

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK ÖZELLİK KAZANDIRILAN DEHİDRATE ÇAY POSASI İLE
BASIC BLUE 3 VE BASIC YELLOW 51 BOYARMADDELERİNİN SULU
ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZLEM SELEN
(102118101)

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Proses ve Reaktör Tasarımı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Dursun ÖZER

Haziran, 2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK ÖZELLİK KAZANDIRILAN DEHİDRATE ÇAY POSASI İLE
BASIC BLUE 3 VE BASIC YELLOW 51 BOYARMADDELERİNİN SULU
ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Özlem SELEN
(102118101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23 Mayıs 2018
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Haziran 2018

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Dursun ÖZER (Fırat Üni.)



Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN (Fırat Üni.)



Dr. Öğr. Üyesi Ömer GÜLER (Mersin Üni.)



HAZİRAN-2018

ÖNSÖZ

Öğrenim hayatımda, değerli fikir, tavsiye ve tecrübelerini benimle paylaşan, anlayışını, yardımlarını ve desteğini asla esirgemeyen çok değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Dursun ÖZER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın yürütülmesinde maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP)'ne ve çalışmalarımı gerçekleştirmemde sağlanan uygun çalışma koşulları nedeniyle Kimya Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmamın her aşamasında yanımda olan, değerli bilgilerini benimle paylaşan, bütün zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan en büyük şansım, sevgili eşim Dr. Öğr. Üyesi Veyis SELEN'e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezim sürecinde ailemize katılan canım Oğlum'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen değerli aileme ve kıymetlim Annem'e teşekkür ederim.

Özlem SELEN
ELAZIĞ-2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VI
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
TABLolar LİSTESİ	XIII
SEMBOLLER LİSTESİ	XV
1.GİRİŞ	1
2.BOYARMADDELER	4
2.1. Boyarmadde	4
2.2. Boyarmaddelerin Tarihçesi	5
2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırması	5
2.3.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	5
2.3.2. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	7
3. TEKSTİL ATIK SULARI VE ÖZELLİKLERİ	11
3.1. Tekstil Atık Sularından Boyarmadde Giderimi	12
4. ADSORPSİYON	15
4.1. Genel	15
4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	15
4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	16
4.2. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	16
4.2.1. Langmuir İzotermi	17
4.2.2. Freundlich İzotermi	18
4.2.3. Redlich-Peterson İzotermi	19
4.2.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	20
4.3. Adsorpsiyon Termodinamiği	21
4.4. Adsorpsiyon Verimini Etkileyen Faktörler	22
4.5. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu Üzerine Yapılan Bilimsel Çalışmalar	23
5. MATERYAL VE METOD	28
5.1. Materyal	28
5.1.1. Adsorbent	28
5.1.2. Boyarmaddeler	30
5.2. Çözeltilerin Hazırlanması	31
5.3. Adsorpsiyon Deneyleri	31
5.4. Çözeltilerin Analizleri	32
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	34

6.1. Çözelti pH'ının Etkisi	34
6.2. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi	37
6.3. Adsorbent Konsantrasyonunun Etkisi	40
6.4. Sıcaklığın Etkisi	42
6.5. Adsorpsiyon Kinetiği	45
6.6. Adsorpsiyon İzotermi	50
6.7. Termodinamik Parametreler	63
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
8. KAYNAKLAR	70
9. EKLER	80
10. ÖZGEÇMİŞ	81



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETİK ÖZELLİK KAZANDIRILAN DEHİDRATE ÇAY POSASI İLE BASIC BLUE 3 VE BASIC YELLOW 51 BOYARMADDELERİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI

Özlem SELEN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran, 2018, Sayfa: 81

Bu çalışmada, boyama prosesleri atık sularında yaygın olarak bulunan C.I. Basic Blue 3 (BB3) ve C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyarmaddelerinin sulu çözeltilerinden manyetik karakter kazandırılan dehidrate çay posası ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$) kullanılarak giderimi incelenmiştir. Boyarmadde giderim verimi üzerine, başlangıç boyarmadde çözeltisi pH'ının, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun, adsorbent konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkileri zamana bağlı olarak incelenmiştir. BB3 ve BY51 katyonik boyarmaddelerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile adsorpsiyonunda optimum pH değeri 10.0 olarak saptanmıştır. Optimum sıcaklık 20 °C olarak seçilmiştir. BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin yüzde giderimi boyarmadde konsantrasyonlarının artmasıyla azalmış, adsorbent konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Sıcaklığın boyarmadde giderim verimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmalardan elde edilen sonuçlar yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik

modellere uygulanmıştır. BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun yalancı II. derece kinetik modele daha iyi uyduğunu göstermiştir. Sabit sıcaklıkta ve farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonları ile gerçekleştirilen deney sonuçlarından elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Reclich-Peterson izoterm denklemlerine uygulanarak izoterm sabitleri ile birlikte adsorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler (entalpi değişimi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°)) her bir boyarmadde için hesaplanmıştır. Adsorpsiyon dengesinin Reclich-Peterson izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada prosesin entalpi değişimi (ΔH°) BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için sırasıyla 24.59 ve 22.47 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entalpi değişiminin pozitif olması BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için hesaplanan serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri ise negatif işaretlidir ve artan sıcaklıkla mutlak değeri artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Boyarmadde, C.I. Basic Blue 3, C.I. Basic Yellow 51, Çay Posası, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$.

SUMMARY

MSc Thesis

REMOVAL OF BASIC BLUE 3 AND BASIC YELLOW 51 DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING SYNTHESIS OF MAGNETIC-DEHYDRATED TEA PULP

Özlem SELEN

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemical Engineering

June, 2018, Page: 81

In this thesis study, the removal of C.I. Basic Blue 3 (BB3) and C.I. Basic Yellow 51 (BY51) dyes, which are frequently encountered in textile industry wastewaters, was investigated using magnetic dehydrated tea pulp ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$). The effects on the removal of dyes, initial dye solution pH, initial dye concentration, adsorbent concentration and temperature, of adsorption yield and capacity, were examined in a batch system. In the adsorption of BB3 and BY51 dyes onto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$ sorbents, the optimum pH value was determined as 10.0. Optimum temperature is 20 °C. The removal percentage of BB3 and BY51 dyes were reduced by increasing the of the dye concentration and increased by increasing the adsorbent concentrations. The kinetic constants were evaluated by applying different kinetic models to experimental data in order to investigate the adsorption mechanism. It was determined that the adsorption data showed on excellent description to the pseduo-second-order model. The results of the experiments carried out at various fixed

temperatures (20, 30, 40 and 50 °C) the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson adsorption isotherm models were applied to each dye-sorbent system in order to define the adsorption equilibrium data mathematically. The model constants were determined and it was determined that the adsorption equilibrium data showed on description to the Redlich-Peterson isotherm model. In the study enthalpy changes (ΔH°) for adsorption processes of BB3 and BY51 dyes were calculated as 24.59 and 22.47 kJ/mol, respectively. The enthalpy changes of process for are positive a with that the adsorption process of BB3 and BY51 dyes by $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DH}\ddot{\text{C}}\text{P}$ is endothermic. The free energy changes related to the BB3 and BY51 dyes adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DH}\ddot{\text{C}}\text{P}$ have negative sign and the absolute values of them increased with increasing the temperature of the solutions.

