerleri sisteme eklendi.

Bu parametreler;

- pH (X_1)
- Temas süresi (dk) (X_2)
- Adsorban miktarı (mg) (X_3)
- Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) (X_4)
- Başlangıç derişimi (mg L^{-1}) (X_5)

Tasarımda, beş faktör ve bunların beş farklı seviyesi ile sekiz merkez deneyden oluşan MKT yöntemi için 50 farklı deney seti rassallık ilkesi esas alınarak Design Expert 10.0.5 programı kullanılarak oluşturuldu. Tablo 2.4'te deneysel tasarım bileşenleri ve oranları verilmiştir.

Tablo 2.3. Tasarım faktörleri ve seviyeleri

Bağımsız değişkenler	Seviyeler				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
X_1 (pH)	3	5	7	9	11
X_2 (Temas süresi (dk))	15	20	25	30	35
X_3 (Adsorban miktarı (mg))	3	6	9	12	15
X_4 (Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$))	20	25	30	35	40
X_5 (Başlangıç derişimi (mg L^{-1}))	100	150	200	250	300

Tablo 2.4'teki deneysel sıraya göre boyar maddelerin her birinden hazırlanan 500 mg L^{-1} 'lik ana stoktan ultra saf su ile seyreltilip hazırlanan standart çözeltilerden falkon tüplere 20 mL'lik farklı konsantrasyonlarda EST ve MM boyar madde çözeltileri konuldu ve belirli pH değerlerine farklı konsantrasyonlarda NaOH veya HCl kullanılarak ayarlandı. Daha sonra Tablo 2.4'teki plan matrisine göre farklı adsorban madde miktarları tartılarak çözeltilere eklendi ve 2 dk boyunca vortekslendi. Ardından çözelti sıcaklık kontrollü su banyosunda tablodaki sıcaklıklarda ve sürelerde 200 rpm hızla çalkalandı. Adsorban maddeler çözeltilerden ayrıldıktan sonra çözeltilerin absorbansları (EST için 530 nm'de, MM için 660 nm'de) UV-GB spektrometresi ile ölçüldü.

Tablo 2.4. Optimizasyonda kullanılan deneysel tasarım bileşenleri ve oranları

Deney Sıra No	X₁	X₂	X₃	X₄	X₅
1	5	20	12	35	250
2	7	25	9	20	200
3	9	20	12	35	150
4	5	20	6	25	150
5	7	25	9	40	200
6	5	30	12	25	150
7	5	20	6	35	250
8	5	30	6	25	150
9	5	30	6	25	250
10	7	25	9	30	200
11	7	25	9	30	200
12	7	25	9	30	100
13	3	25	9	30	200
14	11	25	9	30	200
15	9	20	12	25	150
16	5	20	6	35	150
17	7	25	9	30	200
18	9	30	12	25	150
19	9	20	12	35	250
20	5	30	12	25	250
21	9	30	12	25	250
22	9	30	12	35	250
23	5	20	12	35	150
24	5	20	6	25	250
25	5	30	6	35	150
26	5	30	6	35	250
27	7	25	9	30	200
28	5	30	12	35	150
29	7	15	9	30	200
30	5	30	12	35	250
31	7	25	9	30	200
32	5	20	12	25	250
33	7	25	9	30	300
34	7	25	9	30	200
35	7	25	9	30	200
36	9	20	6	25	250
37	7	25	15	30	200
38	9	20	6	35	250
39	9	30	6	25	150
40	5	20	12	25	150
41	9	20	12	25	250
42	9	30	6	25	250
43	9	20	6	35	150
44	7	25	9	30	200
45	9	30	6	35	250
46	9	30	6	35	150
47	7	25	3	30	200
48	7	35	9	30	200
49	9	20	6	25	150
50	9	30	12	35	150

2.6. Deneysel Hesaplamalar

Boyar madde çözeltilerinin UV-GB spektrometresi ile ölçülen absorbans değeri "y", hazırlanan çözeltilerin başlangıç derişimi " C_{A_0} " olmak üzere boyar madde kalibrasyon grafiklerinde elde edilen $y=ax+b$ denkleminde y değeri yerine konularak x (derişim değeri) hesaplandı.

Bulunan x değeri Eşitlik (2.1)'deki boyar madde giderim denkleminde yerine konularak % giderim değerleri hesaplandı.

$$\% \text{ Giderim} = (C_{A_0} - x) / C_{A_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Adsorpsiyon çalışmalarında giderilen boyar madde miktarları Eşitlik (2.2)'de verilen denklemle hesaplandı.

$$q_e = (C_0 - C_d) V / m \quad (2.2)$$

Formüldeki;

q_e : Adsorbanın birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg g^{-1})

C_0 : Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg L^{-1})

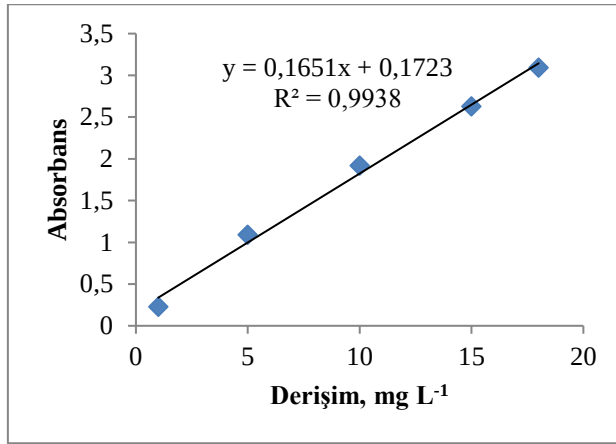
C_d : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg L^{-1})

V: Kullanılan çözelti hacmi (L)

m: Kullanılan adsorban miktarını (g) ifade etmektedir (Hameed ve ark., 2007).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

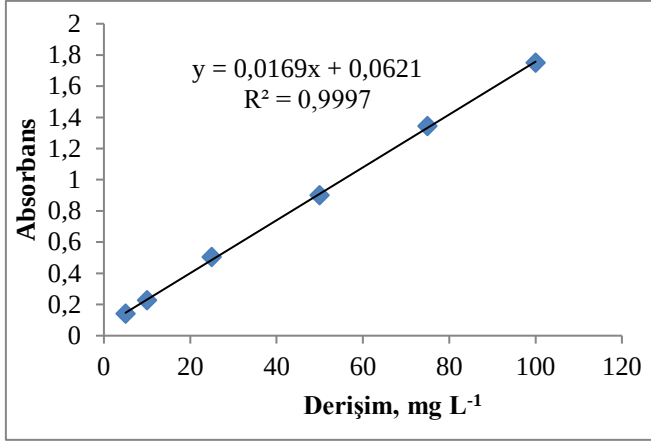
Metilen mavisi boyar maddesi için, 500 mg L⁻¹ stok çözeltisinden 50 ppm ara stok hazırlanıp bu çözeltiden 1-5-10-18 mg L⁻¹ arasında standart çözeltiler ultra saf su ile seyreltilerek hazırlandı. Bu standart çözeltilerin 660 nm'deki absorbans değerleri UV-GB spektrofotometresiyle ölçülerek kalibrasyon doğrusu oluşturuldu. Şekil 3.1'de absorbansın boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Metilen mavisi boyar maddesine ait kalibrasyon doğrusu

Eriokrom siyahı T boyar maddesi için; 500 mg L⁻¹'lik stok çözeltisinden 5-10-25-50-75-100 mg L⁻¹'lik standart çözeltiler ultra saf su ile seyreltilerek hazırlandı. Bu standart çözeltilerin 530 nm'deki absorbans değerleri UV-GB spektrofotometresi ile ölçülerek kalibrasyon doğrusu oluşturuldu. Şekil 3.2'de absorbansın boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi gösterilmiştir.

Deney sonuçları için Design Expert 10.0.5 yazılımı kullanıldı ve elde edilen veriler ANOVA tablosundaki F-değeri, p-değeri ve R² değerleri dikkate alınarak değerlendirildi. Adsorpsiyona etki eden bağımsız değişkenlerin ayrı ayrı ve birbiriyle etkileşimli olarak ilişkileri de yine ANOVA tablosu kullanılarak değerlendirildi. İncelenen değişkenlerin, adsorplanan boyar madde miktarına olan etkileri ve birbirlerine olan etkileri incelendi. ANOVA tablosu incelendiğinde; pH, sıcaklık, adsorban miktarı, temas süresi ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun isttayski olarak önemli parametreler olduğu tespit edildi.



Şekil 3.2. Eriokrom siyahı T boyar maddesine ait kalibrasyon doğrusu

Varyans analizinde, F değerinin uygunluğu kontrol edilerek elde edilen lineer eşitliğin istatistiksel anlamı kuadratik modelin varyans analizi ile yorumlandı. F değeri sistem için uygunsa, regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilir. Bir model veya parametre için elde edilen F değeri ne kadar büyük ise o modelin veya parametrenin hem güvenilirliği hem de sisteme olan etkisi o kadar yüksektir. Modelin güvenilirliğini ve doğruluğunu belirlemede F değerinin yanı sıra 'Prob>F' (<0.0001) olarak ifade edilen T-testi için gözlenen önem değeri olan p-değeri (olasılık değeri) de etkilidir. p-değerinin sıfıra yakın olması gerekmektedir ve 0.05'ten büyük olan değerler model için uygun olmayan değerler olarak tanımlanmaktadır (Arunachalam ve Annadurai, 2011).

Bunlarla birlikte, test edilmesi gereken bir diğer parametre regresyon katsayısıdır (R^2). R^2 model değişkenlerinin cevap yüzeyindeki değişkenliğinin azalmasını bir ölçüsüdür. R^2 değeri 0 ile 1 değerleri arasındadır. Modele bir değişken eklenmesi (bu değişken istatistiksel olarak önemsiz de olsa) R^2 'yi her zaman arttıracaktır. Dolayısıyla yüksek R^2 değerleri bazen doğru sonucu vermeyebilir. Bu nedenle, R^2 değerinin yanı sıra R^2 yerine düzenlenmiş Adj- R^2 değerinin kullanılması da önerilmektedir (Liu ve ark., 2010).

Elde edilen model denklemlerin uygunluğunun istatistiksel yöntemlerle analiz edilmesinden sonra; incelenen her bir parametrenin, diğer parametreler ile arasındaki ilişkileri ve bu parametrelerin cevap yüzeyine etkilerini gösteren üç boyutlu ve iki boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturuldu ve bu etkileşimler grafikler ile gösterilerek yorumlandı.

Eriokrom siyahı T boyar maddesinin biyogideriminde kullanılan adsorbanların potansiyelleri ve biyogiderimde etkili olan parametrelerin değer aralıkları MKT

kullanılarak tasarlandı ve bu parametrelerin değer aralıkları Tablo 3.1’de sunuldu. Bu parametreler ve aralıkları EST boyar maddesi gideriminde kullanılan çay atığı, kestane kabuğu ve muz kabuğu için ayrı ayrı incelendi.

Tablo 3.1. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin gideriminde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız değişkenler	Seviyeler			Yıldız noktalar $\alpha=2$	
	Düşük nokta (-1)	Merkez nokta (0)	Yüksek nokta (+1)	- α	+ α
pH	5	7	9	3	11
Temas süresi (dk)	20	25	30	15	35
Adsorban miktarı (mg)	6	9	12	3	15
Sıcaklık (°C)	25	30	35	20	40
Başlangıç derişimi (mg L ⁻¹)	150	200	250	100	300

Tablo 3.2’de pH, temas süresi, adsorban madde miktarı, sıcaklık ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu sırasıyla X₁, X₂, X₃, X₄ ve X₅ şeklinde kodlandı ve parametrelerin değer aralıkları aşağıda sunuldu. MKT kullanılarak çay atığının absorpladığı EST miktarları Tablo 3.2’de verildi.

Tablo 3.2. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin gideriminde kullanılan çay atığı için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları

Deney Sıra No	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	EST/ Çay atığı (mg g ⁻¹)
1	5	20	12	35	250	93.1
2	7	25	9	20	200	167.1
3	9	20	12	35	150	52.3
4	5	20	6	25	150	215.0
5	7	25	9	40	200	102.9
6	5	30	12	25	150	129.7
7	5	20	6	35	250	213.7
8	5	30	6	25	150	214.9
9	5	30	6	25	250	284.3
10	7	25	9	30	200	122.7
11	7	25	9	30	200	93.8
12	7	25	9	30	100	75.6
13	3	25	9	30	200	261.4
14	11	25	9	30	200	125.9
15	9	20	12	25	150	79.7
16	5	20	6	35	150	156.4
17	7	25	9	30	200	91.5
18	9	30	12	25	150	82.9
19	9	20	12	35	250	71.2
20	5	30	12	25	250	100.6
21	9	30	12	25	250	60.8
22	9	30	12	35	250	125.5
23	5	20	12	35	150	89.2
24	5	20	6	25	250	235.0
25	5	30	6	35	150	145.1
26	5	30	6	35	250	253.6
27	7	25	9	30	200	93.8
28	5	30	12	35	150	106.3
29	7	15	9	30	200	89.5
30	5	30	12	35	250	122.0
31	7	25	9	30	200	122.2
32	5	20	12	25	250	130.1
33	7	25	9	30	300	160.0
34	7	25	9	30	200	141.4
35	7	25	9	30	200	107.8
36	9	20	6	25	250	138.9
37	7	25	15	30	200	84.3
38	9	20	6	35	250	186.9
39	9	30	6	25	150	118.3
40	5	20	12	25	150	115.6
41	9	20	12	25	250	56.5
42	9	30	6	25	250	150.9
43	9	20	6	35	150	76.2
44	7	25	9	30	200	94.1
45	9	30	6	35	250	188.9
46	9	30	6	35	150	106.2
47	7	25	3	30	200	277.4
48	7	35	9	30	200	138.6
49	9	20	6	25	150	153.3
50	9	30	12	35	150	59.6

Deney sonuçlarına göre elde edilen modelin varyans analiz sonuçları Tablo 3.3'te verilmiştir. Varyans analizi, parametrelerin hem tekli hem de ikili etkileşimlerini sunduğundan modelimizin önemi ve geçerliliği hakkında bilgi sağlamaktadır.

Tablo 3.3. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F- değeri	p-değeri p>F	Anlamlılık
Model	1.605E+005	20	8023.4	19.6	< 0.0001	Önemli
X_1	34062.8	1	34062.8	83.2	< 0.0001	
X_2	2023.6	1	2023.6	4.9	0.0341	
X_3	76426.3	1	76426.3	186.7	< 0.0001	
X_4	3041.8	1	3041.8	7.4	0.0108	
X_5	11566.7	1	11566.7	28.3	< 0.0001	
$X_1 X_2$	28.7	1	28.7	0.07	0.7931	
$X_1 X_3$	2816.9	1	2816.9	6.8	0.0137	
$X_1 X_4$	2299.1	1	2299.1	5.6	0.0247	
$X_1 X_5$	2.6	1	2.6	6.431E-003	0.9366	
$X_2 X_3$	5.3	1	5.3	0.01	0.9099	
$X_2 X_4$	699.8	1	699.8	1.7	0.2013	
$X_2 X_5$	575.8	1	575.8	1.4	0.2452	
$X_3 X_4$	673.7	1	673.7	1.6	0.2097	
$X_3 X_5$	5581.5	1	5581.5	13.6	0.0009	
$X_4 X_5$	5405.8	1	5405.8	13.2	0.0011	
X_1^2	8846.8	1	8846.8	21.6	< 0.0001	
X_2^2	344.3	1	344.3	0.8	0.3666	
X_3^2	5767.5	1	5767.5	14.1	0.0008	
X_4^2	123.2	1	123.2	0.3	0.5874	
X_5^2	175.5	1	175.5	0.4	0.5177	
Artan Madde	11869.5	29	409.3			
Uyum Eksikliği	9461.6	22	430.1	1.25	0.4040	Önemsiz
Saf Hata	2407.9	7	343.9			

*p<0.01 çok önemli; 0.01<p<0.05 önemli; p>0.05 önemsiz

Varyans analizi sonucunda elde edilen modelin F-değeri (19.6) önerilen modelin önemli olduğunu ve model terimlerinin de anlamlı olduğunu göstermektedir. “p” değeri 0.05’ten küçük olan X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_1X_3 , X_1X_4 , X_3X_5 , X_4X_5 , X_1^2 , X_3^2 parametreler istatistiksel olarak önemli olan model terimleridir. 0.1’den büyük değerler model terimlerinin anlamlı olmadığını göstermektedir. Ayrıca Tablo 3.3’te verilen bilgiler ışığında EST boyar maddesinin biyogideriminde çay atığı kullanıldığında pH, başlangıç derişimi ve adsorban madde miktarının önemli faktörler olduğu görülmektedir.

Parametreler arasındaki uyum eksikliğinin F-değeri 1.25 olduğundan model programa uygunluk göstermiştir. Uyum eksikliği değeri ne kadar küçükse elde edilen veriler model ile o kadar uyum sağlamıştır demektir.

Modelde cevap olarak elde edilen deneysel değerlerin tahmini değerler ile hangi ölçüde örtüştüğünün ölçüsü olarak R^2 , Adj- R^2 (düzeltilmiş regresyon katsayısı), Pred- R^2 (öngörülen R^2) ve CV (varyasyon katsayısı) kullanılmaktadır. R^2 değeri çeşitli öngörülerin sayısını içeren regresyon modelinin tanımlayıcı gücünü karşılaştırmaktadır. R^2 modeldeki her bağımsız değişkenin bağımlı değişkeni açıkladığını varsayar. Adj- R^2 değeri anlamsız değişkenleri saf dışı bırakır ve denkleme yeni bir değişken eklediğimizde değerde artış varsa, o değişkeni denkleme eklememiz gerektiğini söyler. Adj- R^2 ve Pred- R^2 değerleri arasındaki farkın 0.2’den az olması arzu edilir ve bu durum modelin uyum derecesi çoklu korelasyon katsayısı olan R^2 ile de desteklenmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen R^2 , Adj- R^2 ve Pred- R^2 değerleri sırasıyla 0.9311, 0.8836 ve 0.7756’dır. Bu değerler oldukça tatmin edicidir ve deneysel olarak elde edilen cevapların tahmini değerler ile %93.11 oranında örtüştüğünü kanıtlamaktadır. Yeterli kesinlik (adequate precision) değeri, sinyal/gürültü oranını ölçmektedir. Bu değer 4’ten büyük olması arzu edilmektedir. Bu çalışmada, sinyal/gürültü oranı 16.189 oranı yeterli bir sinyali belirtmektedir. Bu değer modelin yeterli ve geçerli olduğunu olduğunu göstermektedir. Tablo 3.4’te modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler verilmiştir.