Keywords: Adsorption, C.I. Basic Blue 3, C.I. Basic Yellow 51, Dye, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DH}\ddot{\text{C}}\text{P}$, Tea Pulp.

ŞEKİLLER LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 5.1	Fe ₃ O ₄ -DHÇP sentezi ve deneylerde kullanımının şematik gösterimi	29
Şekil 5.2	C.I. Basic Blue 3 (BB3) boyarmaddesinin molekül yapısı	30
Şekil 5.3	C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyarmaddesinin molekül yapısı	30
Şekil 6.1	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin giderimine çözelti pH'ının etkisi	35
Şekil 6.2	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin giderimine çözelti pH'ının etkisi	35
Şekil 6.3	BB3 boyarmaddesinin birim Fe ₃ O ₄ -DHÇP tarafından giderimine çözelti pH'ının etkisi	36
Şekil 6.4	BY51 boyarmaddesinin birim Fe ₃ O ₄ -DHÇP tarafından giderimine çözelti pH'ının etkisi	36
Şekil 6.5	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin giderimine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	38
Şekil 6.6	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin giderimine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	38
Şekil 6.7	BB3 boyarmaddesinin birim Fe ₃ O ₄ -DHÇP tarafından giderimine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	39
Şekil 6.8	BY51 boyarmaddesinin birim Fe ₃ O ₄ -DHÇP tarafından giderimine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	39
Şekil 6.9	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi	40
Şekil 6.10	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi	41
Şekil 6.11	BB3 boyarmaddesinin birim Fe ₃ O ₄ -DHÇP tarafından giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi	41
Şekil 6.12	BY51 boyarmaddesinin birim Fe ₃ O ₄ -DHÇP tarafından giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi	42
Şekil 6.13	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin giderimine ortam sıcaklığının etkisi	43
Şekil 6.14	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin giderimine ortam	43

	sıcaklığının etkisi	
Şekil 6.15	BB3 boyarmaddesinin birim $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ tarafından giderimine ortam sıcaklığının etkisi	44
Şekil 6.16	BY51 boyarmaddesinin birim $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ tarafından giderimine ortam sıcaklığının etkisi	44
Şekil 6.17	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model	46
Şekil 6.18	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model	47
Şekil 6.19	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model	49
Şekil 6.20	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model	50
Şekil 6.21	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineer Langmuir izotermi	52
Şekil 6.22	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Langmuir izotermi	53
Şekil 6.23	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineer Freundlich izotermi	54
Şekil 6.24	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Freundlich izotermi	55
Şekil 6.25	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Redlich-Peterson izotermi	56
Şekil 6.26	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineer Langmuir izotermi	57
Şekil 6.27	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Langmuir izotermi	58
Şekil 6.28	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineer Freundlich izotermi	59
Şekil 6.29	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Freundlich izotermi	60
Şekil 6.30	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Redlich-Peterson izotermi	61

Şekil 6.31	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan ln K _a değerlerinin sıcaklıkla değişimi	64
Şekil 6.32	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan ln K _a değerlerinin sıcaklıkla değişimi	65
Şekil E.1.1	C.I. Basic Blue 3 boyarmaddesinin analizi için çalışma doğrusu	80
Şekil E.1.2	C.I. Basic Yellow 51 boyarmaddesinin analizi için çalışma doğrusu	80



TABLÖLAR LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Organik bileşiklerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar	5
Tablo 3.1.	Atık sulardan boyarmadde gideriminde kullanılan çeşitli yöntemlerin birbiriyle karşılaştırılması	12
Tablo 5.1.	C.I. Basic Blue 3 (BB3) boyarmaddesi	30
Tablo 5.2.	C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyarmaddesi	30
Tablo 6.1.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model denklemi ve sabitleri	46
Tablo 6.2.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model denklemi ve sabitleri	47
Tablo 6.3.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model denklemi ve sabitleri	49
Tablo 6.4.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model denklemi ve sabitleri	50
Tablo 6.5.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait lineer Langmuir izotermi ve sabitleri	52
Tablo 6.6.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non-lineer Langmuir izotermi ve sabitleri	53
Tablo 6.7.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait lineer Freundlich izotermi ve sabitleri	54
Tablo 6.8.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non-lineer Freundlich izotermi ve sabitleri	55
Tablo 6.9.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non-lineer Redlich-Peterson izotermi ve sabitleri	56
Tablo 6.10.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait lineer Langmuir izotermi ve sabitleri	57
Tablo 6.11.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non-lineer Langmuir izotermi ve sabitleri	58
Tablo 6.12.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait lineer Freundlich izotermi ve sabitleri	59

Tablo 6.13.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non- lineer Freundlich izotermi ve sabitleri	60
Tablo 6.14.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non- lineer Redlich-Peterson izotermi ve sabitleri	61
Tablo 6.15.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait R _L değerleri	63
Tablo 6.16.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait R _L değerleri	63
Tablo 6.17.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ilişkin entalpi değerleri	65
Tablo 6.18.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler	65
Tablo 6.19.	Fe ₃ O ₄ -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler	65
Tablo 7.1.	Literatürde BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda kullanılan bazı adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri	69