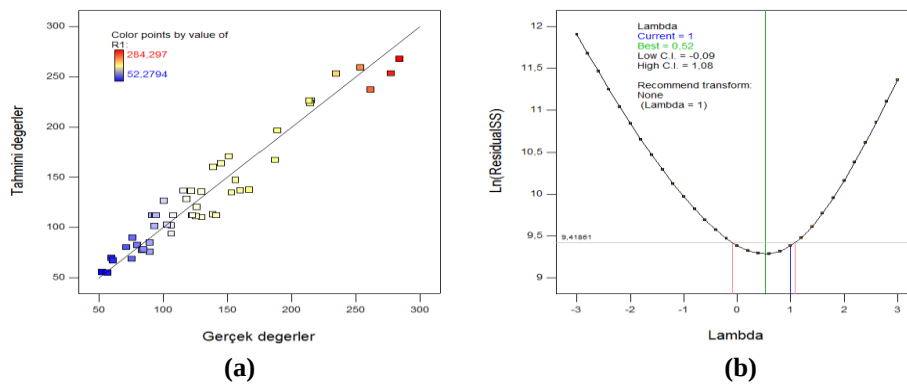
Tablo 3.4. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler

Regresyon katsayısı	0.9311
Düzeltilmiş R^2 değeri	0.8836
Öngörülen R^2 değeri	0.7756
Varyasyon katsayısı %	15.18
Sinyal/gürültü oranı	16.189

Gerçek faktörler cinsinden verilen denklem, her bir faktörün verilen seviyeleri için cevap hakkında tahminlerde bulunmak için kullanılabilir. Faktörlerin yüksek seviyeleri +1, düşük seviyeleri -1 olarak kodlanmıştır. Bu denklem, faktör katsayılarını karşılaştırarak göreceli etkisini belirlemek için kullanışlıdır. Çalışma sonucunda model tarafından önerilen ve gerçek değerler kullanılarak elde edilen denklem Eşitlik (3.1) ile sunulmuştur.

$$\begin{aligned} \text{mg EST/g çay atığı} = & 1293.1 - 109.3X_1 - 0.6X_2 - 44.6X_3 - 30.2X_4 - 0.5X_5 - \\ & 0.1X_1X_2 + 1.6X_1X_3 + 0.8X_1X_4 - 2.8E - 003X_1X_5 + 0.03X_2X_3 + 0.2X_2X_4 + 0.02X_2X_5 + \\ & 0.3X_3X_4 - 0.09X_3X_5 + 0.05X_4X_5 + 4.2X_1^2 - 0.1X_2^2 + 1.5X_3^2 + 0.1X_4^2 - 9.4E - \\ & 004X_5^2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Şekil 3.3(a)'da EST boyar maddesinin biyogideriminde çay atığı kullanıldığında gerçek ve tahmini değerler arasındaki ilişki verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi gerçek ve tahmini değerlerin oldukça uyumlu olduğu gözlemlendi. Ayrıca verilen Box-Cox güç dönüşümü grafiği sayesinde değişkenler arasındaki ilişkiler regresyon analizi ile incelendikten sonra lambda değerine göre modelde herhangi bir dönüşüme ihtiyacın olup olmadığını tespit etmek için verilmiştir (Şekil 3.3(b)). Box-Cox dönüşümünün verdiği çözüm ile modelin istatistiki sonucu birbiri ile uyumlu olmalıdır. Grafiğe göre modelimiz için bulunan değer 1, sistem için bu değer 0.52 olup herhangi bir dönüşüme ihtiyaç duyulmadığı lambda değerine (Lambda=1) bakılarak tespit edildi.

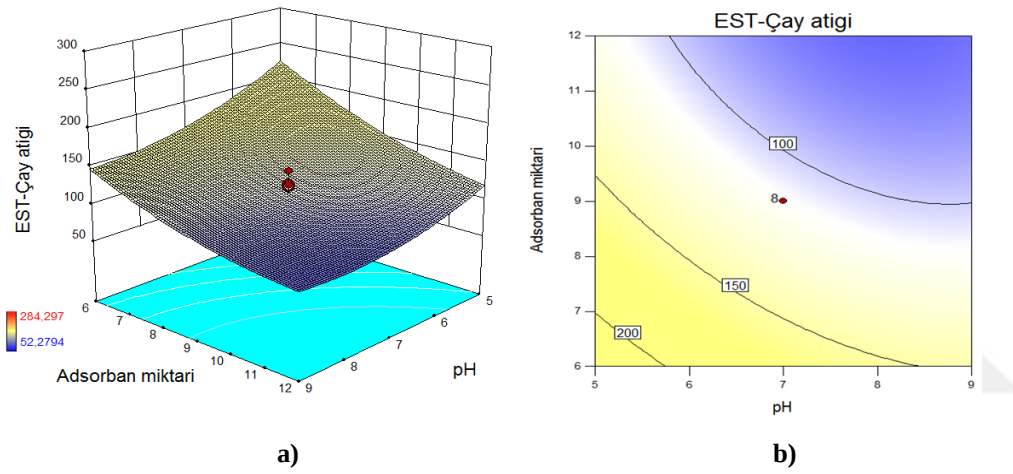


Şekil 3.3. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, **(b)** Box-Cox güç dönüşümü grafiği

İki değişkenin sıfır seviyeye uyacak şekilde ayarlandığı, incelenen değer aralıklarında dalgalandığı kuadratik polinom modellerinin tepki yüzeyinin çizimlerini tanımlamak için üç boyutlu (3D) ve iki boyutlu (2D) eğrileri model tarafından

önerilmiştir. EST'nin çay atığı üzerine adsorpsiyonunu etkileyen faktörlerin (ortam pH'sı, temas süresi, boyanın başlangıçtaki konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorban miktarı) etkileri 3D cevap yüzey grafikleri ve 2D kontur çizimleri ile verilmiştir. Bu grafikler, incelenen faktörlerin ve bunların adsorpsiyon süreci üzerindeki etkileşimlerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır.

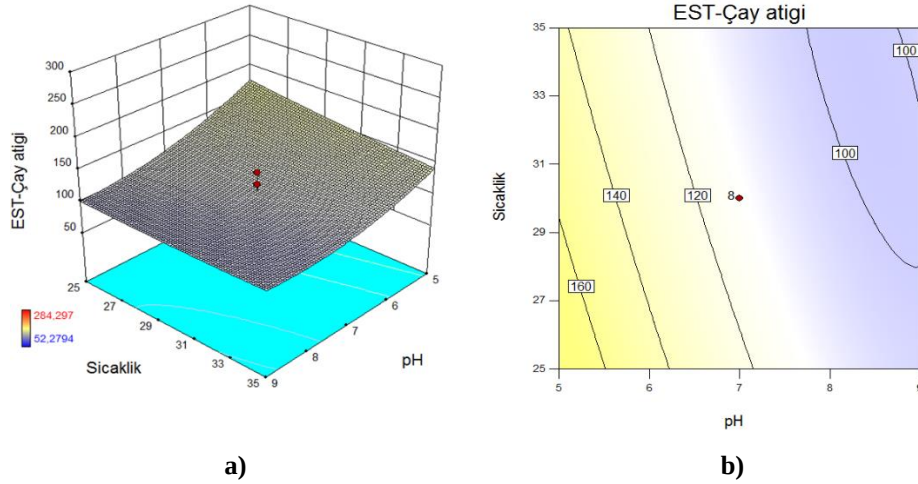
Şekil 3.4'te verilen verilen 3D cevap yüzey grafikleri ve 2D kontur çizimleri grafikleri incelendiğinde; pH EST'nin doğal pH'sı olan 5'e yaklaşırken ve daha düşük pH değerlerinde, adsorban miktarının azalmasına bağlı olarak çay atığının absorpladığı EST oranının da artış gösterdiği tespit edildi.



Şekil 3.4. Adsorban miktarının ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Barka ve ark. (2011), sulu çözeltilerden MM ve EST biyosorpsiyonunda; düşük maliyetli doğal ve çevre dostu *Scolymus hispanicus* L. bitkisini biyosorbent olarak kullanmıştır. Biyosorpsiyon çalışmaları; pH, biyosorbent miktarı, temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre en iyi biyosorpsiyon MM için pH 6.8 EST için pH 3'te gerçekleşmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MM, EST için sırasıyla 263.92 mg g⁻¹, 165.77 mg g⁻¹ olarak rapor edilmiştir.

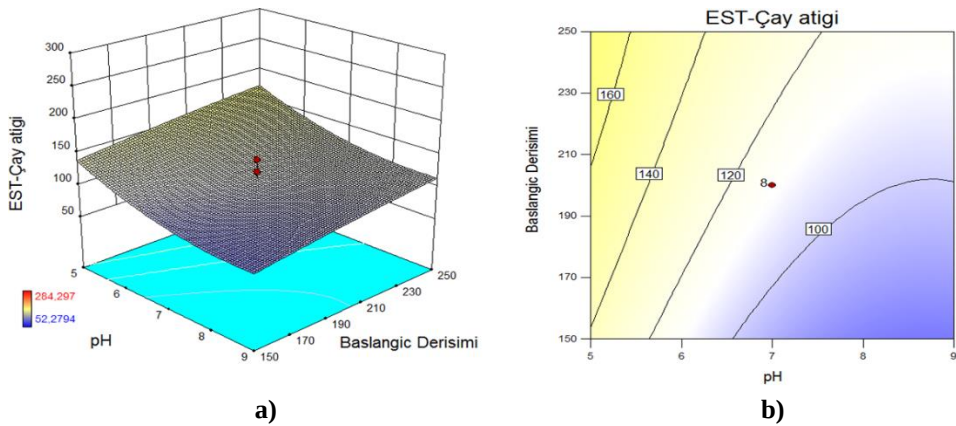
Şekil 3.5'teki grafiklere göre; sıcaklık 30°C dolaylarında iken, pH 9'dan 5'e doğru düştükçe çay atığının absorpladığı EST oranının da artış gösterdiği gözlemlendi.



Şekil 3.5. Sıcaklık ve pH'nin adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Raveendra ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada *Tridax procumbens* otunun sapından ve çiçeklerinden düşük maliyetli aktif karbon elde etmiştir. Çevreye zararlı anyonik EST azo boyasının aktif karbon üzerine adsorpsiyonu; temas süresi, dozaj, pH ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerle incelemiştir. Sonuç olarak, *Tridax procumbens*'ten hazırlanan aktif karbonun, düşük pH'da azo boya için mükemmel bir adsorban olduğu vurgulanmıştır.

Şekil 3.6'da başlangıç boya madde konsantrasyonu artışına ve pH düşüşüne bağlı olarak çay atığının absorpladığı EST oranının da artış gösterdiği görüldü.

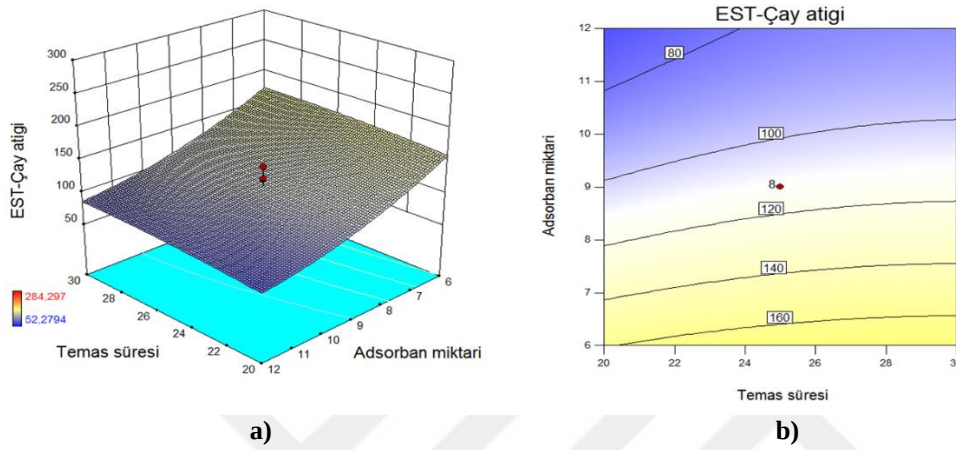


Şekil 3.6. Başlangıç derişimi ve pH'nin adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Sulu çözeltiden eriochrome black T'nin uzaklaştırılması için okaliptüs kabuklarının adsorban olarak etkinliğini kesikli sistemde Dave ve ark. (2011) tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmada pH, adsorbat derişimi, adsorban miktarı, zaman ve sıcaklık etkisi

araştırılmıştır. En yüksek giderimin pH 2 ve 8'de olduğu görülmüştür. Düşük derişimlerde %77.33, yüksek derişimlerde ise yaklaşık %68 giderim sağlandığı rapor edilmiştir.

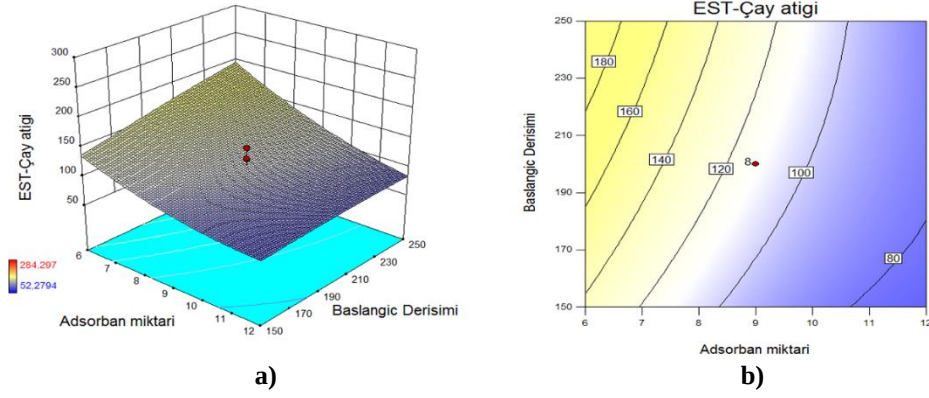
Şekil 3.7 incelendiğinde; boyar madde çözeltisi içerisinde 6 mg veya daha düşük oranda adsorban madde eklenip 25 dk'lık bir temas süresi uygulandığında çay atığının absorpladığı EST miktarının artış gösterdiği gözlemlendi.



Şekil 3.7. Adsorban miktarı ve temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Khalid ve ark. (2018), EST'nin grafen (G) ve asitle modifiye edilmiş grafen (AMG) üzerindeki adsorpsiyonunu pH, adsorban miktarı, temas süresi ve başlangıç boyar madde derişimi gibi parametrelerin etkisiyle incelediğinde; EST'nin gideriminde G ve AMG kullanıldığında; pH 2'de, 10 mg adsorban miktarı, 3 saatlik temas süresi ve 10 ppm'lik başlangıç boya konsantrasyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitelerini 102.04 ve 70.42 mg g⁻¹ olarak tespit etmiştir. Grafenin asit modifikasyonunun EST'nin adsorpsiyonu üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu vurgulamıştır.

Başlangıç derişimi ve adsorban madde miktarı MKT ile belirlediğimiz modelde önemli model terimleri olmakla birlikte Şekil 3.8'de aralarındaki ilişkiye baktığımızda; adsorban madde miktarının azaltılmasıyla ve başlangıç derişiminin artırılmasıyla biyogiderim potansiyelinin arttığı tespit edildi.

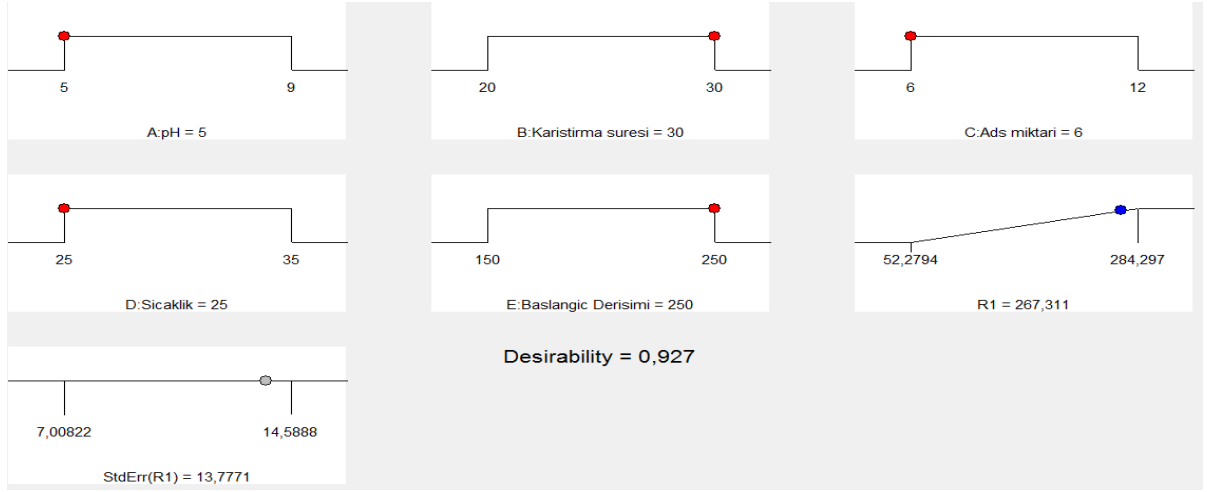


Şekil 3.8. Adsorban miktarı ve başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiğı **b)** Kontur grafiğı

Düşük maliyetli çevre dostu olan siyah çay atıkları atık sulardan EST'nin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmıştır. pH, temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı ve EST'nin başlangıç konsantrasyonu optimize edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri arasından sonuçlar Langmuir modelinin adsorpsiyon verilerine en uygun olduğu bulunmuştur. Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi, 25 °C'de 242.72 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Sonuçlar siyah çay atığının EST'nin sulu çözeltilerden verimli bir şekilde uzaklaştırılması için düşük maliyetli yeşil bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Khan ve ark., 2018).

MKT ile yapılan çalışmada EST boyar maddesinin biyogideriminde çay atığı kullanıldığında parametrelerin optimum değer aralıkları Şekil 3.9'da verilmiştir. Ayrıca kabul edirlilik değerinin 0.927 olduğu belirlendi. Bu değerlere göre; 250 ppm'lik EST boyar maddesinin pH'sı 5'e ayarlanıp 6 mg çay atığı eklenerek 25 °C'deki su banyosunda 25 dakika tutulduğunda adsorpsiyon işleminin veriminin arttığı tespit edildi.

EST boyar maddesini gidermede kullanılan gıda atık maddelerinden hangisinin daha verimli olduğunu tespit etmek için muz kabuğı için deneysel çalışmalar yapılarak sonuçlar istatistiki açıdan değerlendirildi. MKT kullanılarak incelenen parametrelerin değer aralıkları ve muz kabuğunun absorpladığı EST miktarları Tablo 3.5'te sunulmuştur.



Şekil 3.9. Değişkenlerin optimum değerleri

Tablo 3.5. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin gideriminde kullanılan muz kabuğu için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları

Deney Sıra No	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	EST/Muz kabuğu (mg g ⁻¹)
1	7	25	9	30	200	30.5
2	9	20	6	35	250	262.3
3	9	20	6	25	150	173.9
4	7	25	9	20	200	160.7
5	7	25	9	30	200	125.4
6	7	25	9	30	300	197.1
7	9	30	6	35	150	166.9
8	9	30	12	25	150	89.2
9	9	30	12	25	250	135.3
10	3	25	9	30	200	167.1
11	9	20	12	25	150	63.7
12	5	20	12	25	150	79.9
13	5	30	12	25	150	76.1
14	5	20	12	25	250	129.5
15	5	30	6	25	150	147.8
16	5	20	6	35	150	140.7
17	9	30	6	35	250	205.5
18	9	20	6	25	250	204.2
19	9	20	12	35	150	51.2
20	7	25	15	30	200	86.7
21	5	30	12	35	250	140.1
22	5	30	6	35	250	218.9
23	5	30	12	25	250	158.6
24	9	30	12	35	150	84.4
25	7	25	9	30	200	90.9
26	9	30	6	25	150	124.8
27	7	25	9	30	200	102.0
28	9	30	12	35	250	125.1
29	9	20	12	25	250	121.6
30	9	30	6	25	250	235.5
31	5	30	12	35	150	88.8
32	7	25	3	30	200	344.4
33	9	20	6	35	150	130.5
34	7	25	9	30	200	104.6
35	7	25	9	30	200	147.1
36	7	25	9	30	100	85.1
37	11	25	9	30	200	118.6
38	5	20	12	35	150	80.3
39	5	30	6	35	150	162.5
40	5	20	6	25	250	320.9
41	7	15	9	30	200	125.8
42	5	20	6	35	250	252.7
43	7	25	9	40	200	155.2
44	5	20	12	35	250	111.4
45	7	25	9	30	200	93.9
46	5	20	6	25	150	157.4
47	7	35	9	30	200	136.9
48	9	20	12	35	250	101.5
49	5	30	6	25	250	280.2
50	7	25	9	30	200	130.1

Cevap yüzey metodunun rassallık ilkesine göre belirlenen deney dizaynı ve deneysel çalışmalar sonunda elde edilen cevapların sisteme yüklenmesiyle elde edilen ANOVA verileri Tablo 3.6’da verilmiştir. Tablo incelendiğinde; modelin önemli ve uyum eksikliğinin de önemsiz olduğu yapılan deneysel çalışmada bulunmuş olup mevcut modelin geçerli olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 3.6. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F- değeri	p-değeri p>F	Anlamlılık
Model	1.867E+005	20	9333.34	17.67	< 0.0001	Önemli
X_1	3369.89	1	3369.89	6.38	0.0172	
X_2	159.41	1	159.41	0.30	0.5869	
X_3	1.064E+005	1	1.064E+005	201.56	< 0.0001	
X_4	872.50	1	872.50	1.65	0.2088	
X_5	49627.19	1	49627.19	93.98	< 0.0001	
$X_1 X_2$	104.17	1	104.17	0.20	0.6602	
$X_1 X_3$	223.29	1	223.29	0.42	0.5206	
$X_1 X_4$	563.56	1	563.56	1.07	0.3101	
$X_1 X_5$	930.61	1	930.61	1.76	0.1947	
$X_2 X_3$	2101.63	1	2101.63	3.98	0.0555	
$X_2 X_4$	133.62	1	133.62	0.25	0.6187	
$X_2 X_5$	144.26	1	144.6	0.27	0.6052	
$X_3 X_4$	35.06	1	35.06	0,066	0.7985	
$X_3 X_5$	4197.73	1	4197.73	7.95	0.0086	
$X_4 X_5$	810.88	1	810.88	1.54	0.2252	
X_1^2	346.53	1	346.53	0.066	0.4245	
X_2^2	5.64	1	5.64	0.011	0.9184	
X_3^2	14742.63	1	14742.63	27.92	< 0.0001	
X_4^2	1597.42	1	1597.42	3.02	0.0926	
X_5^2	260.32	1	260.32	0.49	0.4882	
Artan Madde	15314.41	29	528.08			
Uyum Eksikliği	12411.05	22	564.14	1.36	0.3553	Önemsiz
Saf Hata	2903.36	7	414.77			

*p<0.01 çok önemli; 0.01<p<0.05 önemli; p>0.05 önemsiz

ANOVA tablosunda sunulan verilerden; modelin F-değeri (17.67) önerilen modelin önemli olduğunu ve model terimlerinin de anlamlı olduğunu göstermektedir. “p” değeri 0.05’ten küçük olan X_1 , X_3 , X_5 , X_3X_5 , X_3^2 parametreler istatistiksel olarak önemli olan model terimleridir. 0.1’den büyük değerler model terimlerinin anlamlı olmadığını göstermektedir. Ayrıca tabloda verilen bilgiler ışığında EST boyar maddesinin biyogideriminde muz kabuğu kullanıldığında pH, başlangıç derişimi ve adsorban miktarının en önemli faktörler olduğu görülmektedir.

R^2 değeri, değişkenler arasındaki ilişkiyi ve yönünü belirlemektedir. “0” ve “1” arasında değer almaktadır. R^2 değerinin 0.75’ten büyük olması durumunda model geçerli olabilmektedir. Düşük veya yüksek olması durumunda düzeltilmiş ve öngörülen R^2 değeriyle birlikte değerlendirilmektedir. Tablo 3.7’de modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler verilmiştir.

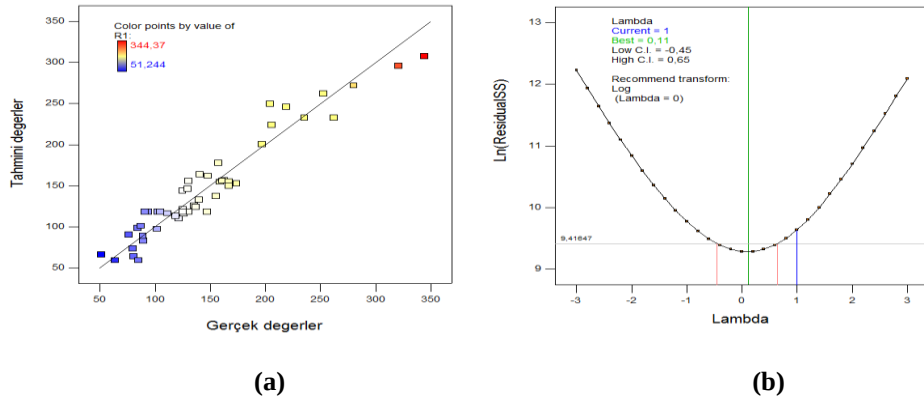
Tablo 3.7. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler

Regresyon katsayısı	0.9242
Düzeltilmiş R^2 değeri	0.8719
Öngörülen R^2 değeri	0.7579
Varyasyon katsayısı %	15.69
Sinyal/gürültü oranı	16.657

Uyumu istatistiksel olarak onaylanan modelin istenilen cevaplar için matematiksel ifadesi gerçek değerler kullanılarak elde edildi ve Eşitlik (3.2)’de sunuldu.

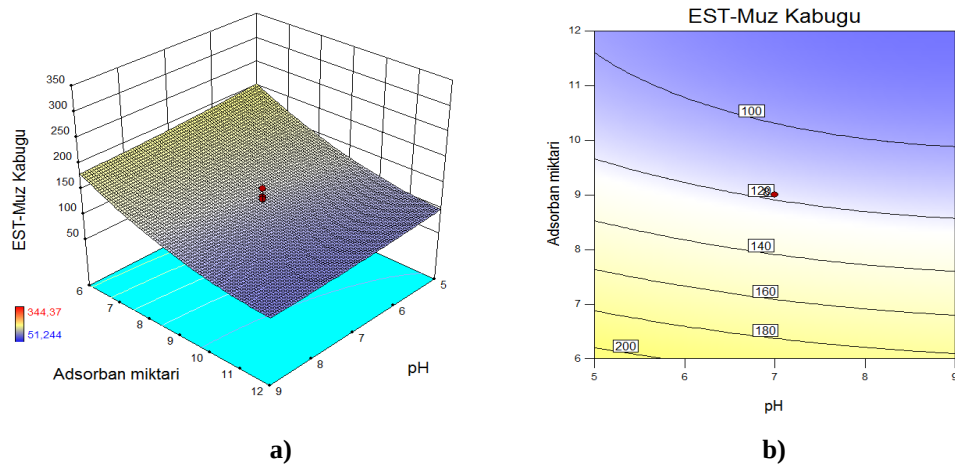
$$\begin{aligned} \text{mg EST/g muz kabuğu} = & 699.3 - 26.4X_1 - 7.3X_2 - 63.5X_3 - 19.5X_4 + 2.1X_5 + \\ & 0.2X_1X_2 + 0.4X_1X_3 + 0.4X_1X_4 + 0.05X_1X_5 + 0.5X_2X_3 + 0.08X_2X_4 - 8.5E - 003X_2X_5 + \\ & 0.07X_3X_4 - 0.08X_3X_5 + 0.02X_4X_5 + 0.8X_1^2 + 0.01X_2^2 + 2.4X_3^2 + 0.3X_4^2 + 1.1E - \\ & 003X_5^2 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Şekil 3.10(a)’da verilen gerçek ve tahmini değerler arasındaki ilişki grafiğinde EST boyar maddesinin biyogideriminde muz kabuğu kullanıldığında modelde kullanılan terimlerinin ve aralıklarının modeli karşıladığı görüldü. Şekil 3.10(b)’de verilen Box-Cox güç dönüşümü grafiğinde önerilen dönüşümler yapılarak grafikler yorumlandı.



Şekil 3.10. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, **(b)** Box-Cox güç dönüşümü grafiği

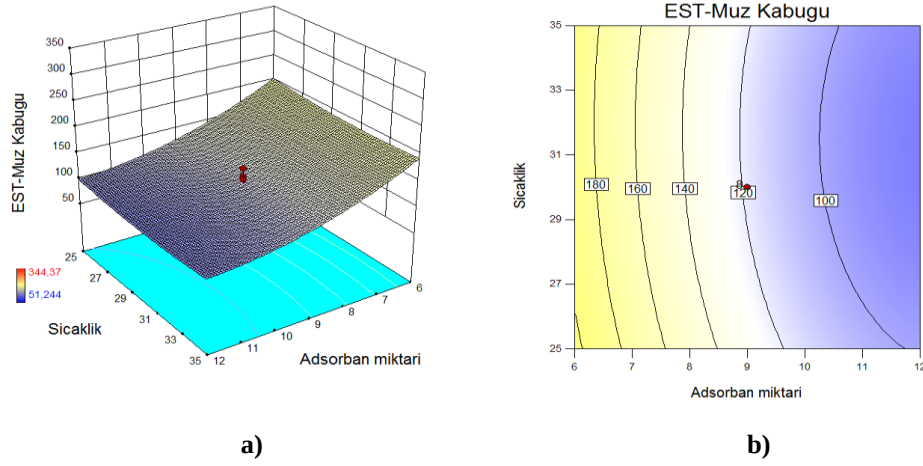
Şekil 3.11 incelendiğinde pH'nın 9'dan 5'e doğru azalmasıyla ve adsorban miktarının azalmasıyla adsorplanan EST miktarının arttığı gözlemlendi.



Şekil 3.11. Adsorban miktarı ve pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Moeinpour ve ark. (2014), manyetik NiFe_2O_4 nanopartikülleri sentezleyip azoboyar maddelerden olan EBT'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı, maksimum adsorpsiyonun pH 6'da gerçekleştiği bulunmuştur.

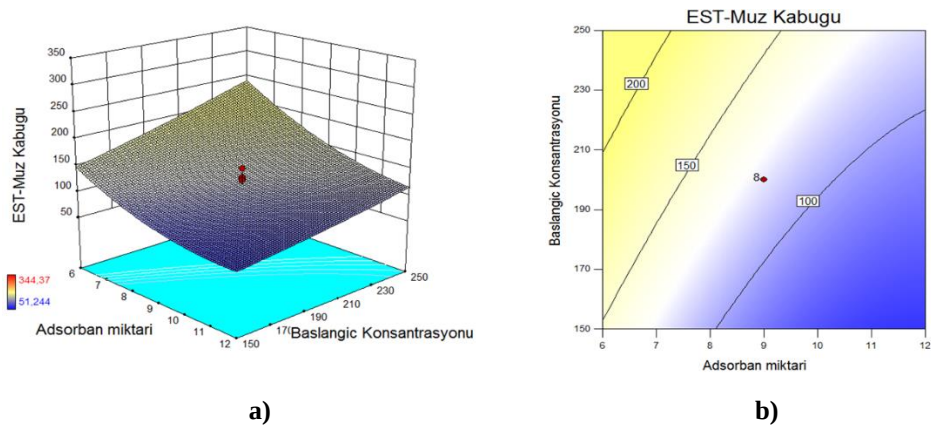
Şekil 3.12'den de açıkça anlaşıldığı gibi sıcaklık ve adsorban miktarının azalması adsorplanan EST miktarını arttırmıştır.



Şekil 3.12. Adsorban miktarı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Abass ve Kadhim (2019), EST'nin adsorpsiyon tekniği ile giderilmesi için düşük maliyetli gıda atığı olan pirinç kabuğunu biyosorbent olarak kullanmıştır. pH 7'de 30-60 °C arasında EST biyoadsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu tespit etmiştir. Pirinç kabuğunun EST'nin uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılabileceğini tespit etmiştir.

Adsorban miktarı ve sıcaklık etkileşimini gösteren Şekil 3.13'te verilen 3D cevap yüzey ve 2D kontur grafikleri incelendiğinde ise; adsorban miktarının azalması ve başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla EST adsorpsiyonunun arttığı gözlemlendi.

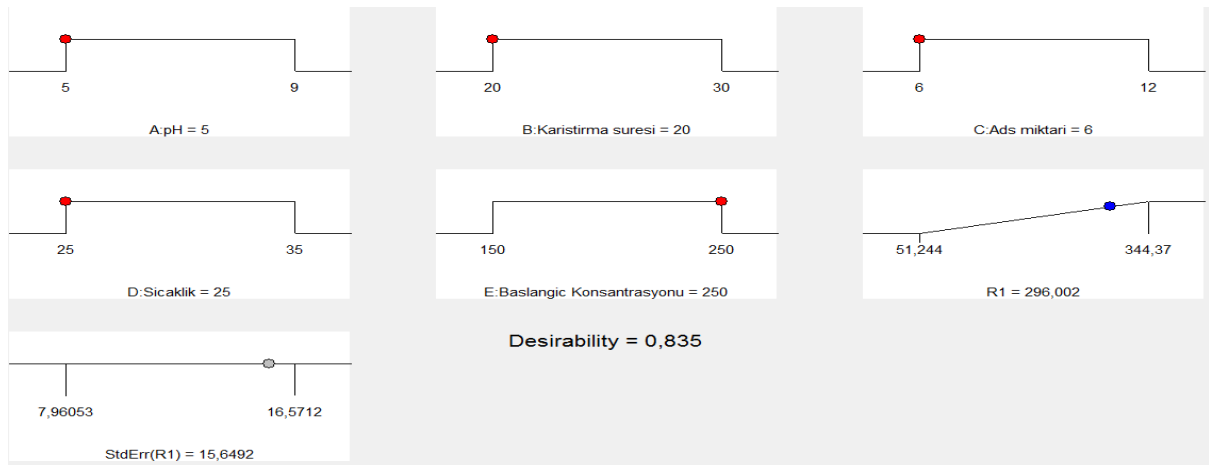


Şekil 3.13. Adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Asit aktivasyonu ile hazırlanan yerel kil kullanılarak sulu çözeltiden EST boyar maddesinin giderimi araştırılmıştır. HCl ve H₂SO₄ aktifleştirici ajan olarak kullanılmış ve verimlilikleri açısından karşılaştırılmıştır. EST boyasının giderilmesinde; aynı koşullar

altında HCl ile aktifleştirilen kilin, H₂SO₄ ile aktifleştirilen kilden daha etkili olduğu bulunmuştur. Adsorbe edilen EST miktarının; pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyonun pH 2'de gerçekleştiği bulunmuştur. Denge çalışmaları, deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline en uygun olduğunu göstermiştir (Onu ve Nwabanne, 2014).

Bu çalışma kapsamında; muz kabuğunun EST boyar madde giderimi için kullanımında bağımsız değişkenlerin optimum noktaları Şekil 3.14'te sunulmuştur. İdeal şartlarda yapılan optimizasyon çalışmasında arzu edirlilik (desirability) değeri 0,835 olarak elde edildi.



Şekil 3.14. Değişkenlerin optimum değerleri

Eriokrom siyahı T boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak ve yeni bir metodun optimizasyonu için gıda atık maddesi olan kestane kabuğu adsorban olarak tercih edildi. Bu amaçla deneyler MKT dizayn edildi ve pH, temas süresi, adsorban madde miktarı, sıcaklık ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkili parametreler olarak araştırıldı. Bu parametreler sırasıyla X_1 , X_2 , X_3 , X_4 ve X_5 şeklinde kodlandı ve parametrelerin değer aralıkları ve kestane kabuğunun absorpladığı EST miktarları Tablo 3.8'de sunuldu.

Tablo 3.8. Eriokrom siyahı T boyar maddesinin gideriminde kullanılan kestane kabuğu için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları

Deney Sıra No	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	EST/ Kestane kabuğu (mg g ⁻¹)
1	7	35	9	30	200	125.4
2	9	30	12	35	150	63.5
3	9	20	6	35	250	146.2
4	3	25	9	30	200	215.8
5	7	25	9	40	200	72.7
6	9	20	12	35	150	67.7
7	7	25	9	30	200	86.1
8	5	30	6	25	250	206.8
9	11	25	9	30	200	96.5
10	9	20	12	25	150	94.9
11	9	30	12	25	150	50.4
12	7	25	15	30	200	81.3
13	5	30	6	35	250	188.9
14	7	15	9	30	200	94.4
15	7	25	9	30	200	95.1
16	9	30	6	35	250	185.7
17	7	25	9	30	300	145.2
18	5	20	6	25	150	143.9
19	9	30	6	25	150	142.0
20	9	20	12	35	250	124.8
21	5	30	6	35	150	157.0
22	5	20	12	35	250	166.5
23	7	25	9	30	200	77.8
24	9	30	12	35	250	120.9
25	5	20	6	25	250	221.5
26	7	25	9	20	200	117.3
27	9	20	6	25	150	87.5
28	5	20	6	35	150	180.6
29	9	30	6	35	150	88.5
30	5	30	12	25	250	143.3
31	7	25	9	30	200	43.1
32	5	20	6	35	250	197.2
33	9	30	12	25	250	71.5
34	9	30	6	25	250	166.6
35	5	30	12	35	150	98.1
36	5	20	12	25	150	81.2
37	7	25	9	30	200	45.0
38	9	20	12	25	250	68.9
39	5	30	6	25	150	178.1
40	9	20	6	35	150	138.9
41	5	20	12	35	150	94.3
42	5	30	12	35	250	60.0
43	7	25	9	30	100	24.8
44	9	20	6	25	250	256.5
45	5	20	12	25	250	136.9
46	7	25	9	30	200	72.3
47	5	30	12	25	150	97.3
48	7	25	3	30	200	306.1
49	7	25	9	30	200	59.9
50	7	25	9	30	200	78.6

Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen cevapların MKT’de cevap sütununa yazılmasıyla istatistiki değerlendirme sonucu elde edilen veriler ANOVA tablosu olarak Tablo 3.9’da sunulmuştur.

Tablo 3.9. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F- değeri	p-değeri p>F	Anlamlılık
Model	1.457E+005	20	7283.86	7.60	< 0.0001	Önemli
X_1	12808.86	1	12808.86	13.37	0.0010	
X_2	401.58	1	401.58	0.42	0.5225	
X_3	63621.87	1	63621.87	66.39	< 0.0001	
X_4	623.27	1	623.27	0.65	0.4265	
X_5	22041.55	1	22041.55	23.00	< 0.0001	
$X_1 X_2$	0.38	1	0.38	4.015E-004	0.9842	
$X_1 X_3$	69.65	1	69.65	0.073	0.7894	
$X_1 X_4$	127.18	1	127.18	0.13	0.7183	
$X_1 X_5$	430.60	1	430.60	0.45	0.5080	
$X_2 X_3$	159.54	1	159.54	0.17	0.6863	
$X_2 X_4$	435.29	1	435.29	0.45	0.5057	
$X_2 X_5$	807.67	1	807.67	0.84	0.3662	
$X_3 X_4$	916.90	1	916.90	0.96	0.3361	
$X_3 X_5$	1347.53	1	1347.53	1.41	0.2453	
$X_4 X_5$	280.47	1	280.47	0.29	0.5926	
X_1^2	12189.29	1	12189.29	12.72	0.0013	
X_2^2	2024.54	1	2024.54	2.11	0.1568	
X_3^2	26721.48	1	26721.48	27.88	< 0.0001	
X_4^2	573.28	1	573.28	0.60	0.4455	
X_5^2	96.21	1	96.21	0.10	0.7536	
Artan Madde	27791.19	29	958.32			
Uyum Eksikliği	25313.41	22	1150.61	3.25	0.0572	Önemsiz
Saf Hata	2477.78	7	353.97			

*p<0.01 çok önemli; 0.01<p<0.05 önemli; p>0.05 önemsiz

Kullanılan modelin F-değeri (7.60) önerilen modelin önemli olmasının yanısıra birçok model terimlerinin de anlamlı olduğunu göstermektedir. “p” değeri 0.05’ten küçük olan X_1 , X_3 , X_5 , X_1^2 , X_3^2 parametreleri istatistiksel olarak önemli olan model terimleridir. 0.1’den büyük değerler model terimlerinin anlamlı olmadığını göstermektedir. Ayrıca modelin uyum eksikliğinin önemli olmaması da modelimizin geçerliliğini teyit etmektedir. Bu verilerden yola çıkarak; EST boyar maddesinin biyogideriminde kestane kabuğu kullanıldığında pH, başlangıç derişimi ve adsorban miktarının oldukça önemli faktörler olduğu gözlemlendi. Tablo 3.10’da modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler verilmiştir.