SEMBOLLER LİSTESİ

α	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/mg)
b	Tempkin izoterm sabiti (dm ³ /mg)
C	Brunauer-Emmett-Teller (BET) sabiti
C_{eq}	Adsorplanan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L)
C_o, C_t	Adsorplanan maddenin başlangıçtaki ve t anındaki konsantrasyonu (mg/L)
E_1, E_2	Birinci tabakanın, ikinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı (cal/mol)
β	Redlich-Peterson izoterm üssü
K_a	Adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
K_f	Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g)
K_{rp}	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/g)
$k_{1,ad}$	Yalancı I. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk).
$k_{2,ad}$	Yalancı II. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk).
m	Adsorbent kütlesi (g).
n	Freundlich sabiti.
P, P_e	Herhangi bir anda ve dengede adsorplanan gazın kısmi basıncı.
P_0	Belli bir sıcaklıkta adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncı
q_{eq}, q_t	Dengede ve herhangi bir anda birim gram adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_{max.}$	Birim gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (J/molK)
R_L	Boyutsuz ayırma sabiti faktörü.
R^2	Regresyon katsayısı
T	Mutlak sıcaklık (K)
t	Süre (dk)

V	P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi
V_m	Adsorbent yüzeyinin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi
x	Adsorplanan madde miktarı (mg)
ΔG°	Fe_3O_4 -DHÇP ile boyarmadde adsorpsiyonunda serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Fe_3O_4 -DHÇP ile boyarmadde adsorpsiyonunda entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Fe_3O_4 -DHÇP ile boyarmadde adsorpsiyonunda entropi değişimi (J/molK)
θ	Adsorbent yüzeyinin adsorplanan madde ile kaplanan kesri



1. GİRİŞ

Sanayileşmenin ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak endüstriyel faaliyetler de hızlı bir şekilde artmıştır. Bu hızlı artış günümüzde büyüyerek devam etmektedir. Bu bağlamda ürün çeşitliliğinin hızla genişlemesi üretimi gerçekleştirilen kompleks yapıdaki maddelerin sayısının da hızlı bir şekilde artmasını beraberinde getirmektedir. Bu sebeple endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan atıklar alıcı ortamları kirletmektedir. Özellikle çevreye deşarj edilen endüstriyel atık suların miktarındaki artış ve bu atık suların yapılarındaki karmaşıklıkla dolaylı (doğal bozunum süreçlerinin oldukça uzun oluşu) deşarjın gerçekleştirildiği yüzey sularını ve etki alanı içerisindeki toprağı geri dönüşü mümkün olmayan bir şekilde etkilemektedir.

Endüstriyel faaliyet gösteren tesisler aynı alt kategorilerde olsalar bile hiçbir zaman birbirinin aynı olmadığı, bu nedenle standart arıtma sistemlerinin tanımlanamayacağı için her endüstri kolu özel bir atık su arıtım prosesine ihtiyaç duyar. Öte yandan her endüstri kolu için özel çözüm üretmek ancak o endüstriyi çok iyi tanımakla ve kullandığı maddelerden hangilerinin atık oluşturabileceğini belirlemekle mümkün olmaktadır.

Ülkemizde de önemli bir yer tutan ve gün geçtikçe büyüyen tekstil endüstrilerinde boyarmaddeler, ağartıcılar gibi pek çok kompleks yapıda madde kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil endüstrisi atık suları ağır bir kirlilik yüküne sahip olmaktadır. Tekstil endüstrisi en çok su tüketen endüstri kollarının başında gelmektedir. Bu nedenle alıcı ortamlara deşarj edilen suların miktarı da yüksek olmaktadır. Hem yoğun bir kirlilik yükü hem de atık sularındaki fazlalık bu atık suların arıtımının üzerinde önemle durulması gerektiğini öne çıkarmaktadır (Orfao vd., 2006).

Tekstil endüstrisinden kaynaklı atık sularının en önemli iki özelliğı Kimyasal Oksijen İhtiyacının (KOİ) yüksek olması ve boyarmaddelerden kaynaklı renkliliğıne sahip olmasıdır. Boyarmadde içeren renkli atık sular boyama ve boyama sonrası materyallerin yıkanması proseslerinde açığa çıkmaktadır. Renkliliğı oluşturan maddelerin çoğı uzun hidrokarbon zincirine sahip, toksik maddeler olduklarından, alıcı ortamda biyodegradasyona uğrayamamaktadırlar ve alıcı ortamdaki canlı hayat üzerinde birçok zararlı etkiye sahip olmaktadır. Ayrıca boyarmadde içeren atık suların herhangi bir

arıtım işlemine tabi tutulmaksızın alıcı ortamlara deşarj edilmesi, sadece estetik açıdan görünümü bozmakla kalmamakta anaerobik şartlarda gerçekleşen bozunum süreçlerinde yüksek oranda toksik etkiye sahip olan aromatik gruplar içeren kimyasal yapıların oluşmasına öncülük etmektedir (Arami vd., 2005, Sakkayawong vd., 2005). Bu nedenlerden dolayı günümüzde boyarmadde içeren endüstriyel atık suların arıtılması üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmakta ve yeni proses uygulamaları geliştirilerek bu sorunun aşılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Renk indeksi (Color Index: CI)'ne kayıtlı 9000 boyarmadde bulunmasına karşın yaklaşık 100,000'den fazla farklı boyarmaddenin ticari olarak kullanılması atık sulardan renk giderimini zorlaştırmaktadır (Aksu ve Isoglu, 2006).

Boyarmaddeler yapısal olarak rengin oluşumunu sağlayan kromofor gruplardan ve boyarmaddenin boyanacak materyale bağlanmasını sağlayan fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Beğeni ve boyanan materyalin üzerindeki boyarmaddenin kalıcılığı düşünüldüğünde, tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin renk tonu çeşitliliğinin fazla olması, mükemmel renk haslığına sahip olması, uygulanmasının kolay olması ve parlak renkte görünüme sahip olması istenmektedir. Boyama proseslerini takiben boyarmaddelerin yaklaşık % 15-50'sinin boyama banyosunda kaldığı ve renkli atık su olarak açığa çıktığı belirtilmektedir (Garcia vd., 2007). Bu nedenle, atık suyun çoğunu oluşturan reaktif boyarmaddeler tekstil endüstrisi için önemli bir çevresel sorundur (Cakmak vd., 2017, Selen vd., 2016). Genellikle, boyarmadde içeren atık suların arıtımı için koagülasyon (Li vd., 2016), adsorpsiyon (Fabryanty vd., 2017) ve membran filtrasyonu (Harruddin vd., 2015) gibi arıtım prosesleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden adsorpsiyonda, doğal adsorbentlerin doğrudan yada proses kolaylığı sağlaması açısından modifiye edilmiş formlarının kullanılması, bu adsorbentlerin ucuz ve kolay elde edilebilir olmasının yanında tekrar tekrar kullanılabilmesi ve giderme kapasitesinin yüksek olması adsorpsiyon proseslerine olan ilgiyi arttırmaktadır.

Bu çalışmada, boyama prosesleri atık sularında yaygın olarak bulunan C.I. Basic Blue 3 (BB3) ve C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyarmaddelerinin sulu çözeltilerinden manyetik karakter kazandırılan dehidrate çay posası (Fe_3O_4 -DHÇP) kullanılarak giderimi incelenmiştir.

Boyarmadde giderim verimi üzerine, başlangıç boyarmadde çözeltisi pH'ının, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun, adsorbent miktarının ve sıcaklığın etkileri zamana bağlı olarak incelenmiştir. Sıcaklığın boyarmadde giderim verimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmalardan elde edilen sonuçlar yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellere uygulanmıştır. BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri belirlenmiştir. Sabit sıcaklıkta ve farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonları ile gerçekleştirilen deney sonuçlarından elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Reclich Peterson izoterm denklemlerine uygulanarak izoterm sabitleri ile birlikte adsorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler entalpi değişimi (ΔH^0), serbest enerji değişimi (ΔG^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) her bir boyarmadde için hesaplanmıştır.

2. BOYARMADDELER

2.1. Boyarmadde

Uygulandığı materyale kalıcı bir renk veren, yoğun renkli ve karmaşık aromatik yapılı organik bileşiklere boyarmadde denilmektedir. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin neredeyse tamamı suda kolaylıkla çözünürler ve renk dağılımlarının düzenli olabilmesi için sulu çözeltileri halinde uygulanırlar.

Başta tekstil ve dokuma olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyarmaddelerin doğal ve sentetik birçok çeşidi bulunmaktadır. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan üretilmektedir. Üretim sırası basitçe aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

Petrol ve Kömür → Hidrokarbonlar → Ara maddeler → Organik boyarmaddeler

Maddenin kimyasal yapısı ile rengi arasındaki ilişki, sentetik boyarmaddenin bulunmasıyla birlikte araştırılmaya başlanmıştır. Organik maddenin renginin yapısındaki doymamış grupların bir sonucu olduğunu ifade edilmektedir. İlk olarak 1876 yılında Witt, nitro, azo, karbonil, etilen, tiyokarbonil gibi grupların maddeye renklilik sağladığını ileri sürmüş ve gruplara renk verici anlamına gelen *kromofor* adını vermiştir. Kromofor gruplar, doymamış karakterde olup belli dalga boylarındaki ışıkları absorplayan fonksiyonel gruplara denilmektedir. Yapısında kromofor grup bulunan bileşiklere *kromojen* denir. Witt bir maddenin boyarmadde niteliğini kazanabilmesi için molekülünde, yalnızca kromofor grupların bulunmasının yeterli olmadığını, ayrıca *oksokrom* adını verdiği hidroksil, metoksi, amino, süstitüe amino gibi grupların da bulunması gerektiğini belirtmiştir. Oksokrom gruplar yalnızca renk oluşmasında kromofor gruplara yardımcı olmakla kalmazlar aynı zamanda molekülün suda çözünmesini ve liflere bağlanma yeteneğinin artmasını da sağlarlar. Ayrıca, maddenin daha fazla ışık absorplayarak renk şiddetini ve daha uzun dalga boyunda absorplama yaparak renk derinliğini arttırırlar. Organik bileşiklerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar Tablo 2.1’de verilmiştir (Basan vd., 2001).

Tablo 2.1 Organik bileşiklerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar (Başer ve İnancıcı, 1990).

Kromofor Grup		Oksokrom Grup	
-N=N-	Azo	-NH ₂	Amino
>C=O	Karbonil	-NHR ve -NR ₂	Süstitüe amino
-NO ₂	Nitro	-OH	Hidroksil
-N=O	Nitrozo	-SH	Tiyoalkol
>C=C<	Etilen	-OCH ₃	Metoksi
>C=NH ve -CH=N-	Karbon – azot	-SO ₃ H	Sülfonik asit
>C=S	Tiyokarbonil	-O-C ₆ H ₅	Fenolik

2.2. Boyarmaddelerin Tarihçesi

Boyarmaddeler doğal olanların yanı sıra çoğunlukla kararlı olabilmeleri için sentetiktir. Eski çağlarda kumaşların boyanması için, hayvansal ve bitkisel renk verici unsurlar kullanılmaktaydı. Dünya üzerinde yeni yerlerin keşfiyle birlikte renk oluşturan yeni bileşiklerin keşfi hızlanmış ve böylelikle renk dizisine birçok boyarmadde katılmıştır. Ancak sentetik boyarmaddelerin keşfiyle çok daha çeşitli renk olanağına ve ucuz boyarmaddelere kavuşulmuştur. Doğal kaynaklardan elde edilen boyarmaddeler hem elde edilmesi zor hem de oldukça maliyetliydi. Örneğin; mor renk tonunun elde edilebilmesi için *Purpura* adlı deniz canlısının 8000 tanesinden sadece 1 gr boyarmadde elde ediliyordu. Bu süreç on dokuzuncu yüzyılın başlarında anilin temelli boyarmaddelerin sentezlenmesiyle değişime uğradı. W. H. Perkin'in kömür katranından elde edilen anilinden *Mauven* (anilin moru)'i sentezlemesi sentetik organik boyarmaddelerin başlangıcı olarak kabul edilmektedir. Bu önemli keşifle birlikte, anilin, benzen, toluen, naftalin, antrasen ve diğer kömür katranı bileşenlerinden binlerce organik sentetik boyarmadde sentezlenmiştir (Başer ve İnancıcı, 1990).

2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Sınıflandırmada esas olarak boyarmaddelerin çözünürlüğü, kimyasal yapısı, boyama özellikleri, kullanım yerleri gibi çeşitli özelliklere göre sınıflandırılmaktadır.

2.3.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olarak ikiye ayrılır.

a) Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmaddelerin yapısında bulunan ve tuz oluşturabilen en az bir grup bulunur. Boyarmaddelerin sentezlenmesi sırasında kullanılan başlatıcılar eğer suda çözünen bir grup içermiyorlarsa, suda çözünen grup boyarmadde moleküllerine daha sonraki aşamalarda ilave edilerek çözünürlük özelliği kazandırılabilir (Dabrowski, 2001). Yapısında bulunan tuz oluşturabilme gruplarına göre boyarmaddeler; anyonik, katyonik ve dipolar iyon özellikli suda çözünen boyarmaddeler olmak üzere üçe ayrılır. *Anyonik suda çözünen boyar maddeler*; suda çözünebilen grup olarak sülfonik ($-\text{SO}_3$) kısmen de karboksilik ($-\text{COOH}$) asitlerin sodyum tuzlarını barındırırlar. Asit ve direkt boyarmaddeler anyonik suda çözünen boyarmaddelerdendir.