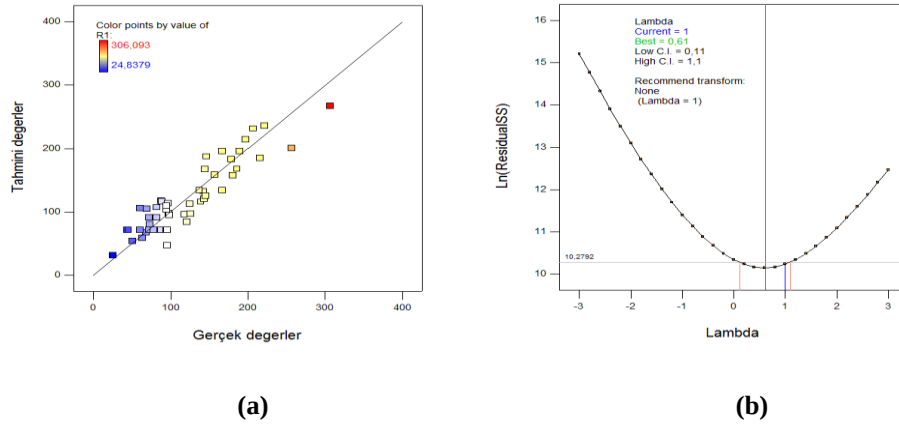
Tablo 3.10. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler

Regresyon katsayısı, R^2	0.8398
Düzeltilmiş R^2 değeri	0.7293
Öngörülen R^2 değeri	0.4473
Varyasyon katsayısı %	25.52
Sinyal/gürültü oranı	11.732

Uyumu istatistiksel olarak onaylanan modelin gerçek faktörlerin kullanılmasıyla elde edilen matematiksel eşitlik ifadesi Eşitlik (3.3)’te gösterilmiştir.

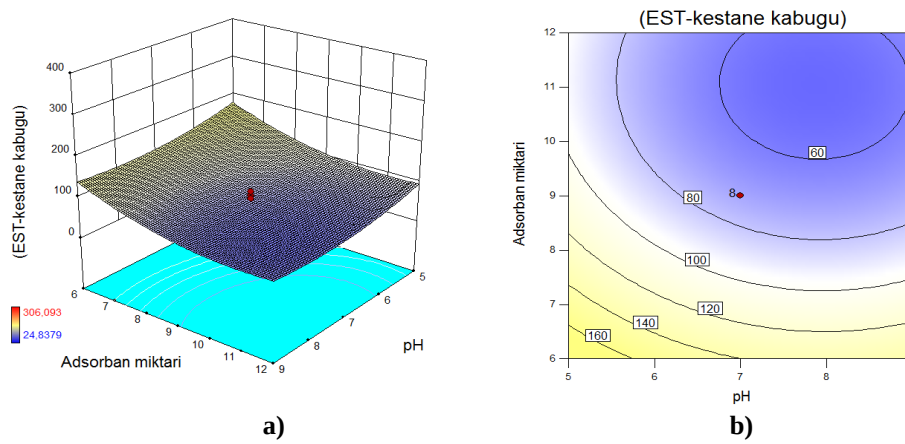
$$\begin{aligned} \text{mg EST/g kestane kabuğu} = & 887.1 - 92.5X_1 - 6.7X_2 - 71.1X_3 - 9.5X_4 + 1.2X_5 - \\ & 0.01X_1X_2 + 0.2X_1X_3 + 0.2X_1X_4 + 0.04X_1X_5 - 0.1X_2X_3 - 0.1X_2X_4 - 0.02X_2X_5 + \\ & 0.4X_3X_4 - 0.04X_3X_5 - 0.01X_4X_5 + 4.9X_1^2 + 0.3X_2^2 + 3.2X_3^2 + 0.2X_4^2 + 6.9E - \\ & 004X_5^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Şekil 3.15(a)’da EST boyar maddesinin biyogideriminde kestane kabuğu kullanıldığında gerçek ve tahmini değerler arasındaki ilişki, Şekil 3.15(b)’de Box-Cox güç dönüşüm grafiği verilmiştir. Gerçek ve tahmini değerler arasındaki ilişkinin son derece uyumlu olduğu ve elde edilen cevapların dağılımının homojen çıkması modelin geçerliliğini destekler niteliktedir. Güç dönüşümü için elde edilen Box-Cox grafiğine göre herhangi bir dönüşüme ihtiyaç duyulmadığı lambda değerine bakılarak (Lambda=1) tespit edildi.



Şekil 3.15. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, (b) Box-Cox güç dönüşümü grafiği

Şekil 3.16’da verilen 3D cevap yüzey ve 2D kontur grafiklerinde adsorpsiyon üzerine etkili olan adsorban miktarının ve başlangıç konsantrasyonunun etkileşimi incelendiğinde; pH’nın 9’dan 5’e doğru düşmesi ve adsorban miktarının 6 mg’a doğru azalmasına bağlı olarak adsorplanan EST miktarının arttığı tespit edildi.

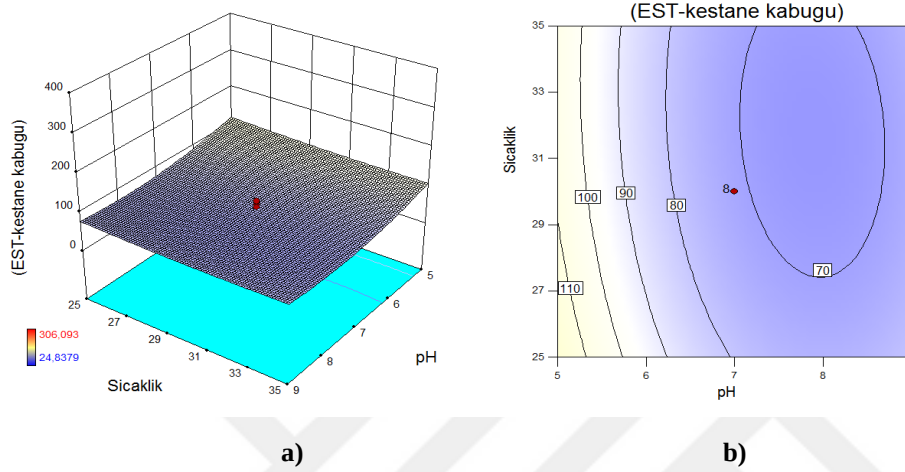


Şekil 3.16. Adsorban miktarı ve pH’in adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği

Barka ve ark. (2013), sulu çözeltilerden MM, EST ve Alizarin S (AS) biyosorpsiyonunda; düşük maliyetli, kurutulmuş dikenli armut kaktüsü (cladodes) biyoadsorban olarak kullanmıştır. Biyosorpsiyon çalışmaları; pH, biyosorbent miktarı, temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MM boyar maddesi bazik aralıkta (pH 2-10), EST ve AS ise asidik ortamda pH 3-3.5 daha iyi adsorplandığı rapor edilmiştir. Maksimum

adsorpsiyon kapasiteleri MM, EST ve AS için sırasıyla 189.83 mg g⁻¹, 200.22 mg g⁻¹, 118.35 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

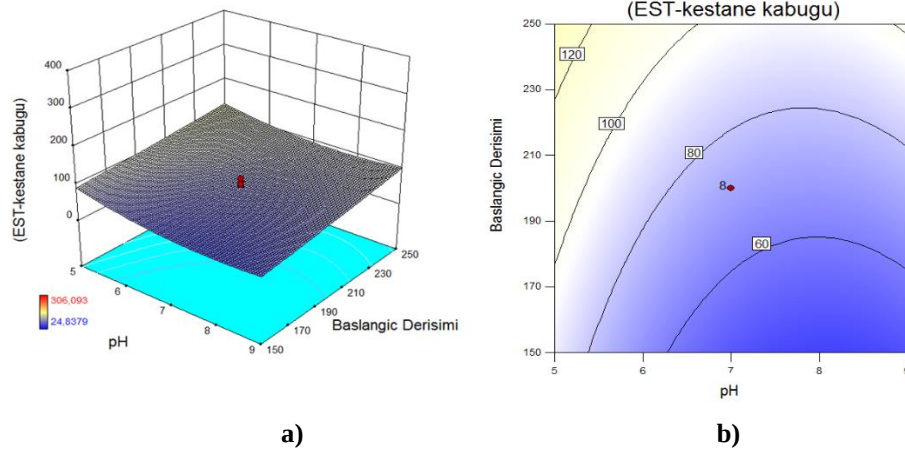
Şekil 3.17 sıcaklık-pH etkileşimlerini göstermektedir. Bu iki parametrenin etkileşiminin EST adsorpsiyonuna çok belirgin bir etkisi olmasa da pH'nın 5'e doğru düşüşü adsorpsiyona kısmen de olsa olumlu katkıda bulunduğu söylenebilir.



Şekil 3.17. Sıcaklık ve pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Mittal ve Gupta (2010), suda çözünebilir eriochrome black T'nin uzaklaştırılması için adsorban olarak yağı alınmış soya fasulyesi ve kül kullanmıştır. Adsorbanların karakterizasyonları infrared spektroskopisi ve diferansiyel termal analiz ile yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda; pH 3.5'ten 11.5'e değiştirildiğinde yüzde giderim değeri kül için %58'den %18.5'e; yağı alınmış soya için ise %75'den %31'e düştüğü tespit edilmiştir. Her iki adsorban için de optimum pH 3.5 olarak rapor edilmiştir.

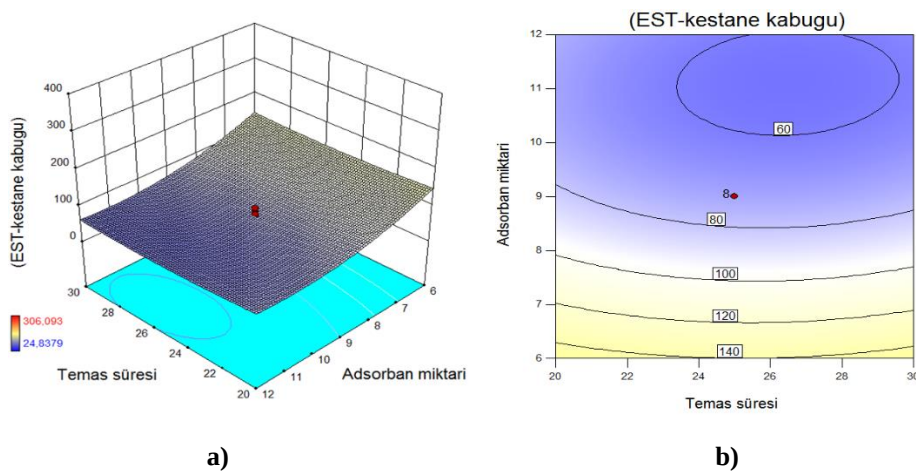
Şekil 3.18'de verilen başlangıç derişimi-pH etkileşiminden de anlaşıldığı gibi; pH'nın 5'e doğru düşüşü ve başlangıç derişiminin artışı EST'nin adsorpsiyona katkı sağladığı gözlemlendi.



Şekil 3.18. pH ve başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiğı **b)** Kontur grafiğı

Yang ve ark. (2012), tarafından yapılan bir çalışmada ölü fungal biyokütleden elde edilen dokuz adsorbanın sulu özeltiden EST'yi uzaklaştırmadaki yeteneğı incelenmiştir. Biyosorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada biyosorpsiyona katkıda bulunan temel fonksiyonel grupların amin, karboksil ve alkol grupları olduğu belirtilmiş ve incelenen tüm adsorbanların pH 1-3 aralığında yüksek biyosorpsiyon kapasitesi gösterdiğı vurgulanmıştır.

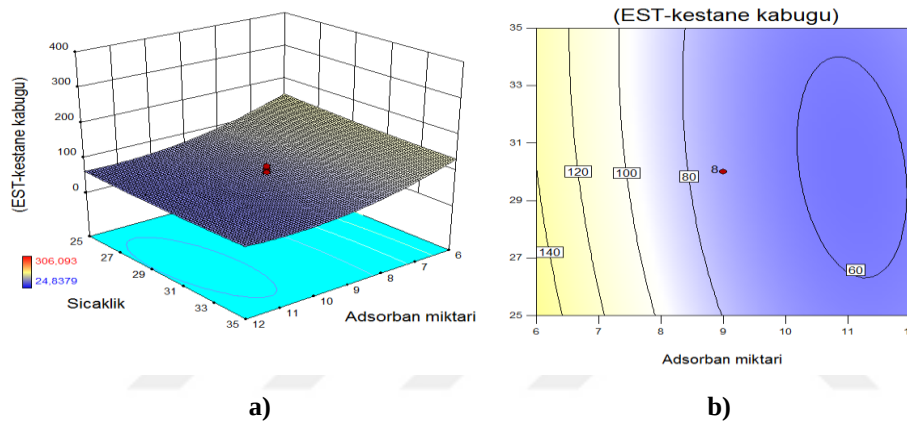
Şekil 3.19'da temas süresi ve adsorban miktarı arasındaki etkileşim gösterilmiştir. Elde edilen grafiğlere göre; 25 dk'lık temas süresinde adsorban miktarı azalışına bağlı olarak kestane kabuğunun adsorpladığı EST boyar maddesinin arttığı gözlemlendi.



Şekil 3.19. Adsorban miktarı ve temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiğı **b)** Kontur grafiğı

Luna ve ark. (2013), tarafından yapılan bir çalışmada pirinç kabuğu atıklarından elde edilen aktif karbon kullanılarak EST'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Başlangıç derişimi, adsorban miktarı ve pH'ın EST'nin yüzde giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda en yüksek adsorpsiyon değerin pH 2'de (%93.14) elde edildiği rapor edilmiştir.

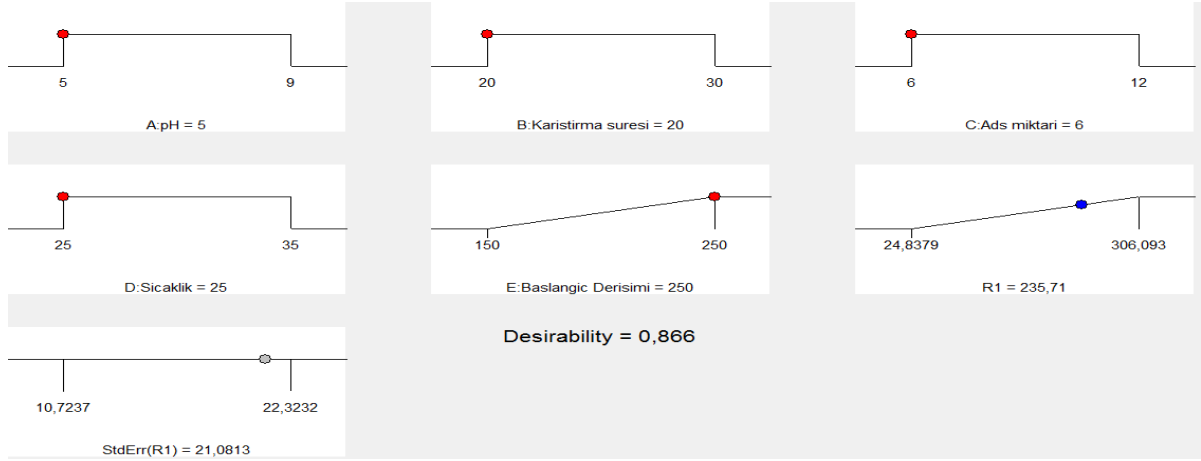
Şekil 3.20'de verilen grafikler sıcaklık-adsorban miktarı ikili etkileşimlerini incelemektedir. Bu grafiklerdeki etkileşimler incelendiğinde sıcaklığın 35 °C'den 25 °C'ye doğru düşüşü ve adsorban miktarının da 12 mg'dan 6 mg'a doğru azalışı adsorpsiyonun artmasına katkı sağladığı tespit edildi.



Şekil 3.20. Adsorban miktarı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Benkartoussa ve ark. (2015), patates kabuğu kullanarak sulu çözeltiden EST boyar maddesini gidermeye çalışmıştır. Adsorpsiyon üzerine çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. 25 ppm'lik çözeltinin kendi pH'sı olan 6.41'de çözelti içerisine 0.8 g adsorban eklenip 20 °C sıcaklıkta 650 rpm çalkalama hızında 60 dakikalık sürede sulu çözeltiden EST boyar maddesinin %70'inin giderildiği tespit edilmiştir.

Çalışmamızda; EST boyar maddesinin biyogideriminde kestane kabuğunun adsorban olarak kullanılması MKT'de dizayn edilen deneysel çalışmada parametrelerin optimum değerleri ve arzu edirlilik değeri Şekil 3.21'de özetlenmiştir.



Şekil 3.21. Değişkenlerin optimum değerleri

Metilen mavisi boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi için yine MKT kullanılarak deneysel dizayn oluşturuldu. Bu amaçla araştırılan parametreler ve değer aralıkları Tablo 3.11’de sunuldu. Bu parametreler ve aralıkları MM boyar maddesi kullanılan çay atığı ve kestane kabuğu için kullanıldı.

Tablo 3.11. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız değişkenler	Seviyeler			Yıldız noktalar $\alpha=2$	
	Düşük nokta(-1)	Merkez nokta(0)	Yüksek nokta(+1)	- α	+ α
pH	5	7	9	3	11
Temas süresi (dk)	20	25	30	15	35
Adsorban miktarı (mg)	6	9	12	3	15
Sıcaklık (°C)	25	30	35	20	40
Başlangıç derişimi (ppm)	150	200	250	100	300

Metilen mavisini sulu çözeltilerden gidermek için adsorban olarak çay atığı kullanıldı ve pH, temas süresi, adsorban madde miktarı, sıcaklık ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu sırasıyla X_1 , X_2 , X_3 , X_4 ve X_5 şeklinde kodlandı ve parametrelerin değer aralıkları Tablo 3.12’de verildi. Parametrelerin değer aralıkları ve etkileri şekil ve tablolarla verilerek sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirildi.

Tablo 3.12. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan çay atığı için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçlar

Deney Sıra No	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	MM/Çay atığı (mg g ⁻¹)
1	7	25	9	30	200	359.9
2	9	30	6	25	150	455.6
3	5	30	6	35	150	361.7
4	7	35	9	30	200	329.4
5	7	25	9	30	200	371.8
6	7	25	9	30	200	329.7
7	5	20	12	25	250	322.0
8	7	25	9	30	100	211.8
9	7	25	9	30	200	313.9
10	9	30	12	25	250	379.1
11	7	25	9	30	300	512.3
12	9	20	6	35	250	679.6
13	9	20	12	25	250	336.4
14	7	25	9	30	200	310.4
15	7	25	3	30	200	721.1
16	3	25	9	30	200	311.9
17	9	20	12	25	150	244.7
18	5	20	12	25	150	210.8
19	9	30	6	35	150	447.3
20	7	25	9	30	200	348.9
21	5	30	12	35	250	329.7
22	9	20	12	35	150	239.9
23	9	30	6	35	250	628.4
24	5	30	12	25	150	214.5
25	5	20	6	35	250	664.3
26	7	15	9	30	200	308.7
27	5	20	12	35	150	198.2
28	5	30	6	25	150	394.9
29	5	20	12	35	250	299.6
30	9	30	12	35	250	377.1
31	9	20	6	25	150	469.0
32	7	25	9	40	200	368.8
33	9	20	12	35	250	354.2
34	9	20	6	25	250	688.1
35	7	25	15	30	200	203.4
36	5	30	6	35	250	624.2
37	5	20	6	25	150	374.7
38	9	30	6	25	250	703.1
39	9	30	12	35	150	243.9
40	9	30	12	25	150	243.4
41	11	25	9	30	200	441.6
42	5	30	12	35	150	223.8
43	7	25	9	20	200	393.6
44	7	25	9	30	200	311.9
45	5	20	6	25	250	657.4
46	5	30	12	25	250	307.6
47	5	30	6	25	250	619.7
48	7	25	9	30	200	287.3
49	9	20	6	35	150	397.4
50	5	20	6	35	150	322.7

MKT ile dizayn edilen ve elde edilen deneysel verilerin cevap kısmına yazılarak oluşturulan quadratik modelde varyans analizi yapıldı ve sonuçlar Tablo 3.13'te sunuldu.