Katyonik suda çözünen boyar maddeler; suda çözünebilen katyonik boyarmaddeler kağıt, modifiye edilmiş naylon ve poliester gibi materyallerin boyanmasında uygulanırlar. Boyarmadde molekül yapısındaki çözünürlüğü bazik grup sağlar ve tıpta antiseptik olarak kullanılmaktadırlar.

Dipolar iyon karakterli boyarmaddeler; Dipolar iyon özellikli boyarmaddeler yapılarında hem asit hem de bazik grupları bulundurlar.

b) Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstil ürünleri başta olmak üzere pek çok ürünün renklendirilmesinde kullanılan suda çözünmeyen boyarmaddeler, substratta ve organik çözücülerde çözünen, çözünürlüğü geçici olan boyarmaddelerdir.

Substratta çözünen boyar maddeler; Substratta çözünen boyarmaddeler genellikle elyafların renklendirilmesinde kullanılan boyarmaddelerdendir. Suda süspansiyon halinde dağıtılarak kullanılırlar.

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler; Organik çözücülerin tamamında çözünen boyarmaddeler olarak bilinmektedirler. Bu tip boyarmaddeler matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler; Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler, farklı indirgenme ajanları ile önce suda çözünebilir bir hale getirilerek elyafa uygulanırlar. Sonrasında ise elyaf üzerinde/içinde iken tekrardan yükseltgenerek suda çözünmeyen bir forma getirilirler.

2.3.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmasını yaparken, molekülün ana yapısı temel olarak alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici kısmı da temel olarak alınabilmektedir. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler; azo, nitro ve nitrozo, polimetin, arilmetin, azaannulen, karbonil ve kükürt boyarmaddeleri olarak gruplara ayrılırlar (Başer ve İnancı, 1990).

a) Azo Boyarmaddeleri

Sentezlenmiş organik boyarmaddeler içerisinde en önemli grubu teşkil eden azo boyarmaddelerin sayısı bakımından kıyaslandığında diğer tüm boyarmadde çeşitlerinin toplamına eşittir. Azo boyarmaddeler, yapılarındaki bulunan kromofor azo ($-N=N-$) grubu ile sınıflandırılırlar. Azo boyarmaddelerinin kimyasal yapısı genellikle $Ar-N=N-R$ şeklindedir. Burada; R: aril, hetero aril veya enolleşen alkil gruplarından oluşabilmektedir.

Doğal yollardan elde edilen boyarmaddelerde azo grubu bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu grupta yer alan boyarmaddelerin tamamı sentetik yollarla elde edilirler. Bu boyarmaddelerin sentezi sulu çözelti içerisinde ve kolaylıkla sentezlenmesinin yanında, sentez başlangıç maddelerinin neredeyse sınırsız oluşu sebebiyle çok sayıda azo boyarmaddesinin sentezlenebilmesi mümkündür. Azo boyarmaddelerinin azot-azot çift bağları ($-N=N-$) içermesi sebebiyle uygulanan materyale yüksek fotolitik kararlılık kazandırmaktadır.

Sentezlenen molekülün yapısındaki azo grubu sayısına göre mono-, di-, tri-azo boyarmaddeleri şeklinde tanımlanırlar. Azo grubunun sayısı üç veya daha fazla ise tanımlama poli-azo boyarmaddesi şeklinde yapılır.

Uygulama için taşıdığı etkin grup ve özelliğine bağlı olarak azo boyarmaddeler 6 farklı grupta sınıflandırılabilirler:

1. Anyonik-azo boyarmaddeleri
2. Katyonik-azo boyarmaddeleri
3. Azoik (inkışaf) boyarmaddeleri
4. Dispersiyon-azo boyarmaddeleri
5. Pigment-azo boyarmaddeleri
6. a) Hidrofob çözücülerde çözünen azo boyarmaddeleri

b) Yağlarda çözünen azo boyarmaddeleri

Bu kısımda sadece tekstil endüstrisinde uygulama alanı diğer grupta yer alan azo boyarmaddelerine göre çok fazla olan anyonik karakterli azo boyarmaddeleri detaylı bir şekilde anlatılacaktır.

Anyonik-azo boyarmaddeleri: Azo-boyarmaddelerinin molekül yapısına bağlı bir yada daha fazla anyonik grup bulunması halinde bu boyarmaddelere anyonik boyarmaddeler adı verilmektedir. Oldukça fazla sayıda boyarmadde bulunduran bu grupta boyarmadde renk unsurunu kazandıran kısım olarak azo, antrakinon, trifenilmetan ve nitro gruplarına rastlanır. Genellikle boyarmadde moleküllerine anyonik karakter sağlayan gruplar hidrofil sübstitüent, sülfonik asit gruplarıdır. Ancak bu gruplar içerisinde azda olsa karboksilik asit grubu da olabilmektedir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliğinden dolayı dissosiye olur ve ortamı asidik hale getirir.

Anyonik karakterli azo boyarmaddeler ile boyanan materyallerin türüne ve boyama yönteminin çeşidine bağlı olarak değişik sınıflara ayrılabilir. Örneğin; protein ve poliamid elyafını asidik şartlarda boyayan boyarmaddelere *asit boyarmaddeler*, selülozik elyafa karşı ilgisi fazla olan boyarmaddelere *direkt boyarmaddeler* adı verilmektedir. Ayrıca asit boyarmaddelerin molekül yapısında olan ve metal katyonlarıyla kompleks oluşturma yeteneği olan boyarmaddeler *krom boyarmaddeleri* veya *metal-kompleks boyarmaddeleri* olarak bilinmektedir. Boyarmadde molekülünün yapısında anyonik grubun yanı sıra boyanan elyaf türü materyaller ile kimyasal bir bağ kurabilen reaktif grup bulunduran boyarmaddelere ise *reaktif boyarmaddeler* denir.

Yukarıda yapılan açıklamalara göre azo grubu içeren anyonik yapıdaki boyarmaddeler beş alt sınıfa ayrılır:

- i. Asit boyarmaddeleri
- ii. Krom boyarmaddeleri
- iii. Metal-kompleks boyarmaddeleri
- iv. Direkt boyarmaddeler
- v. Reaktif boyarmaddeler

i. Asit boyarmaddeleri: Asit boyarmaddeleri suda çözünebilen, bir veya daha fazla anyonik grup içeren (genellikle $-\text{SO}_3\text{H}$), özellikle yün ve poliamidlere uygulanan boyarmaddelerden oluşmaktadır. Çoğu asidik boyarmadde azo grupları içerir, ancak

birkaçı antrakinon ve trifenilmetan kimyasal sınıfındadır. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir. Hidrofobik ipliklerin suda yüksek çözünürlüğe sahip boyarmaddeler ile renklendirilmesi çok zordur. Bu boyarmaddeler genellikle anyonik karakterli olduklarından, suyla temas ettiğinde negatif yüzey yüküne sahip iplikler tarafından itilirler. Boyama prosesinin asidik (pH=2-6) şartlarda gerçekleştirilmesi sebebiyle bu adı alan asit boyarmaddelerinin büyük bir kısmı, molekül ağırlıkları 300-500 g/gmol arasında değişen sülfonik asitlerin sodyum tuzlarından oluşmaktadır. Molekül yapılarında dört adede kadar sülfonik asit grubu bulundurabilmektedirler.

ii. Krom boyarmaddeleri: Azo grubu asit boyarmaddelerinin bir kısmı krom tuzları ile muamele edildiğinde, elyaf ve elyaf benzeri materyallerin üzerinde suda çözünmeyen ya da çok az bir miktar çözünebilen krom komplekslerini oluştururlar. Kromlama denilen bu işlemin sonunda mono-azo boyarmaddelerin ışık haslığı artar, ancak bu işlemle birlikte boyarmaddelerin renklerinde olumsuz yönde bir etki gözlemlenmektedir. Kromlama prosesi, elyaf ve elyaf benzeri materyallerin önce kromat tuzları (Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 veya $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)'yla işleme tabi tutularak veya kromlama işlemiyle boyama işlemini aynı banyo içerisinde uygulanmasıyla yapılabildiği gibi; son olarak da boyama işlemleri sonunda kromat tuzu içeren banyoda kompleks oluşturulabilmektedir. Kromlama ile boyarmadde moleküllerindeki hidrofilik gruplar krom katyonu ile kompleks bileşik oluştururlar.

iii. Metal-kompleks boyarmaddeleri: Metal-kompleks boyarmaddeleri, metaller ile kompleks bir yapı oluşturabilecek molekül formuna sahiptirler. Üretim esnasında çoğunlukla krom veya kobalt, nadiren de bakır veya demir katyonlarıyla kompleks bir bileşik formuna dönüştürülürler. Boyarmadde moleküllerinin yapısına metal katyonlarının ilave edilmesi, molekül yapısının büyümesine, suda çözünürlüğünün düşmesine ve dolayısıyla da yıkama ve ışık haslıklarının yükselmesine sebep olmaktadır. Metal-kompleks boyarmaddeleri genellikle, doğal protein ve poliamid liflerinin boyanması işlemlerinde kullanılmaktadır.

iv. Direkt Boyarmaddeler: Bu grubu oluşturan boyarmaddelerin çoğu sülfonik asitlerin kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Selülozik elyafa olan oldukça yüksek substantiviteleri sebebiyle, bu boyarmaddelere substantif boyarmaddeler adı da verilmektedir (Ay, 2002). Substantivite, boyarmaddelerin elyaf tarafından absorplanma yeteneği ve absorplanan bu boyarmaddenin elyaftan ayrılmaması için gösterilen direnç

olarak tanımlanabilmektedir. Direkt boyarmaddeler herhangi bir ön işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya absorplanırlar. Elyaf iç misellerinde herhangi bir kimyasal bağ kurmaksızın depo edilirler. Direkt boyarmaddeler ucuz olmaları, boyama işlemlerinin oldukça basit oluşu ve boyama esnasında elyafın zarar görmemesinden dolayı önemini korumaktadır. Genel olarak selülozik elyafın boyanması işlemlerinde kullanılan direkt boyarmaddelerin bazıları deri, kağıt, ipek ve yünün boyanması işlemlerinde de kullanılmaktadırlar (Ay, 2002).

v. *Reaktif Boyarmaddeler*: Bu gruptaki boyarmaddeler, 1953 yılında yünün boyanmasında kullanılacak olan boyarmadde araştırılırken rastlantı sonucu bulunmuştur. Reaktif boyarmaddeler, elyafın bünyesinde bulunan fonksiyonel gruplarla kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahip vinil sülfon, klorotriazin ve trikloropirimidin gibi reaktif gruplar içermektedirler (Akhtar vd., 2005). Selülozik elyafın boyanmasının yanında yün, ipek, naylon ve deri gibi materyallerin boyanmasında da kullanılmaktadırlar (Yang ve McGarrahan, 2005). Reaktif boyarmaddeler boyama prosesi şartlarında, boyanacak materyal ile kovalent bağ yaptıklarından boyama işlemlerinin suya dayanıklılığı çok yüksek olmaktadır. Bütün reaktif boyarmaddelerin ortak özelliği rengin oluşmasını sağlayan kromofor gruplarına sahip olmasının yanında, reaktif ve boyarmadde molekülüne çözünürlük yeteneği katan gruplar içermesidir. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Boyarmaddenin boyama yeteneğini ve boyama prosesinin hızını reaktif grup belirlemektedir. Kromofor grubu olarak azo grubu içeren reaktif boyarmaddeler, yüksek oranda suda çözünebilen boyarmaddelerdir (Ozdemir vd., 2004). Reaktif boyarmaddeler en çok sarı, kırmızı, mavi ve turuncu gibi renklerin üretilmesinde kullanılmaktadırlar.

3. TEKSTİL ATIK SULARI VE ÖZELLİKLERİ

Günümüzde teknolojiye hızlı gelişmeye paralel olarak endüstrinin ve endüstriyel üretim hacminin hızla artması beraberinde birçok problemi de beraberinde getirmektedir. Buna bağlı olarak, endüstriyel atık su miktarlarının artması, çevreye olumsuz yönde etki etmektedir. Çevre kirliliğine özellikle de yüzey sularının kirlenmesine neden olan endüstri kollarının başında tekstil endüstrisi gelmektedir. Tekstil endüstrisinde ağartma, boyama ve yıkama prosesleri sonrasında oldukça fazla miktarda endüstriyel atık su oluşmaktadır.