Tablo 3.13. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F- değeri	p-değeri p>F	Anlamlılık
Model	1.071E+006	20	53560.59	87.87	< 0.0001	Önemli
X_1	26055.05	1	26055.05	42.74	< 0.0001	
X_2	467.16	1	467.16	0.77	0.3885	
X_3	6.246E+005	1	6.246E+005	1024.70	< 0.0001	
X_4	1944.56	1	1944.56	3.19	0.0845	
X_5	3.114E+005	1	3.114E+005	510.81	< 0.0001	
$X_1 X_2$	56.18	1	56.18	0.092	0.7636	
$X_1 X_3$	581.60	1	581.60	0.95	0.3368	
$X_1 X_4$	172.41	1	172.41	0.28	0.5989	
$X_1 X_5$	440.87	1	440.87	0.72	0.4020	
$X_2 X_3$	540.85	1	540.85	0.89	0.3540	
$X_2 X_4$	133.56	1	133.56	0.22	0.6432	
$X_2 X_5$	804.69	1	804.69	1.32	0.2600	
$X_3 X_4$	1877.68	1	1877.68	3.08	0.0898	
$X_3 X_5$	41693.89	1	41693.89	68.40	< 0.0001	
$X_4 X_5$	423.66	1	423.66	0.70	0.4113	
X_1^2	6838.24	1	6838.24	11.22	0.0023	
X_2^2	1.11	1	1.11	1.816E-003	0.9663	
X_3^2	41449.95	1	41449.95	68.00	< 0.0001	
X_4^2	7899.66	1	7899.66	12.96	0.0012	
X_5^2	3828.98	1	3828.98	6.28	0.0181	
Artan Madde	17677.49	29	609.57			
Uyum Eksikliği	11885.12	22	540.23	0.65	0.7915	Önemsiz
Saf Hata	5792.37	7	827.48			

*p<0.01 çok önemli; 0.01<p<0.05 önemli; p>0.05 önemsiz

ANOVA tablosunda modelin geçerlilik kriteri olan p-değerinin <0.0001 olması kullandığımız modelin önemli olduğunu ve elde edilen sonuçların anlamlı olduğunu göstermektedir. Varyans analizi sonucunda elde edilen modelin F-değeri (87.87) önerilen modelin önemli olduğunu ve model terimlerinin de anlamlı olduğunu göstermektedir. “p” değeri 0.05’ten küçük olan X_1 , X_3 , X_5 , X_3X_5 , X_1^2 , X_3^2 , X_4^2 , X_5^2 parametreleri istatistiksel olarak önemli olan model terimleridir. 0.1’den büyük değerler model terimlerinin anlamlı olmadığını göstermektedir. MM boyar maddesinin biyogideriminde çay atığı adsorban olarak kullanıldığında pH, başlangıç derişimi ve adsorban miktarının oldukça önemli

faktörler olduğu tespit edildi. Modelin R^2 değeri ve diğer uygunluk testlerini içeren değerler tablo 3.14'te sunulmuştur. R^2 , düzeltilmiş R^2 , öngörülen R^2 değeri modelimizin anlamlı ve geçerli olduğunu teyit etmektedir.

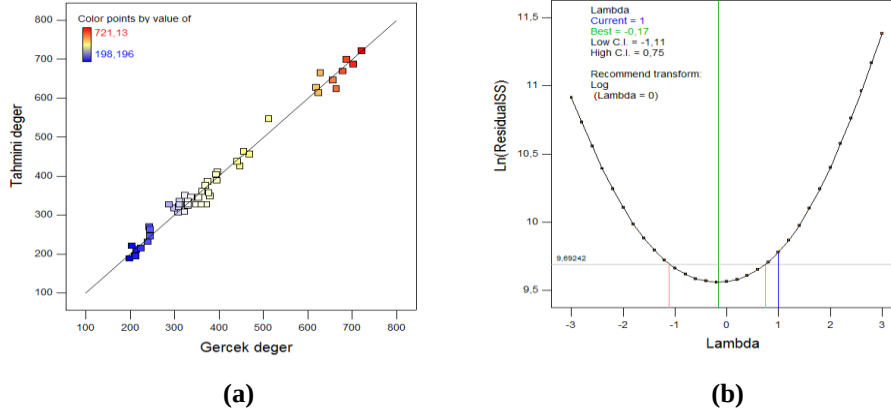
Tablo 3.14. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler

Regresyon katsayısı, R^2	0.9838
Düzeltilmiş R^2 değeri	0.9726
Öngörülen R^2 değeri	0.9531
Varyasyon katsayısı %	6.35
Sinyal/gürültü oranı	33.274

Quadratik modelden türetilen ve gerçek faktörler cinsinden verilen denklem, her bir faktörün verilen seviyeleri için cevap hakkında tahminlerde bulunmak için kullanılabilir. Uyumu istatistiksel olarak onaylanan modelin gerçek faktörler kullanılarak elde edilen denklemi Eşitlik (3.4)'te verilmiştir.

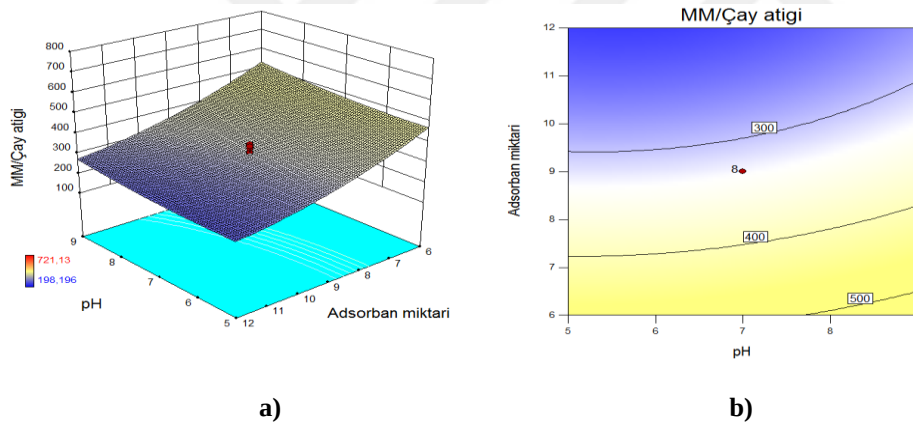
$$\begin{aligned} \text{mg MM/g Çay atığı} = & 1225.2 - 20.9X_1 - 1.5X_2 - 82.7X_3 - 47.03X_4 + 2.5X_5 + \\ & 0.1X_1X_2 - 0.7X_1X_3 - 0.2X_1X_4 - 0.03X_1X_5 + 0.3X_2X_3 + 0.08X_2X_4 - 0.02X_2X_5 + \\ & 0.5X_3X_4 - 0.2X_3X_5 + 0.01X_4X_5 + 3.7X_1^2 + 7.4E - 003X_2^2 + 3.9X_3^2 + 0.6X_4^2 + \\ & 4.4E - 003X_5^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Eşitlik 3.4'ten elde edilen tahmini değerler ile gerçek değerler arasındaki uyum Şekil 3.22(a)'da gösterilmiştir. MM boyar maddesinin biyogideriminde çay atığı kullanıldığında; adsorplanan MM değerleri için model tahminlerinin deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlendi. Şekil 3.22(b)'de Box-Cox güç dönüşümü grafiğinde gerekli dönüşümler sağlanarak grafikler verilmiştir.



Şekil 3.22. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, (b) Box-Cox güç dönüşümü grafiği

Elde edilen 3D cevap yüzey grafikleri ve 2D kontur grafikleri incelendiğinde; pH 5'ten 9'a doğru yükseldikçe ve adsorban miktarı 6 mg'a doğru azaldıkça çay atığı üzerine adsorplanan MM miktarının arttığı gözlemlendi (Şekil 3.23).



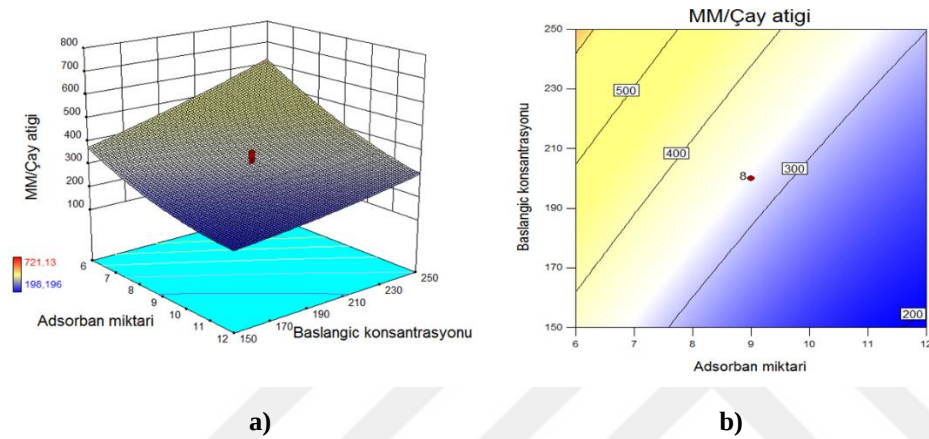
Şekil 3.23. Adsorban miktarı ve pH'in adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği

Uçucu kül sülfürik asitle muamele edildikten sonra adsorbanın yüzey alanı ve boşluk hacmi büyütülerek MM'nin adsorpsiyonu için kullanılabilirliği Lin ve ark. (2008), tarafından araştırılmıştır. Yüksek pH'larda uçucu külün metilen mavisini daha yüksek kapasiteyle adsorpladığı rapor edilmiştir. Ham uçucu küle göre asitle işlem görmüş uçucu külde boyar madde giderme veriminin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Gündüz (2019), metilen mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorban olarak; çevre dostu, düşük maliyetli ve gıda atığı olan susam küspesini tercih etmiştir. Sulu çözeltilerdeki başlangıç metilen mavisi boya konsantrasyonunu 200 ppm'de sabit tutarak, farklı sıcaklık, pH ve adsorban değerlerinde 25 dakika süresince adsorpsiyon deneylerini

gerçekleştirmiştir. Optimum proses parametrelerini 20 °C sıcaklık, pH 9 ve 2 g/100 mL adsorban miktarı olarak tespit etmiştir. Optimum proses şartlarında elde edilen metilen mavisi giderimi %92.26 ve birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı (qe) ise 9.23 mg g⁻¹ olarak rapor edilmiştir.

Şekil 3.24'teki grafiklerden de açıkça anlaşılabileceği gibi başlangıç derişiminin artması ve adsorban miktarının 12 mg'dan 6 mg'a azalması adsorplanan MM miktarını arttırmıştır.

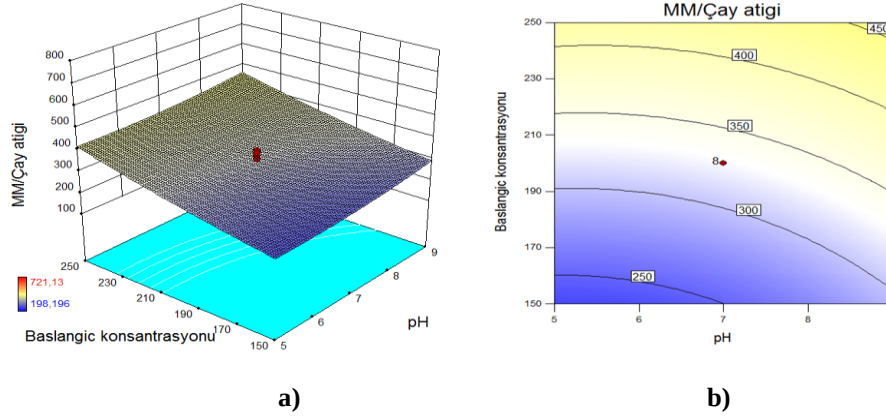


Şekil 3.24. Adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Kannan ve Sundaram (2001), yaptıkları çalışmada; MM boyar maddesini ticari aktif karbonla ve aktifleştirilmiş tarımsal atıklarla (bambu ağacı, fındık kabuğu, yer fıstığı kabuğu, pirinç kabuğu) yüksek kapasitelerde adsorplayabildiği bulunmuştur.

Metilen mavisinin sulu çözeltiden adsorpsiyon tekniği ile gideriminde *Platanus orientalis* L. (Doğu çınarı) bitkisi adsorban olarak kullanılmıştır. Biyosorpsiyon üzerine pH, temas süresi, başlangıç adsorbat derişimi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Araştırma sonucunda optimum koşullar olarak; pH 7, 200 mg L⁻¹ başlangıç derişimi, 20 °C ve 80 dk'lık temas süresi uygun bulunmuştur. Optimum koşullar altında maksimum boya biyosorpsiyonu % 94-97 olarak belirlenmiştir (İmecik ve ark., 2014).

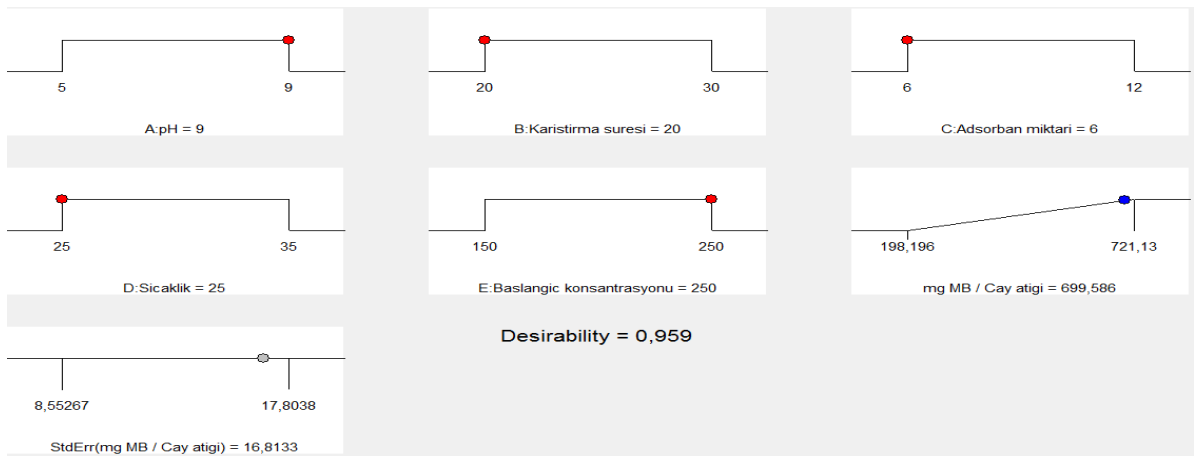
Şekil 3.25'te verilen grafikleri incelediğimizde; başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve pH arasında bir ilişki olduğunu ve bu ilişkinin adsorpsiyonu pozitif yönde etkilediği tespit edildi. Başlangıç derişimi ve pH değeri arttıkça çay atığının absorpladığı metilen mavisinin miktarında artış gözlemlendi.



Şekil 3.25. Başlangıç derişimi ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiğı b) Kontur grafiğı

Özmetin (2007), yaptığı çalışmada; metilen mavisinin illit yüzeyinde adsorpsiyon kinetiğini karıştırma hızı, boyar madde konsantrasyonu, pH, elektrolit konsantrasyonu, süspansiyon katı-sıvı oranı ve sıcaklık değişimi ve adsorplanan boyar madde konsantrasyonundaki değişimler yardımıyla belirlemiştir. Metilen mavisini çözeltisinde illitin adsorpsiyon hızının, artan pH ile arttığı ve artan çözelti başlangıç pH'larında oksit-çözelti ara yüzeyi negatif yüklenip katyonik boyar madde ile etkileşimin kolaylaştığı tespit edilmiştir. Artan boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve süspansiyon katı-sıvı oranıyla ile illit yüzeyinde adsorplanan boyar madde miktarında artış olduğu gözlenmiştir.

Çalışmada çay atığının maksimum oranda MM boyar maddesini adsorbe edebilmesi için kullanılan parametrelerin optimum noktaları Şekil 3.26'da verilmiştir. Optimizasyon çalışmasında arzu edilirlilik değeri 0.959 olarak elde edildi.



Şekil 3.26. Değişkenlerin optimum noktaları

Metilen mavisini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için bir diğer adsorbanımız olan kestane kabuğu için deneysel tasarım yine MKT ile gerçekleştirildi ve parametrelerin değer aralıkları Tablo 3.15’te verilmiştir. Deneysel çalışmalardan sonra elde edilen cevap olan MM/kestane kabuğu (mg g^{-1}) değerleri MKT’de yerine yazılarak varyans analizi gerçekleştirildi ve varyans analizi sonuçları Tablo 3.16’da sunuldu.



Tablo 3.15. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan kestane kabuğu için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları

Deney Sıra No	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	MM/Kestane kabuğu (mg g ⁻¹)
1	5	20	12	25	250	334.9
2	7	25	9	20	200	384.7
3	3	25	9	30	200	321.1
4	5	20	6	35	250	647.8
5	9	20	12	25	150	242.8
6	9	30	12	25	150	247.5
7	7	25	15	30	200	231.4
8	5	20	12	25	150	227.1
9	5	30	6	25	150	354.1
10	7	25	3	30	200	949.9
11	9	30	12	25	250	356.9
12	7	25	9	30	200	317.2
13	9	30	12	35	150	245.2
14	5	30	12	35	150	223.9
15	9	30	6	35	150	481.4
16	9	30	6	25	150	481.3
17	9	20	12	35	150	242.3
18	5	20	12	35	250	326.6
19	9	30	12	35	250	393.4
20	7	25	9	30	200	347.9
21	7	25	9	30	100	202.0
22	5	30	6	35	250	678.8
23	5	20	6	25	250	651.9
24	5	30	12	25	150	223.4
25	7	15	9	30	200	344.6
26	5	20	6	25	150	452.8
27	9	30	6	35	250	790.4
28	7	25	9	30	200	343.6
29	5	30	12	35	250	348.8
30	7	25	9	30	300	536.9
31	7	25	9	30	200	363.5
32	7	25	9	30	200	308.5
33	5	20	12	35	150	224.3
34	5	30	12	25	250	352.8
35	9	20	6	35	250	776.5
36	9	20	12	35	250	390.5
37	7	35	9	30	200	315.7
38	9	30	6	25	250	788.5
39	9	20	6	25	250	793.2
40	5	30	6	35	150	407.5
41	11	25	9	30	200	444.4
42	9	20	6	25	150	481.7
43	5	30	6	25	250	617.5
44	7	25	9	30	200	365.1
45	7	25	9	30	200	332.5
46	9	20	12	25	250	407.3
47	7	25	9	40	200	337.1
48	9	20	6	35	150	487.1
49	5	20	6	35	150	444.5
50	7	25	9	30	200	329.7

Tablo 3.16. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F- değeri	p-değeri p>F	Anlamlılık
Model	1.525E+006	20	76241.7	93.24	< 0.0001	Önemli
X_1	44588.4	1	44588.4	54.53	< 0.0001	
X_2	988.6	1	988.6	1.21	0.2806	
X_3	8.952E+005	1	8.952E+005	1094.80	< 0.0001	
X_4	1.002E-003	1	1.002E-003	1.225E-006	0.9991	
X_5	3.722E+005	1	3.722E+005	455.19	< 0.0001	
$X_1 X_2$	135.4	1	135.4	0.17	0.6870	
$X_1 X_3$	9828.07	1	9828.07	12.02	0.0017	
$X_1 X_4$	204.07	1	204.07	0.25	0.6212	
$X_1 X_5$	4643.4	1	4643.4	5.68	0.0239	
$X_2 X_3$	550.8	1	550.8	0.67	0.4185	
$X_2 X_4$	1240.3	1	1240.3	1.52	0.2280	
$X_2 X_5$	580.8	1	580.8	0.71	0.4062	
$X_3 X_4$	256.9	1	256.9	0.31	0.5794	
$X_3 X_5$	39122.2	1	3912.2	47.84	< 0.0001	
$X_4 X_5$	0.5	1	0.5	5.833E-004	0.9809	
X_1^2	6786.4	1	6786.4	8.30	0.0074	
X_2^2	60.5	1	60.5	0.074	0.7875	
X_3^2	1.417E+005	1	1.417E+005	173.27	< 0.0001	
X_4^2	2647.2	1	2647.2	3.24	0.0824	
X_5^2	4050.02	1	405.02	4.95	0.0340	
Artan Madde	23713.9	29	817.7			
Uyum Eksikliği	20795.02	22	945.2	2.27	0.1345	Önemsiz
Saf Hata	2918.9	7	416.9			

*p<0.01 çok önemli; 0.01<p<0.05 önemli; p>0.05 önemsiz

Varyans analizi sonucunda elde edilen ANOVA tablosuna göre; F-değerinin 93.24 olduğu ve önerilen modelin önemli olduğu tespit edildi. Aynı zamanda “p” değeri 0.05’ten küçük olan X_1 , X_3 , X_5 , X_1X_3 , X_1X_5 , X_3X_5 , X_1^2 , X_3^2 , X_5^2 model terimlerinin de istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermektedir. 0,1’den büyük değerler model terimlerinin anlamlı olmadığını göstermektedir. MM boyar maddesinin biyogideriminde kestane kabuğu kullanıldığında pH, başlangıç derişimi ve adsorban miktarının oldukça önemli faktörler

olduğu görülmektedir. Aynı zamanda regresyon katsayısının (Tablo 3.17) 0.75'ten büyük olması da kullanılan modelin geçerli olduğunu teyit etmektedir. Uyum eksikliği F-değeri 2.27 olduğundan model programa uygunluk göstermiştir. Uyum eksikliği değeri ne kadar küçükse, modeldeki uyumsuzlukların o derece önemsiz olduğunu vurgular.