Tekstil endüstrisinde, üretim aşamalarında kullanılan boyarmaddeler, tekstil atık sularının özelliklerini belirleyen etmenlerin başında gelmektedir. Boyarmadde içeren boyama prosesleri atık suları Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) değeri çok düşük, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değeri çok yüksek, renkli, yüksek yada düşük pH değerliğindeki sulardır (Daneshvar vd., 2003, Kim ve Cho, 2005). Boyarmadde içeren atık sular, deşarj edildiği yüzey sularının renginin değişmesine sebep olarak bu alıcı ortamı renklendirirler. Suyun renklenmesi için 1 ppm'den daha az miktarlarda boyarmadde derişimleri dahi yeterli olmaktadır (Al-Degs vd., 2000). Amerikan Boyarmadde Üreticileri Enstitüsü tarafından kanserojenik ve mutajenik olan bazı katyonik boyarmaddeler (özellikle trifenilmetan tipleri) ile benzidin dışındaki boyarmadde ve pigmentlerin tehlikeli kimyasallar olarak sınıflandırılmayacağı açıklanmıştır. Ancak, buradaki esas tehlike boyarmadde kaynaklı yüzey sularının renginin değişmesiyle sudaki ışık geçirgenliğinin ve oksijen çözünürlüğünün düşmesi sonucu fotosentetik deniz bitkilerinin ve sudaki çözünmüş oksijene ihtiyaç duyan deniz canlılarının ekolojik dengesinin olumsuz yönde değişmesidir (Allen vd., 2003, Ozacar ve Sengil, 2005, Yu vd., 2004). Dahası tekstil atık suları ile renklenmiş yüzey suları, diğer endüstriyel faaliyetler için su kaynağı olarak kullanılamazlar. Tekstil atık sularında büyük pH dalgalanmaları gözlenir. Bunun nedeni, boyama işlemleri sırasında farklı tipte boyarmadde kullanılmasından kaynaklanır ve atık suyun pH değeri 2-12 arasında değişebilmektedir. Dolayısıyla tekstil atık suları deşarj edildikleri yüzey sularının doğal pH dengesini bozmaktadır. Bu nedenle tekstil atık suyu arıtım sistemlerinde, mutlaka uygun pH ayarlanmasının yapılması gerekmektedir. Özellikle

aktif çamur ve kimyasal arıtım sistemlerinde, büyük pH değişimleri istenmez. Tekstil atık sularının sıcaklığı, diğer endüstriyel atık sulara göre daha yüksektir. Bunun nedeni, boyama sürecinde 80-85 °C sıcaklıkta yıkama sularının kullanılmasıdır.

3.1. Tekstil Atık Sularından Boyarmadde Giderimi

Tekstil, deri, plastik, kâğıt, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrileri boyarmadde içeren atık su oluşturan endüstrilerin başında gelmektedir. Boyarmaddeler, sentetik orjinli ve kompleks yapıli aromatik moleküllelerden meydana gelmiş renklendiricileri içerdiklerinden ve özel olarak ışık, su, yükseltgeyici ajanlar ve ısıtmaya karşı dayanıklı olarak üretildiklerinden doğada çok kalıcıdırlar ve bozunum süreçleri oldukça zor ve uzundur. Boyarmaddelerin düşük derişimlerinde bile besin zinciri yoluyla insan sağlığını olumsuz yönde etkilediğinden, atık sulardan giderilmesi gerekmektedir. Bazı boyarmaddeler ise içerdikleri kimyasal gruplar sebebiyle kanserojenik ve mutasyona neden olmaktadır (Namasivayam ve Arasi, 1997). Bu sebeple, boyarmaddelerin atık sulardan giderilmesi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik esaslı çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Adsorpsiyon (Amin, 2008, Dizge vd., 2008), kimyasal oksidasyon (Turgay vd., 2011), flokulasyon ve çöktürme (Moghaddam vd., 2010), membranla ayırma (Kim vd., 2005), ters ozmoz (Nataraj vd., 2009), biyolojik arıtım (Xiao vd., 2018) bu yöntemlerin başlıcalarını oluşturmaktadır. Bazı fiziksel ve kimyasal yöntemler başlıca avantaj ve dezavantajları ile birlikte Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Atık sulardan boyarmadde gideriminde kullanılan çeşitli yöntemlerin birbiriyle karşılaştırılması.

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Ozonlama	Atık çamur oluşmaması ve atık suyun arıtıldıktan sonra tekrar kullanılabilmesi.	Yüksek maliyet ve ozonun yarılanma süresinin kısa oluşu.
Fotokimyasal yöntem	Atık çamur oluşmaması.	Yan ürün oluşumu.
Sodyum hipoklorit (NaOCl) ile yükseltgenme	Azo bağının kırılmasını sağlar.	Klorün çevre üzerindeki olumsuz etkileri.
Elektrokimyasal yöntem	Atık çamur oluşmaması.	Elektrik enerjisinin fazla kullanımı.
Membranla ayırma	Sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasala ve bakteriyel aktiviteye karşı dirençli olması.	Yüksek maliyet, membranın tıkanma olasılığı ve rejenerasyonunun gerekliliği.
İyon değişimi	Rejenerasyonla iyon değiştirici kaybının olmaması ve çözünebilir boyarmaddelerin etkin şekilde giderilebilmesi.	İyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boyarmadde sınıfının kısıtlı olması ve yüksek maliyet.

Kimyasal flokulasyon ve çöktürme, atık sulardan boyarmaddenin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden olmasına karşın, proses sonrası oluşan kimyasal içeriği yüksek çamurun özelliği ve miktar olarak fazlalığı yine başlı başına bir problemdir. Ozon ve klor kullanılarak yapılan arıtım yöntemlerinde atık suların renginin tam olarak giderilmesi mümkündür. Fakat havadan ozon üretme maliyetinin oldukça yüksek olması ekonomik açıdan ve klorlama prosesi ile yapılan giderim sonucunda kanserojenik yapıdaki yeni klorlu organik bileşiklerin oluşması sebepleriyle kullanılması bazı kısıtlamalar ortaya çıkarmaktadır. Elektrokimyasal arıtım, filtrasyon ve iyon değişimi yöntemleri de ekonomik nedenlerden dolayı yaygın olarak uygulanamamaktadırlar (Alkan vd., 2005). Boyarmaddelerin karmaşık organik yapıya sahip olmaları ve biyolojik degradasyona oldukça dayanıklı üretilmelerinden kaynaklı biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz kalmaktadır (O'Mahony vd., 2002). Ancak boyarmaddeleri parçalayabilen çeşitli aerobik ve anaerobik bakteri kültürleri ve beyaz çürükçül mantarlarının izolasyonu ile renk gideriminde biyolojik arıtım yeniden önem kazanmıştır (Kapdan vd., 2003). Bu yöntemler kullanılarak ulaşılan renk giderim verimlerinin atık sudaki boyarmadde çeşitliliğine bağlı olarak değişiklik göstermesi, atık sulardan boyarmaddenin uzaklaştırılması için en uygun yöntemin hangisi olduğunu daha da zorlaştırmaktadır. Bu sebeple atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması işlemlerinde maksimum verimin elde edildiği yöntem kullanılmalıdır.