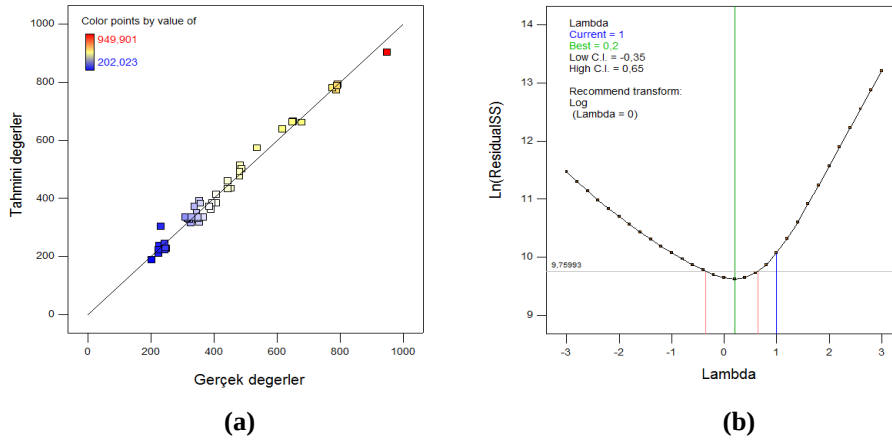
Tablo 3.17. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler

Regresyon katsayısı	0.9847
Düzeltilmiş R² değeri	0.9741
Öngörülen R² değeri	0.9448
Varyasyon katsayısı %	6.84
Sinyal/gürültü oranı	38.490

Gerçek faktörler cinsinden verilen denklem, her bir faktörün verilen seviyeleri için cevap hakkında tahminlerde bulunmak için kullanılabilir. Faktörlerin yüksek seviyeleri (+1), düşük seviyeleri (-1) olarak kodlandı. Bu denklem, faktör katsayılarını karşılaştırarak göreceli etkisini belirlemek için kullanışlıdır. Denklem Eşitlik (3.6)'da verilmiştir.

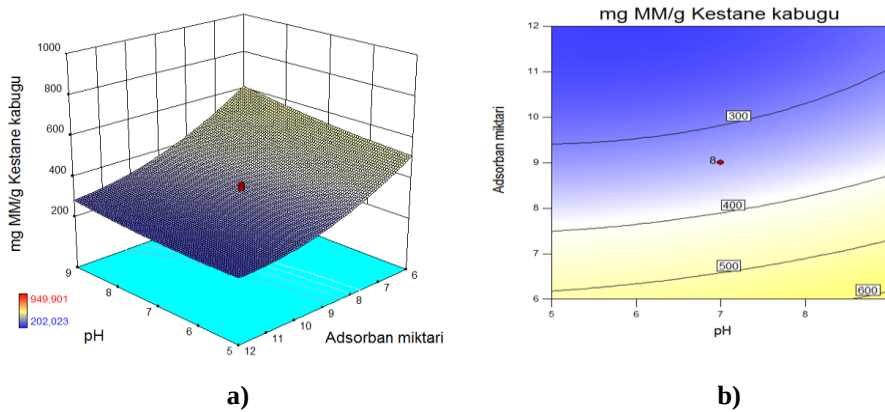
$$\begin{aligned}
 \text{mg MM/g Kestane kabuğu} = & 1459.9 - 29.6X_1 - 18.5X_2 - 117.1X_3 - 24.7X_4 + \\
 & 0.9X_5 + 0.2X_1X_2 - 2.9X_1X_3 - 0.3X_1X_4 + 0.1X_1X_5 + 0.3X_2X_3 + 0.2X_2X_4 + 0.02X_2X_5 - \\
 & 0.2X_3X_4 - 0.2X_3X_5 + 4.9E - 004X_4X_5 + 3.6X_1^2 + 0.05X_2^2 + 7.4X_3^2 + 0.4X_4^2 + \\
 & 4.5E - 003X_5^2
 \end{aligned}
 \tag{3.6}$$

Şekil 3.27(a)'da MM boyar maddesinin biyogideriminde kestane kabuğu kullanıldığında tahmin edilen verilerin gerçek değerlerle uyumlu olduğu yüksek R² değeri ile teyit edildi. Box-Cox güç dönüşümü için Şekil 3.27(b)'de verilen grafiğe göre; modelimiz için bulunan değer 1, sistem için bu değer 0.2 olup dönüşüme gidilmesi gerektiği lambda değerine (Lambda=0) bakılarak tespit edildi ve gerekli dönüşümler yapıldı.



Şekil 3.27. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, (b) Box-Cox güç dönüşümü grafiği

Şekil 3.28'deki pH-adsorban miktarı etkileşimini gösteren 3D cevap yüzey grafiği ve 2D kontur grafiği incelendiğinde; pH 5'ten 9'a doğru yükseldikçe ve adsorban miktarı azaldıkça kestane kabuğunun absorpladığı MM miktarının arttığı tespit edildi.

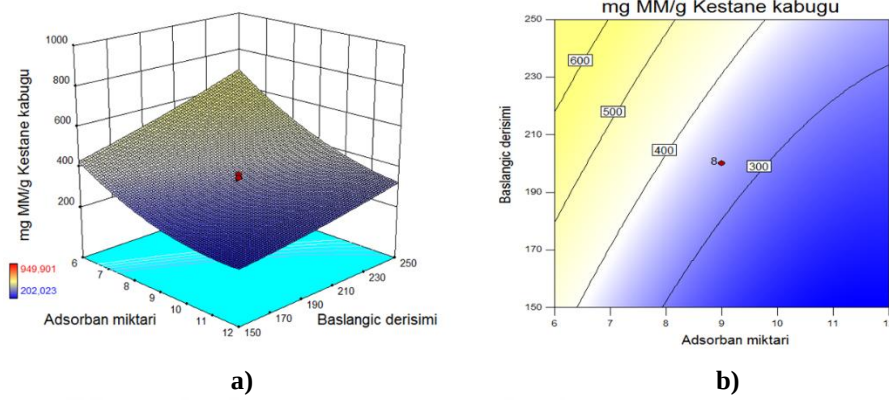


Şekil 3.28. pH ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi a) Cevap yüzey grafiği b) Kontur grafiği

Garg ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada formaldehit ve sülfürik asit ile ön işlemden geçirilmiş Hint gül ağacı (*Dalbergia sissoo*) talaşını atık sulardan MM'nin uzaklaştırılması amacıyla kullanmışlardır. Adsorban miktarı, boyanın başlangıç konsantrasyonu, pH ve karıştırma süresi gibi sistemin farklı değişkenlerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre adsorban miktarı arttıkça uzaklaştırılan boya miktarının arttığı, adsorpsiyon için optimum pH'ın 7 olduğu ve deney başlangıcından 30 dk sonra boyanın maksimum olarak ayrıldığı bulunmuştur.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonu-adsorban miktarı arasındaki etkileşiminin gösterildiği (Şekil 3.29), 3D cevap yüzey ve 2D kontur grafiklerinden de açıkça

anlaşılacağı gibi başlangıç derişiminin artması ve adsorban miktarının azalması adsorplanan MM miktarını arttırdığı tespit edildi.

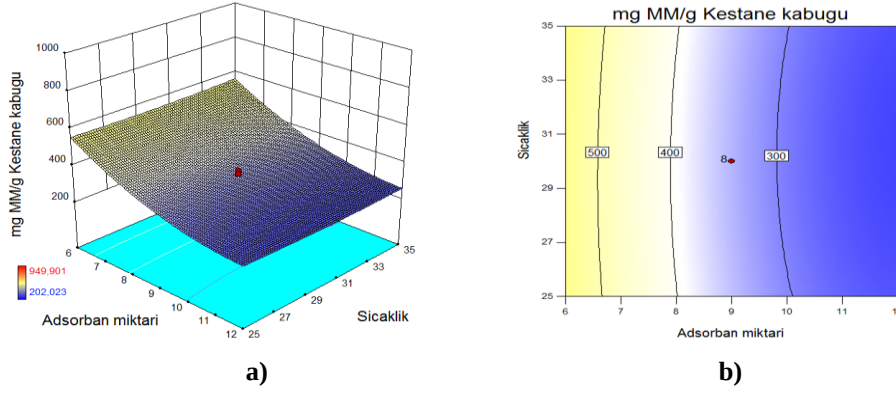


Şekil 3.29. Başlangıç derişimi ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Basic Blue 9 boyar maddelerin adsorpsiyonunda perlitin adsorbent olarak etkili olduğu Doğan ve ark. (2004), tarafından belirlenmiştir. Perlit ile adsorpsiyon deneylerinde ilk 30 dakikada sistemin dengeye ulaştığı gözlenmiş ve adsorpsiyon hız sabitinin; boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın artışı ile arttığı tespit edilmiştir.

Hameed (2009), katyonik bir boya olan MM'nin giderimi için Malezya'da çok fazla atık olarak bulunan papaya tohumu kullanmıştır. Beç adsorpsiyon çalışmalarında boyar maddenin başlangıç konsantrasyonunu 50-360 mg L⁻¹, pH'ı 3-10 ve adsorban miktarını 0.05-1.0 g aralığında 30 °C'de çalışmıştır. Elde edilen sonuçların Langmuir izotermine uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 555.557 mg g⁻¹ olduğu bulunmuştur.

Şekil 3.30'da adsorban miktarı-sıcaklık etkileşimi verilmiştir. Sıcaklığın MM adsorpsiyonuna ciddi bir katkısı gözlenmezken, adsorban miktarındaki azalış ile kestane kabuğunun absorpladığı MM miktarının arttığı tespit edildi.



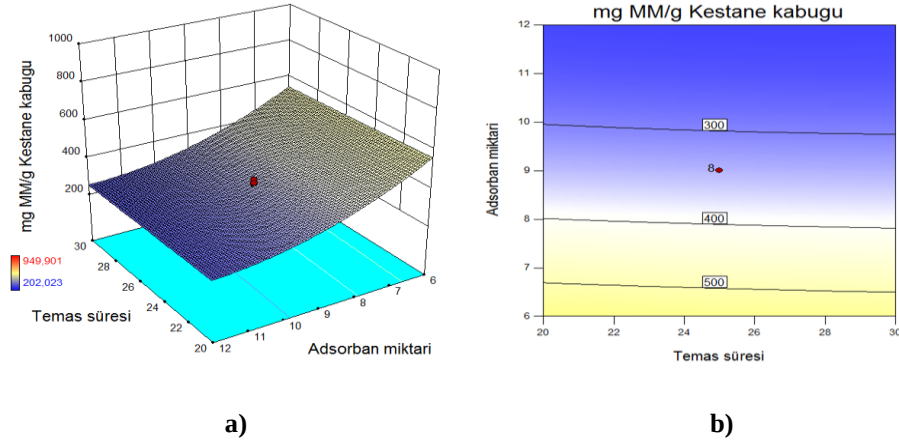
Şekil 3.30. Sıcaklık ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Kurutulmuş fıstık kabukları ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve parçacık boyutu etkisini inceleyip, optimum deneysel koşulları Özer (2004), tarafından araştırılmıştır. Çalışma sonucunda kurutulmuş fıstık kabuklarının MM'nin gideriminde iyi bir adsorplayıcı olduğu rapor edilmiştir.

Çalışmada gıda endüstrisi atık çamurundan edilen aktif karbon kullanılmış ve aktif karbon aktive edilmiştir. Adsorban olarak atık maddenin kullanımı ve ekonomik olması açısından önemlidir. Adsorpsiyon izotermeleri Langmuir and Freundlich modellerine göre çizildi ve MM'yi adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 23.6 mg g^{-1} and 14.2 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Veriler metilen mavisinin adsorpsiyonunun Langmuir denkleminde en uygun denklem olduğu tespit edilmiştir (Mahapatra ve ark., 2012).

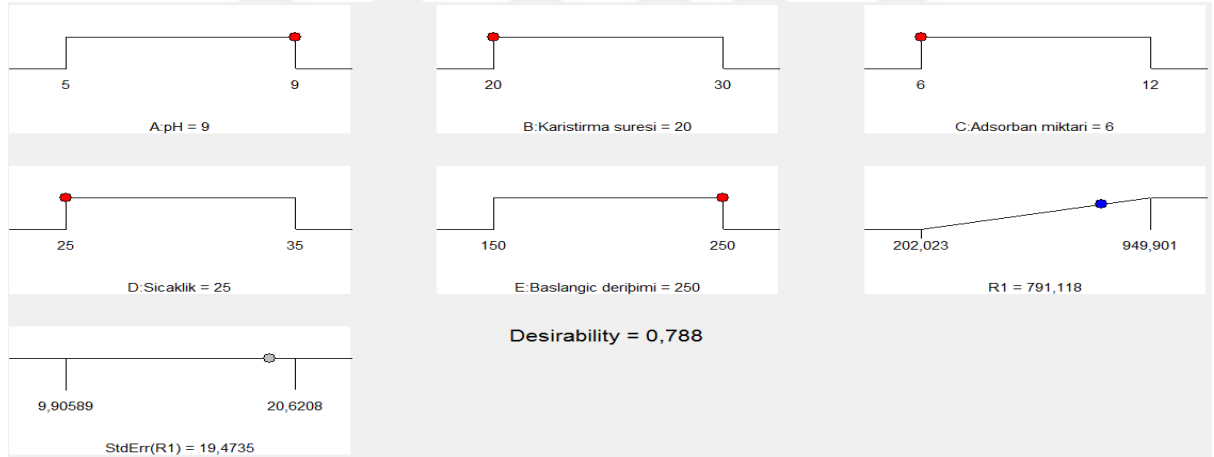
Şekil 3.31'de verilen 3D cevap yüzey grafiği ve 2D kontur grafikleri incelendiğinde; adsorban miktarı 6-7 mg arasında iken 25 dk'lık temas süresiyle adsorpsiyonun arttığı tespit edildi.

Yağız (2016), yaptığı çalışmada kivi kabuğunun metilen mavisi ve rhodamine B boyar maddelerinin adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanmıştır. Kivi kabuğu ile metilen mavisi ve Rhodamine B biyosorpsiyonu üzerine pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerini ele almıştır. Çalışma sonucunda; 75 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonu, $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklık ve pH 5'te adsorpsiyonun arttığını tespit etmiştir.



Şekil 3.31. Temas süresi ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Çalışmamızda; kestane kabuğunun maksimum MM boyar maddesini adsorbe edebilmesi için incelenen parametrelerin optimum değerleri Şekil 3.32’de verilmiştir. Optimizasyon çalışmasında arzu ediliirlik değeri 0.788 olarak elde edildi.



Şekil 3.32. Değişkenlerin optimum değerleri

Metilen mavisi boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanılan bir diğer adsorban olan muz kabuğunun adsorpsiyon performansı da yine MKT ile dizayn edilen bir deneysel set oluşturularak sürdürülmüştür. Tablo 3.18’de pH, temas süresi, adsorban madde miktarı, sıcaklık ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu sırasıyla X_1 , X_2 , X_3 , X_4 ve X_5 şeklinde kodlandı ve parametrelerin değer aralıkları aşağıda sunuldu.

Tablo 3.18. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız değişkenler	Seviyeler			Yıldız noktalar $\alpha=2$	
	Düşük nokta (-1)	Merkez nokta (0)	Yüksek nokta (+1)	- α	+ α
pH	5	7	9	3	11
Temas süresi (dk)	20	25	30	15	35
Adsorban miktarı (mg)	15	20	25	10	30
Sıcaklık (°C)	25	30	35	20	40
Başlangıç derişimi (ppm)	100	150	200	50	250

Metilen mavisinin sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için muz kabuğuyla yapılan deneylerin sıralanışı ve incelenen parametrelerin değer aralıklarının yanısıra muz kabuğunun absorpladığı MM miktarları Tablo 3.19’da verilmiştir.

Tablo 3.19. Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan muz kabuğu için deneysel tasarım bileşenleri ve sonuçları

Deney Sıra No	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	MM/ Muz kabuğu (mg g ⁻¹)
1	7	25	20	20	150	144.5
2	9	20	15	35	100	132.0
3	7	25	20	30	150	155.6
4	5	20	25	25	100	78.7
5	9	30	15	25	200	250.7
6	5	30	15	35	200	224.9
7	9	30	15	35	100	131.7
8	9	30	15	25	100	132.3
9	5	30	15	25	200	248.4
10	5	20	15	25	200	255.5
11	9	20	25	35	200	155.9
12	7	25	20	30	150	151.6
13	9	20	25	25	100	79.6
14	3	25	20	30	150	125.4
15	7	25	20	30	150	149.0
16	9	30	25	35	200	177.8
17	7	25	20	40	150	143.8
18	5	20	15	35	100	129.9
19	7	35	20	30	150	144.6
20	7	25	20	30	150	146.1
21	7	25	20	30	150	146.7
22	5	30	15	35	100	117.7
23	5	20	25	25	200	155.5
24	7	25	30	30	150	112.4
25	7	25	20	30	50	39.9
26	9	20	15	25	200	256.6
27	9	20	25	35	100	84.6
28	5	20	25	35	100	71.6
29	5	20	15	25	100	127.9
30	9	30	25	25	100	79.4
31	7	25	20	30	150	140.4
32	11	25	20	30	150	148.4
33	5	20	15	35	200	241.8
34	5	20	25	35	200	150.5
35	9	30	15	35	200	265.0
36	5	30	25	25	200	154.3
37	5	30	25	35	100	74.4
38	9	30	25	25	200	165.1
39	7	25	20	30	150	159.7
40	9	20	15	25	100	131.9
41	5	30	25	35	200	159.8
42	5	30	25	25	100	78.9
43	5	30	15	25	100	129.8
44	7	25	20	30	250	234.1
45	9	20	25	25	200	158.1
46	7	25	20	30	150	143.3
47	9	30	25	35	100	92.4
48	9	20	15	35	200	248.8
49	7	25	10	30	150	266.6
50	7	15	20	30	150	147.7

Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler MKT tablosunda cevap kısmına yazıldıktan sonra çalıştırılan kuadratik modelin varyans analiz sonuçları Tablo 3.20’de ANOVA tablosu olarak verilmiştir.

Tablo 3.20. Cevap yüzey metodunda kuadratik model için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F- değeri	p-değeri p>F	Anlamlılık
Model	1.576E+005	20	7880.1	235.59	< 0.0001	Önemli
X_1	885.7	1	885.7	26.5	< 0.0001	
X_2	7.6	1	7.7	0.2	0.6361	
X_3	50169.5	1	50169.5	1499.9	< 0.0001	
X_4	16.1	1	16.1	0.5	0.4931	
X_5	98443.0	1	98443.2	2943.2	< 0.0001	
$X_1 X_2$	152.9	1	152.9	4.6	0.0411	
$X_1 X_3$	0.4	1	0.4	0.01	0.9121	
$X_1 X_4$	270.1	1	270.1	8.1	0.0081	
$X_1 X_5$	33.0	1	33.02	0.9	0.3286	
$X_2 X_3$	158.6	1	158.6	4.7	0.0377	
$X_2 X_4$	34.7	1	34.8	1.1	0.3165	
$X_2 X_5$	17.1	1	17.1	0.5	0.4804	
$X_3 X_4$	107.9	1	107.9	3.2	0.0829	
$X_3 X_5$	3219.5	1	3219.5	96.3	< 0.0001	
$X_4 X_5$	7.6	1	7.6	0.2	0.6380	
X_1^2	181.9	1	181.9	5.4	0.0268	
X_2^2	0.2	1	0.2	5.666E-003	0.9405	
X_3^2	370.3	1	370.3	110.8	< 0.0001	
X_4^2	10.3	1	10.3	0.3	0.5831	
X_5^2	178.2	1	178.2	5.3	0.0283	
Artan Madde	969.9	29	33.5			
Uyum Eksikliği	684.7	22	31.1	0.76	0.7081	Önemsiz
Saf Hata	285.3	7	40.8			

*p<0.01 çok önemli; 0.01<p<0.05 önemli; p>0.05 önemsiz

Tablodaki bilgiler ışığında MM boyar maddesinin gideriminde muz kabuğu kullanıldığında adsorpsiyon üzerine pH, adsorban miktarı ve başlangıç derişiminin model için önemli parametreler (p<0.01) olduğu ve bu değişkenlerde meydana gelecek değişimin

adsorpsiyonu etkileyeceği tespit edildi. Bu modelde MM gideriminde kullanılan adsorban madde için sıcaklık ve sürenin istatistiki olarak önemli bir farklılığa neden olmadığı ($p>0.05$) belirlendi. Adsorban miktarı ve başlangıç boyar madde derişimi arasındaki etkileşimin ve pH ile sıcaklık arasındaki etkileşimin istatistiksel açıdan önemli ($p<0.01$) olduğu belirlendi. pH-temas süresi, pH-başlangıç derişimi, temas süresi-sıcaklık, temas süresi-başlangıç boyar madde derişimi ve adsorban miktarı-sıcaklık arasındaki etkileşimlerin istatistiksel açıdan önemli olmadığı ($p>0.05$) belirlendi. pH-temas süresi arasındaki etkileşimin ve temas süresi-adsorban miktarı arasındaki ilişkinin istatistiki olarak önemli olduğu ($0.01<p<0.05$) tespit edildi.

Varyans analizi sonucunda elde edilen modelin F-değeri (235.59) önerilen modelin önemli olduğunu ve model terimlerinin de önemli olduğunu göstermektedir. “p” değeri 0.05’ten küçük olan X_1 , X_3 , X_5 , X_1X_2 , X_1X_4 , X_2X_3 , X_3X_5 , X_1^2 , X_3^2 , X_5^2 parametreleri istatistiksel olarak önemli olan model terimleri olduğu belirlendi. 0.1’den büyük değerler model terimlerinin anlamlı olmadığını göstermektedir. MM boyar maddesinin biyogideriminde muz kabuğu kullanıldığında pH, başlangıç derişimi ve adsorban miktarının oldukça önemli faktörler olduğu gözlemlendi. Ayrıca Tablo 3.21’deki R^2 değerleri de modelin uygunluğunun test edilmesi için büyük önem taşımaktadır, aynı zamanda tahmini değer ve gerçek değerlerin uyumunun da bu tablodan anlaşılabileceği üzere oldukça iyi olduğu açıktır.

Uyum eksikliği F-değeri 0,76 olduğundan model programa uygunluk göstermiştir. Uyum eksikliği değeri ne kadar küçükse model veriye o kadar uyum sağlamıştır demektir.

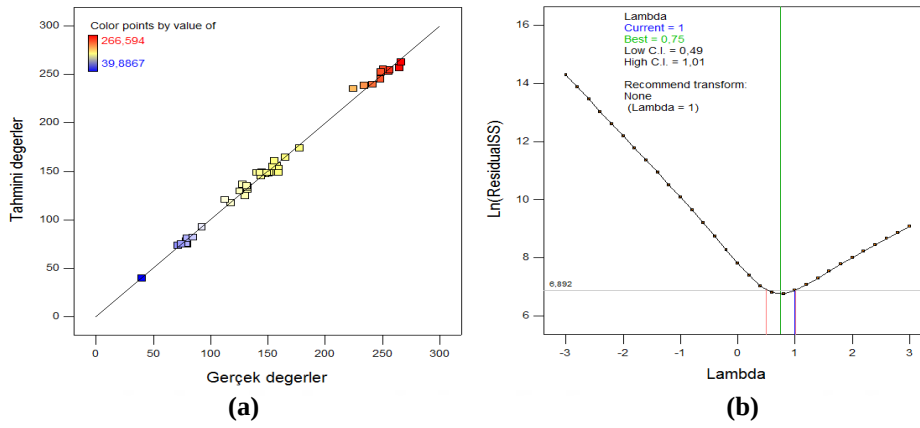
Tablo 3.21. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan değerler

Regresyon katsayısı, R^2	0.9939
Düzeltilmiş R^2 değeri	0.9897
Öngörülen R^2 değeri	0.9819
Varyasyon katsayısı %	3.78
Sinyal/gürültü oranı	59.375

Eşitlik (3.5)’te gerçek faktörler cinsinden verilen denklem, her bir faktörün verilen seviyeleri için cevap hakkında tahminlerde bulunmak için kullanılabilir. Bu eşitlik quadratik modelin bize sunduğu denklem olmakla birlikte (+) değerler sisteme pozitif katkı sunarken; (-) değerler sisteme negatif etki yapmaktadır.

$$\begin{aligned} \text{mg MM/g muz kabuğu} = & 335.9 - 4.8X_1 - 4.8X_2 - 22.6X_3 - 3.02X_4 + 1.9X_5 + \\ & 0.2X_1X_2 - 0.01X_1X_3 + 0.3X_1X_4 + 0.01X_1X_5 + 0.09X_2X_3 + 0.04X_2X_4 + 2.9E - \\ & 003X_2X_5 + 0.07X_3X_4 - 0.04X_3X_5 - 1.9E - 003X_4X_5 - 0.6X_1^2 - 3.08E - 003X_2^2 + \\ & 0.4X_3^2 - 0.02X_4^2 - 9.4E - 004X_5^2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

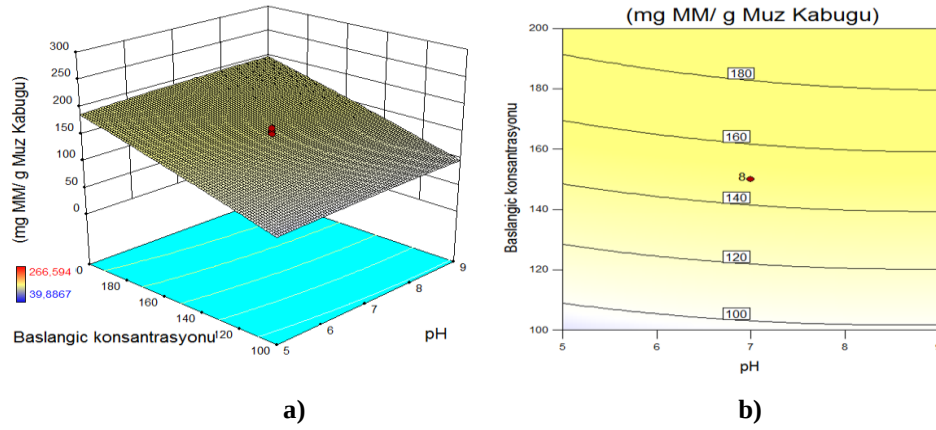
Şekil 3.33(a)'da verilen grafik, MM boyar maddesinin biyogideriminde muz kabuğu kullanıldığında gerçek ve tahmini değerler arasındaki uyumu gösterirken; Şekil 3.33(b)'de verilen Box-Cox güç dönüşümü grafiğiyle herhangi bir dönüşüme ihtiyaç duyulup duyulmadığı lambda değerine bakılarak bulunmuştur.



Şekil 3.33. (a) Gerçek değerler ve tahmini değerler arasındaki ilişki, (b) Box-Cox güç dönüşümü grafiği

Elde edilen 3D cevap yüzey grafikleri ve 2D kontur grafikleri incelendiğinde; pH ve sıcaklık arttıkça, temas süresi uzadıkça, başlangıç derişimi arttıkça, adsorban miktarı azaldıkça buna bağlı olarak muz kabuğunun absorpladığı MM miktarının da artış gösterdiği gözlemlendi.

Şekil 3.34'te verilen 3D cevap yüzey grafiği ve 2D kontur grafikleri incelendiğinde; pH değerinin artışına bağlı olarak başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyonun arttığı görüldü.

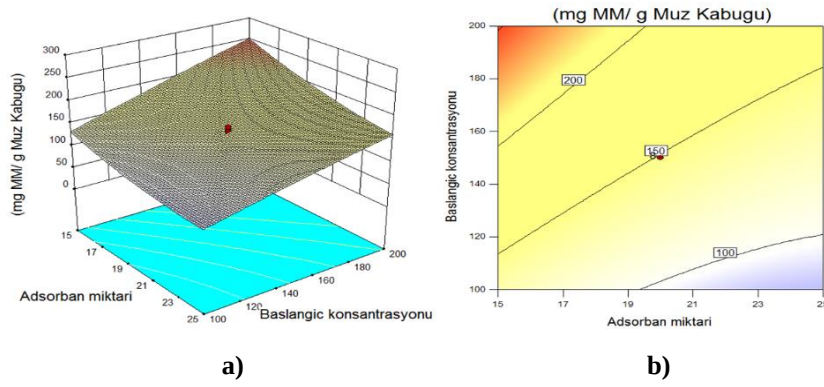


Şekil 3.34. Başlangıç konsantrasyonu ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Tasmakıran (2010), kayısı çekirdeklerinin kabuklarını aktifleştirdikten sonra sulu çözeltiden adsorpsiyon tekniği ile metilen mavisi, metil viyole, malahit yeşil ve metil oranj boyar maddelerini gidermede adsorban olarak kullanmıştır. Biyosorpsiyon üzerine; temas süresi, pH ve adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini araştırmıştır. Çalışma sonucunda; artan derişim oranıyla adsorplanan boya oranının arttığını, artan pH değerinde metilen mavisi, metil viyole, malahit yeşilinin adsorplanma oranının daha yüksek, metil oranj için ise daha düşük pH'larda adsorpsiyonun gerçekleştiğini tespit etmiştir.

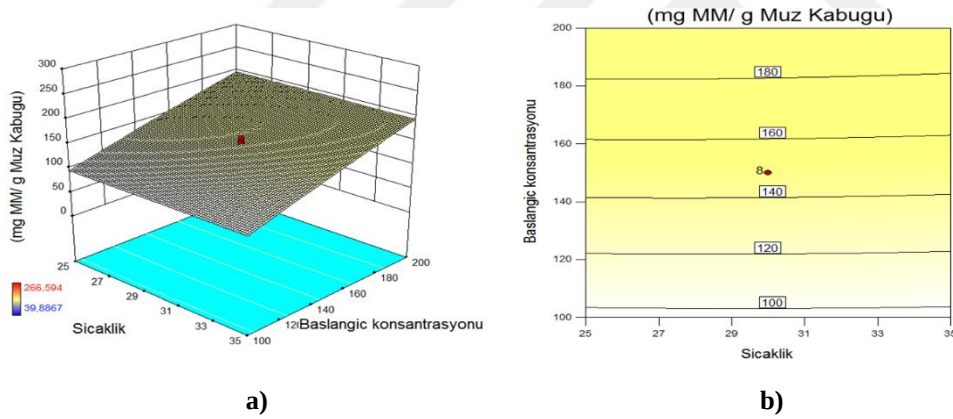
Şekil 3.35 incelendiğinde; modelin ANOVA tablosunda aralarındaki etkileşimden kaynaklı adsorpsiyonu en çok etkileyen parametreler olan adsorban miktarı ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu arasında; adsorban miktarı 25 mg'dan 15 mg'a azaldıkça ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg L⁻¹'den 250 mg L⁻¹'ye doğru arttıkça muz kabuğunun MM boyar maddesini adsorplama kapasitesinin de arttığı gözlemlendi.

Brezilya fındık kabuğunun kullanıldığı çalışmada elde edilen sonuçlarda pH arttıkça MM'nin giderim miktarının da arttığı bulunmuştur. Fakat pH 7-10 aralığında ise MM'nin giderim miktarının sabit kaldığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın da etkisinin incelendiği çalışmada sıcaklık arttıkça boyar maddenin adsorpsiyonunda azalma meydana geldiği, literatürdeki diğer çalışmalarda partikül boyutu küçük olan adsorbanların kullanılmasına rağmen bu çalışmada büyük boyutlu adsorbanlar kullanılmıştır. 500-710 µm partikül büyüklüklerinde adsorpsiyonda çok fazla bir değişimin olmadığı fakat partikül büyüklüğü azaldıkça adsorpsiyonun da arttığı bulunmuştur (de Oliveira Brito ve ark., 2010).



Şekil 3.35. Başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

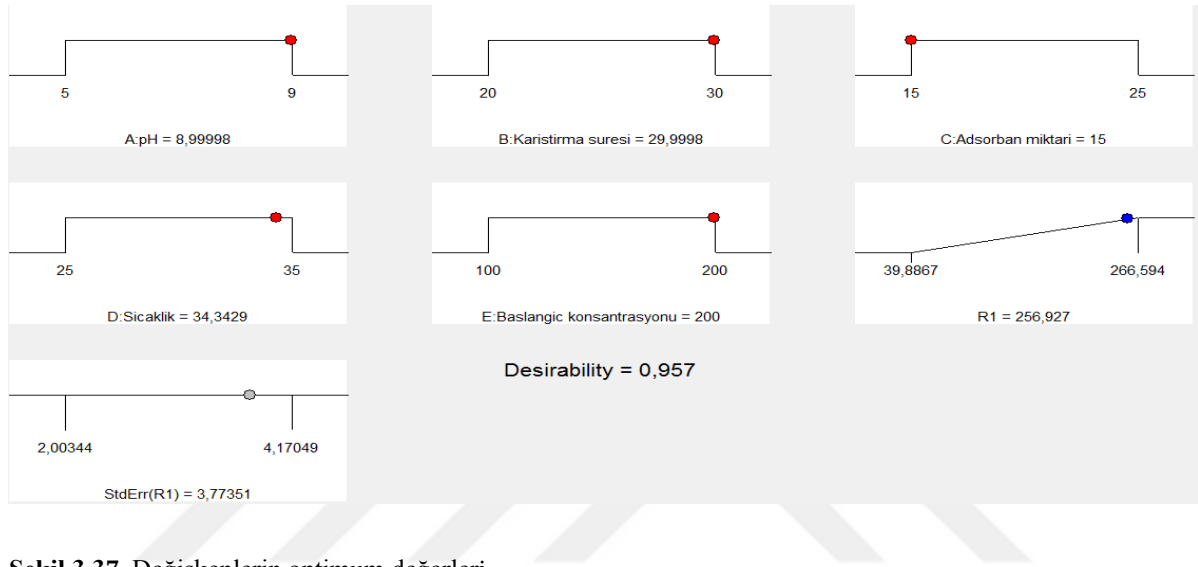
Şekil 3.36’da başlangıç konsantrasyonu-sıcaklık etkileşimi verilmiştir. 30 °C’lik sıcaklıkta artan başlangıç derişimiyle muz kabuğunun MM adsorpsiyonuna katkı sağladığı tespit edildi.



Şekil 3.36. Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi **a)** Cevap yüzey grafiği **b)** Kontur grafiği

Namal (2017), yaptığı çalışmada kimyasal modifikasyon ve mikrodalga modifikasyonu uygulanan kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu araştırmıştır. Başlangıçtaki pH düzeyinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde önemli ölçüde artış gözlemiştir. Maksimum adsorpsiyonun ise pH 12’de gerçekleştiğini, adsorpsiyon kapasitelerinin kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numuneler için sırasıyla 150.28 mg g⁻¹ ve 221.71 mg g⁻¹ olarak hesaplamıştır. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi artış gösterdiğini fakat karıştırma hızının adsorpsiyon üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığını rapor etmiştir.

Merkezi kompozit tasarım ile yapılan çalışmada EST boyar maddesinin biyogideriminde muz kabuğu kullanıldığında; 250 mg L⁻¹'lik 20 mL MM çözeltisi pH'sı 9'a ayarlanıp içerisine 15 mg adsorban eklenip, 35 °C'de, 30 dk su banyosunda 200 rpm çalkalama hızında etkileştirildiğinde muz kabuğunun MM boyar maddesini adsorplama kapasitesinin arttığı gözlemlendi. Optimum değer aralıkları Şekil 3.37'de verilmiştir. Ayrıca kabul edirlilik değeri 0.957 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.37. Değişkenlerin optimum değerleri

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kestane kabuğu, muz kabuğu ve çay atığı düşük maliyetli ve çevre dostu gıda atıklarıdır. Adsorplama kapasitesinin yüksek olmasından dolayı katyonik boyar maddelerin ve ağır metaller gibi çeşitli kirleticilerin adsorpsiyonunda sıklıkla kullanılabilen materyallerdir.

Adsorpsiyon işleminde kestane kabuğu, muz kabuğu ve çay atığı vb. doğal materyaller ham olarak kullanılabileceği gibi bu materyallerin gözenek çapı küçültülüp yüzey alanı arttırıldığında adsorplama kapasiteleri de yükseleceğinden çeşitli ön işlemler de uygulanabilmektedir. Biz bu çalışmada olarak kullandığımız maddeleri kurutup, öğüterek doğal halleriyle boyar madde giderimi için adsorpsiyon kapasitelerini araştırdık. Fakat farklı materyallere farklı yöntemler uygulanarak hem aktifleşmeleri sağlanabilir hem de yüzey alanı arttırılarak adsorpsiyonun alanı büyütülebilir.

Sadece sulu çözeltilerden boyar madde giderimi değil, ucuz doğal materyaller kullanılarak atık sulardan da kesikli veya sürekli sistemlerde adsorpsiyonla renk giderimi üzerine çalışmaların yapılması önerilmektedir.

Bu çalışma sonucu elde edilen veriler ışığında kullandığımız parametrelerin ve birbiri ile olan ilişkilerin önem arz ettiği tespit edildi. EST ve MM boyar maddelerinin sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanılan adsorban maddelerin etkili olduğu bulunmuş olup literatür çalışmalarıyla desteklenerek daha verimli sonuçların ortaya konulacağı düşünülmektedir. MM ve EST boyar maddelerinin gideriminde kullanılan adsorban maddelerin adsorpsiyon kapasitesini sıralayacak olursak;

Metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde kullanılan kestane kabuğu, çay atığı ve muz kabuğunun adsorpsiyon kapasitesi sırayla; 791.1 mg g^{-1} , 699.61 mg g^{-1} , 256.9 mg g^{-1} olarak tespit edildi. EST boyar maddesinin giderimindeki adsorplama kapasitesi kestane kabuğu için 233.7 mg g^{-1} , çay atığı için 267.3 mg g^{-1} , muz kabuğu için 296.0 mg g^{-1} olarak bulundu.

Çalışmada pH, temas süresi, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorban miktarının etkileri incelendiğinde;

Çözelti pH'sının adsorpsiyon verimine etkisinin incelendiği deneylerde, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrenin çözelti pH'sı olduğu tespit edildi. Boyar maddelerin adsorpsiyonu pH 3, 5, 7, 9 ve 11 aralığında incelendi. MM için artan pH

değerinde özellikle pH 7 dolaylarında iken, EST için düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun arttığı tespit edildi.

Karıştırma hızı ve süresi başlangıçta adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamakla beraber süre uzamasıyla adsorpsiyonun artarak maddenin dengeye ulaşma sürecinin hızlandığı tespit edildi. Çalışmada sabit hız olarak 200 rpm çalkalama hızı kullanıldı.

Artan boyar madde konsantrasyonunda adsorban madde üzerinde adsorplanan boyar madde miktarında da artış olduğu tespit edildi.

Sıcaklıktaki artış ile katı yüzeyinde, sınır tabakada ve çözeltinin viskozitesindeki azalmadan dolayı adsorban taneciklerinin iç gözeneklerinde boyar madde moleküllerinin difüzyon hızının artmasına neden olarak adsorpsiyonun hız kazanmasını sağladığı bulundu.

Sonuç olarak; bu çalışmada MM ve EST boyar maddelerinin adsorpsiyonu için kullanılan kestane kabuğu, muz kabuğu ve çay atığının uygun adsorbanlar olduğu ve diğer boyar maddelerin adsorpsiyonu için de alternatif adsorbanlar olarak kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.

Bu adsorbentler kullanılarak tutulan boyar madde moleküllerinin geri kazanımı konusu üzerine yapılan çalışmaların arttırılması gerektiği düşünülmektedir. Bunun için ortam parametrelerinin desorpsiyon hızına etkileri üzerine araştırmaların yaygınlaştırılabileceği ve farklı parametrelerin sisteme eklenerek literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abass, A.K., Kadhim, Z.M.,** 2019. Bioadsorption of eriochrome black T (EBT) onto Iraqi rice husk as adsorbent. *The 2nd International Conferences on Materials Engineering and Science*, Baghdad, Iraq, September 25-26.
- Aguila, D.M.M., Ligaray, M.V.,** 2015. Adsorption of eriochrome black T on MnO₂-coated zeolite. *International Journal of Environmental Science and Development*, 6(11):824-827.
- Ahmaruzzaman, M., Ahmed, Md.J.K., Begum, S.,** 2015. Remediation of Eriochrome Black T-contaminated aqueous solutions utilizing H₃PO₄-modified berry leaves as a non-conventional adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 56:1507–1519.
- Ahuja, S.,** 2009. Handbook of water purity and quality, 1st ed., IWA Publishing, Great Britain, eBook ISBN: 9780080921129.
- Ai, L., Zhang, C., Chen, Z.,** 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3):1515–1524.
- Akkaya, G.,** 2012. Sulu çözültiden bazı boyarmadde ve ağır metallerin adsorpsiyonu için çeşitli bitkisel atıklardan yeni tür biyosorplayıcılar hazırlanması ve karakterize edilmesi. *Doktora Tezi*, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 10s.
- Alp, T.,** 2007. Ağır metal kirliliği içeren atık sularda çeşitli türdeki maya ve küf mantarı hücrelerinin büyüme kinetiğinin ve hücrelerdeki metal biyobirikimi ile biyosorpsiyonunun karşılaştırılmalı incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 8s.
- Arunachalam, R., Annadurai, G.,** 2011. Optimized response surface methodology for adsorption of dyestuff from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Technology*, 4(1):65-72.
- Aygün, A.,** 2012. Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atık sularının elektrokoagülasyon prosesiyle arıtımı ve yanıt yüzey yöntemiyle optimizasyonu. *Doktora Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 45s.
- Aytaç, E.,** 2011. Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak tekstil atık sularının arıtılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 26s.
- Bahadır, T.,** 2005. Endüstriyel atık sulardan biyosorpsiyonla kurşun gideriminin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 26s.

- Balcı, B.**, 2007. Atık sulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 40s.
- Baran, E.**, 2012. Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin adsorpsiyonunun araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 8s.
- Barka, N., Abdennouri, M., EL Makhfouk, M.**, 2011. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(2):320-326.
- Barka, N., Ouzaouit, K., Abdennouri, M., EL-Makhfouk, M.**, 2013. Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1):52-60.
- Başaran, F.N., Bakır, G.**, 2018. Yeşil çay ile doğal boyama çalışmaları ve haslık düzeylerinin belirlenmesi. *Uluslararası Sanatta Yüksek Teknoloji Kullanımı Kongresi*, İstanbul Gelişim Üniversitesi, İstanbul, 18-20 Nisan, s. 103-113.
- Baştürk, E.**, Reaktif mavi 181 boyasının ileri oksidasyon yöntemlerinden UV/H₂O₂ prosesi ile giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray, 11s.
- Bayrakdar, O.M.**, 2009. Hata türleri ve etkileri analizi (HTEA) ve Taguchi metodunun Bonfiglioli A.Ş.'de ortak uygulaması. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 32s.
- Benkartoussa, Z.M., Karima, B., Mossaab, B.L.**, 2015. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from potato peels. *Journal des Doctoriales*, 1(3):10-13.
- Bhattacharyya, K.G., Sharma, A.**, 2005. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes Pigments*, 65(1):51-59.
- Bozkan, H.**, 2012. Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 4s.
- Bulut Kocabaş, B.**, 2015. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü kullanılarak atık sulardan Brilliant Blue R boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum, 10s-43s.

- Christie, R.M.**, 2001. Colour Chemistry, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 1-36.
- Crini, G.**, 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(6):1061–1085.
- Çeber, Y.**, 2010. Hata türü ve etkileri analizi yönteminin (FMEA) üretim sektöründe uygulanması. *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir, 21s.
- Daneshvar, E., Kousha, M., Sohrabi, M.S., Panahbehagh, B., Bhatnagar, A., Younesi, H., Sternberg, S.P.K.**, 2015. Application of response surface methodology for the biosorption of Acid Blue 25 dye using raw and hcl-treated macroalgae. *Desalination and Water Treatment*, 53:1710-1723.
- Dave, P., Kaur, S., Khosla, E.**, 2011. Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology. *Indian Journal of Chemical Technology*, 18(1):53-60.
- de Luna, M.D.G., Flores, E.D., Genuino, D.A.D., Futralan, C.M., Wan, M.W.**, 2013. Adsorption of Eriochrome Black T (EST) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls- optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(4):646-653.
- de Oliveira Brito, S.M.O., Andrade, H.M.C., Soares, L.F., de Azevedo, R.P.**, 2010. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 174(3):84–92.
- Demirtaş, C.**, 2013. Kurutulmuş ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posalarının anyonik ve katyonik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 24s.
- Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Dalkıran, V., Yıldız, C.**, 2012. Kazein yüzeyine metil violetin biyosorpsiyonu. *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1):93-102.
- Demirhan, E.**, 2017. Removal of Reactive Blue 19 from aqueous solution by peanut shell: optimization by response surface methodology. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(3):312-321.
- Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., Özdemir, Y.**, 2004. Kinetics and mechanism of removal of Methylene Blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 109(1-3):141-148.
- Dolaz, M., Gölcü, A., Bahçeci, Ş.**, 2009. Fosfonil grubu içeren yeni boyarmaddelerin ve bunların metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, elektrokimyasal ve termal davranışları, tekstil materyallerine uygulanabilirlikleri ve boyanmış materyallerin antimikrobiyal özelliklerinin araştırılması, Ulusal Genç Araştırmacı

Kariyer Geliştirme Programı (Kariyer programı) (3501)), Proje Sonuç Raporu, Proje No: 106T500, 3s.

- Dutta, S.**, 2013. Optimization of Reactive Black 5 removal by adsorption process using Box–Behnken Design. *Desalination and Water Treatment*, 51:7631–7638.
- Erdik, E.**, 2008. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitabevi, Ankara, 527s.
- Eren, İ.**, 2004. Patateslerin osmotik dehidrasyonunun Response Surface Metodu kullanılarak optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 42s.
- Ersöz, A.**, 2010. Aletli Analiz. Anadolu Üniversitesi Yayıncılık, Eskişehir, 370s.
- Fakı, A.**, 2007. Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 32s.
- Fayazi, M., Ghanei-Motlagh, M., Taher, M.A.**, 2015. The adsorption of basic dye (Alizarin red S) from aqueous solution onto activated carbon/ γ -Fe₂O₃ nano-composite: Kinetic and equilibrium studies. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40:35–43.
- Galip, F.**, 2007. Böğürtlen (Rubus sp.) Meyvesinin karbon dioksit ile süper kritik ekstraksiyonundan doğal boyar madde eldesi ve uygulanabilirliği. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3s.
- Garg, V.K., Amita, M., Hooda, R.K., Gupta, R.**, 2004. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 63(3):243–250.
- Gautam, R.K., Mudhoo, A., Chattopadhyaya M.C.**, 2013. Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and spectroscopic analysis of Alizarin Red S removal by mustard husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4):1283–1291.
- Gazigil, L.**, 2014. Düşük maliyetli sanayi atıklarından ayçekirdeği kabuğu ile boyar madde gideriminin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 20s.
- Gökçe, B., Taşgetiren, S.**, 2009. Kalite için deney tasarımı. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6(1):71-83.
- Göze, B.**, 2013. Sulu ortamdan ağır metal iyonlarının ve boyar maddelerin mikropolimerik malzemeler, kitin ve kitosan kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12s.

- Gupta, V.K., Suhas, A.,** 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal a review. *Journal of Environmental Management*, 90(8):2313-2342.
- Gül, Ü.D.,** 2011. Atık suların biyolojik arıtımına surfaktanların etkisinin belirlenmesi. *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 21s.
- Gündüz, D.,** 2019. Metilen mavisi boyasının sulu çözeltilerden susam küspesi kullanılarak adsorpsiyonu ve yanıt yüzey metodu ile optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gündüz, T.,** 2007. Enstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, Ankara, 1357s.
- Güngörmez, H.,** 2015. Doğal boyalar ve tuz. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1):57-63.
- Güvenç, S.,** 2009. Fe⁺³ iyonu ile modifiye edilmiş zeolit minerali varlığında tekstil endüstrisi banyo boyama atık suyunun heterojen fotooksidasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 15s.
- Hameed, B.H.,** 2009. Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3):939-944.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff, K.N.A.,** 2007. Adsorption of basic dye (Methylene Blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigments*, 75:143-149.
- İmecik, Z., Dığrak, M., Halipçi, H.N.,** 2014. Metilen mavisinin sulu ortamdan *Platanus orientalis* L. biyoması kullanılarak giderimi. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 4(2):64-69.
- Kabak, H.,** 2008. Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 31s.
- Kabay, N.E.,** 2002. Yeni o,o'-dihidroksi azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 16s.
- Kannan, N., Sundaram, M.M.,** 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51(1):25-40.
- Karaman, İ.,** 2010. Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 25s.

- Kasiri, M.B., Safapour, S.,** 2015. Exploring and exploiting plants extracts as the natural dyes/antimicrobials in textiles processing. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 8:87-114.
- Kayacan, S.,** 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 32s.
- Khalid, A., Zubair, M., İhsanullah,** 2018. A comparative study on the adsorption of eriochrome black t dye from aqueous solution on graphene and acid-modified graphene. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(5):2167-2179.
- Khan, A., Wang, X., Gul, K., Khuda, F., Aly, Z., Elseman, A.M.,** 2018. Microwave-assisted spent black tea leaves as cost-effective and powerful green adsorbent for the efficient removal of Eriochrome black T from aqueous solutions. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(2):171–182.
- Kirişken, B., Kalkan, A.,** 2002. Tekstil boyar maddeleri. *Bitirme Tezi*, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Manisa.
- Kocaer, O.F., Alkan, U.,** 2002. Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1):47-55.
- Koç, B., Kaymak Ertekin, F.,** 2009. Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *The Journal of Food*, 35(1):63-70.
- Koçak, G.,** 2011. *Bacillus subtilis* ile Reaktif Black 5 boyar maddesinin renk giderim kinetiğinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 14s.
- Kousha, M., Daneshvar, E., Dopeikar, H., Taghavi, D., Bhatnagar, A.,** 2012. Box-Behnken Design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae. *Chemical Engineering Journal*, 179(1):158-168.
- Koparal, A.S., Yavuz, Y., Gürel, C., Ögütveren, Ü.B.,** 2007. Electrochemical degradation and toxicity reductisabunon of C.I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1-2):100-108.
- Kristanti, R.A., Kamisan, M.K.A., Hadibarata, T.,** 2016. Treatability of Methylene Blue solution by adsorption process using *Neobalanocarpus hepmii* and *Capsicum annum*. *Water, Air and Soil Pollution*, 227(5):134-140.
- Kundakçı, Ö.,** 2015. Kesikli ve sürekli sistemlerde sıfır değerlikli demir nano tanecikleri ve manyetik biyosorbentin sentezi, karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden boyar

madde giderimi için kullanılabilirliği. *Yüksek Lisans Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 5s-10s.

Lin, J.X., Zhan, S.L., Fang, M.H., Qian, X.Q., Yang, H., 2008. Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash. *Journal of Environment Management*, 87(1):193-200.

Liu, Y., Zheng, Y., Wang, A., 2010. Response surface methodology for optimizing adsorption process parameters for Methylene Blue removal by a hydrogel composite. *Adsorption Science Technology*, 28(10):913-922.

Mahapatra, K., Ramteke, D.S., Paliwal, L.J., 2012. Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95:79–86.

Mavruz, S., 2004. Tekstilde suyun, jet makinelerinde uygulanan reaktif boyamalara etkisinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği, Adana.

Mercimek, H.A., 2007. *Trametes versicolor*'ın tekstil boyalarının gideriminde kullanım olanakları. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Mıdık, F., 2011. Reaktif sarı 145 azo boyar maddesinin ve 2,4 diklorofenoksiasetik asit pestisitinin yüksüz nano demir, fenton ve foto-fenton prosesleri ile karşılaştırmalı giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 104s.

Mittal, A., Gupta, V.K., 2010. Adsorptive removal and recovery of the azo dye Eriochrome Black T. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 92(10):1813–1823.

Moeinpour, F., Alimoradi, A., Kazemi, M., 2014. Efficient removal of Eriochrome black-T from aqueous solution using NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1):112.

Monser, L., Adhoum, N., 2002. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 26(2-3):137-146.

Montgomery, D.C., 2001. United States of America: John Wiley-Sons Inc. *Design and Analysis of Experiments*, 10-18.

Namal, O.Ö., 2017. Sulu çözeltiden modifiyeli kayısı çekirdeği kabuğu ile metilen mavisi boyasının giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.

- Nyankson, N., Kumar, R.V.,** 2019. Removal of water-soluble dyes and pharmaceutical wastes by combining the photocatalytic properties of Ag_3PO_4 with the adsorption properties of halloysite nanotubes. *Materials Today's Advances*, 4:100025.
- Oba, Ş.,** 2012. Ekstraksiyon koşulları optimize edilmiş bazı baharat ekstraktlarının köftenin depolama stabilitesi üzerine etkilerinin cevap yüzey metodu kullanılarak belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Onu, C.E., Nwabanne, J.T.,** 2014. Adsorption studies on the removal of Eriochrome Black T from aqueous solution using nteje clay. *Sop Transactions on Applied Chemistry*, 1(2):14-25.
- Orbak, İ.,** 2009. Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi. *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 50s.
- Öden, M.K.,** 2010, Sentetik tekstil atık sularında boyarmaddelerin fenton prosesi ile arıtımı. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Önal A.,** 2000. Doğal boyar maddeler. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları*, 7(1):32-37.
- Özacar, M.,** 2002. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Özer, A.,** 2004. Adsorpsiyon kinetikleri ders notları, Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
- Özdemir, F.A.,** 2008. Atık sulardan boya giderimi için yeni bir yöntem. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özmetin, E.,** 2007. İllitin elektrokinetik özellikleri ve sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi. *Doktora Tezi*, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Öztürk, A.,** 2019. Tekstil endüstrisi atık sularının sülfat radikali kullanımı ile arıtılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 51s.
- Patel, R., Suresh, S.,** 2008. Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. *Bioresource Technology*, 99(1):51-58.
- Pilatin, S.,** 2004, Beyaz çürükçül funguslar ile tekstil boyar maddelerin renginin giderilmesi. *Doktora Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Raveendra, R.S., Prashanth, P.A., Malini, B.R., Nagabhushana, B.M.,** 2015. Adsorption kinetics of bromophenol blue and eriochrome black t using bentonite

carbon composite material. *International Journal of Scientific Engineering Research*, 6(5):679-686.

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

Sabuncu, M.E., 2014. Süt ve süt ürünleri endüstrisi atık sularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında RSM kullanılarak proses optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Salman, J.M., Hameed, B.H., 2010. Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3):133-137.

Savaşkan, M., Taptık, Y., Ürgen, M., 2004. Deney tasarımı yöntemi ile matkap uçlarında performans optimizasyonu. *İTÜ Mühendislik Dergisi*, 3(6):117-128.

Şanyılmaz, M., 2006. Deney tasarımı ve kalite geliştirme faaliyetlerinde Taguchi yöntemi ile bir uygulama. *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Subaşı, A., 2010. Yanıt yüzey yöntemi yardımı ile ısı değiştirici optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 35s.

Şenyuva, E.A., 2013. Nanogözenekli kompozitler ile sudan krom(VI) iyonunun uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 11s.

Tarım, E., 2011. Kitosan ile sulu çözeltilerden krom uzaklaştırması. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Tasmakıran, A.F., 2010. Zirai yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Taşçı, Ç., 2010. Boyar maddeler. *Bitirme Ödevi*, Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü, Sakarya, 5s.

Tekindal, M.A., 2009. Yanıt yüzey metodu ve bir uygulama. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Tosun, İ., 2009. Alünit-potasyum klorür karışımı termal bozunma ürününün sulu çözeltilerden boya ve fosfat gideriminde kullanılabilirliği. *Doktora Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Turan, M.D., Altundoğan, H.S.,** 2011. Hidrometalurjik araştırmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin kullanımı. *Madencilik Dergisi*, 50(3):11-23.
- Uçar, B.,** 2009, Tekstil atık sularındaki reaktif boyaların farklı katı atıklar kullanılarak adsorpsiyonla giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Uysal, T.,** 2012. Su içerisindeki ağır metal iyonlarının Kuluncak (Malatya) vermikülitleri üzerine adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 35s.
- URL-1,** 2019. <https://merlab.metu.edu.tr/tr/uv-vis-spektrofotometresi>.16 Haziran 2019.
- URL2,** 2019.https://tr.wikipedia.org/wiki/Dosya:Eletromanyetik_dalga_tayf%C4%B1.png. 20 Aralık 2019.
- URL-3,** 2019. www.sigmaaldrich.com/catalog/product/.../b79... 01 Nisan 2019.
- Uygun, R.,** 2003. Demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Uzunoğlu, D.,** 2014. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulu ve ticari hidroksiapatit ile Acid Blue 121 boyar maddesinin adsorbsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S.,** 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26(3):266-291.
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., Kettrup, A.,** 2003. Ozonation of an Azo Dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. *Chemosphere*, 52(7):1225-1232.
- Yağız, A.,** 2016. Kivi kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden tekstil boyar maddelerin adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Yang, J., Qiu, K.,** 2010. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal*, 165(1):209–217.
- Yang, Y.Y., Li, Z.L., Wang, G., Zhao, X.P., Crowley, D.E., Zhao, Y.H.,** 2012. Computational identification and analysis of the key biosorbent characteristics for the biosorption process of reactive black 5 onto fungal biomass. *PLoS ONE*, 7(3):33-51.

- Yemiş, F., Yenil, N.,** 2018. Metilen Mavisi ve Alizarin'in lüminesans spektrometresi ile asitlik sabitlerinin tayini ve bazı metal duyarlılıklarının incelenmesi. *SÜ Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(2):317-330.
- Yıldız N.,** 2002. Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu. *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu*, Ankara.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L.,** 2000. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1-3):33-42.
- Zaida, Y., Mohd Zulkhairi, A.R.,** 2014. Removal of Methyl Red from aqueous solution by adsorption on treated banana pseudostem fibers using response surface method (RSM). *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 18(3):592-603.
- Zolgharnein, J., Adhami, Z., Shahmoradi, A., Mousavi, S.N.,** 2010. Optimization of removal of Methylene Blue by *Platanus tree* leaves using response surface methodology. *Analytical Sciences*, 26:111-116.