Adsorpsiyon yöntemi, kararlılığı oldukça yüksek olan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki yüksek verimlilikten dolayı yıllardır yoğun ilgi görmektedir. Atık sulardan renk giderimi için adsorpsiyon, ekonomik açıdan diğer alternatif yöntemlerle kıyaslandığında oldukça uygun ve basit bir yöntemdir. Adsorpsiyon işlemi, adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbentin yüzey alanı, partikül büyüklüğü, ortam sıcaklığı, çözelti yada süspansiyon pH'ı ve süre gibi birden çok parametreye bağlıdır. Renk gideriminde en yaygın olarak kullanılan adsorbentlerden biride aktif karbondur. Aktif karbonla kullanılarak gerçekleştirilen renk giderimi özellikle katyonik ve asidik boyarmaddeler için etkiliyken; dispers, direkt, pigment ve reaktif boyarmaddeler için renk gideriminde başarısız kalmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon prosesinin başarısı kullanılan aktif karbonun tipine bağlı olduğu gibi boyarmadde içeren atık suyun karakteristiğine de bağlıdır. Tam gerçekleştirilemeyen rejenerasyon prosesi giderim veriminde azalmaya sebep olurken bu durum ortama fazla

aktif karbon eklenmesiyle giderilebilmektedir. Fakat aktif karbon oldukça pahalı bir adsorbenttir. Bu sebeple aktif karbona alternatif olarak üretimi kolay ve ucuz adsorbentlerin kullanarak adsorpsiyonla atık sulardan boyarmadde gideriminde şeker pancarı küspesi (Aksu ve Isoglu, 2006), buğday kepeği (Cicek vd., 2007), bira fabrikası atığı (Silva vd., 2004) gibi tarımsal, kırmızı çamur (Wang vd., 2005) gibi endüstriyel yan ürünlerin adsorbent olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.



4. ADSORPSİYON

4.1. Genel

Adsorpsiyon, çözelti ortamında bulunan atom, iyon yada moleküllerin bir katı madde yüzeyine tutturulması prosesidir. Çözünmüş halde bulunan maddelerin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddelerin çözelti ortamından alınması, çözücünün ise katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddelerin yüzeye bağlanması gereklidir. Bu durumda yüzeyde tutunan yada adsorplanan maddelere adsorbat, yüzeyinde tutan katı maddelere de adsorbent veya adsorplayıcı madde adı verilmektedir (Bhatnagar vd., 2011).

Adsorpsiyon, adsorbentin yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Adsorpsiyon proseslerinde etkin olan parametreler, adsorplanan maddeler ile adsorbentlerin yüzeyi arasında konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbentin yüzey özelliklerinden oluşmaktadır. Adsorbent yüzeyinde denkleşmemiş kuvvetler tarafından, çözeltide çözünmüş maddeler adsorbent yüzeyine çekilir ve adsorbent yüzeyinde yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak da çözeltide çözünmüş halde bulunan maddelerin yüzeye tutunması yani adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorbent yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucunda açığa çıkan ısıya adsorpsiyon ısısı denir (Bhatnagar vd., 2011).

Adsorpsiyon proseslerinin uygulanmasında iki tür adsorpsiyon türü ile karşılaşılır. Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır.

4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasındaki moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Bu adsorpsiyon çeşidinde adsorbatın desorpsiyonu mümkündür. Fiziksel adsorpsiyonda atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorbatlar ile adsorbent arasında Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle yüzeyde tutunma gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta

gerçekleşir ve adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı, gazın yoğunlaşma ısısı mertebesinde olup 2-20 kJ/mol civarındadır. Adsorbat katının kristal örgüsü içerisine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Ancak adsorbat katıyı ıslatma özelliği varsa ve adsorbent de çok gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olarak gerçekleşir. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır. Fiziksel adsorpsiyonu gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin konsantrasyonunu değiştirerek etkilemek mümkündür (Atkins, 1998).

4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ile adsorbent yüzeyinin molekülleri yada atomlarının arasındaki kimyasal bağların ve çoğunlukla kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelir. Kimyasal bağ yapısının uzunluğu yada kısalığı değişebilmektedir ve bilinen manada kimyasal bileşikler yapısı oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonun oluşmasını sağlayan kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu oluşmasını sağlayan kuvvetlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon prosesi sırasında açığa çıkan ısı yüksek olup 200 kJ/mol civarındadır ve aktivasyon enerjisi de yüksektir. Kimyasal adsorpsiyon çoğu zaman adsorbentin tüm yüzeyinde gerçekleşmez. Adsorbentin yüzeyinde bulunan aktif bölgelere adsorbatın tutunmasıyla meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon proseslerinin tersinmez özelliklerinden dolayı rejenarasyon süreci oldukça zordur ve tek tabakalı olarak yüksek sıcaklık aralığında gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon, yüzeydeki aktif bölgelerin belirlenmesi ve yüzey reaksiyon kinetiği çalışmaları için önemlidir (Atkins, 1998).

4.2. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemi, reaksiyon mekanizmasının gerçekleşme şekli olarak denge reaksiyonuna benzemektedir. Çözücü içerisinde çözünen adsorbatın belirli bir miktardaki adsorbent ile teması sağlandığında, çözeltideki adsorbatın konsantrasyonu denge durumuna ulaşmaya kadar azalır. Yani adsorbatın çözelti içerisindeki konsantrasyonu belirli bir düzeye gelinceye kadar adsorpsiyon prosesi sürer. Adsorpsiyon prosesi dengeye ulaştıktan sonra, adsorbatın çözeltideki konsantrasyonunda bir değişiklik gözlenmez. Ancak çözeltideki adsorbent miktarı

arttırılırsa, çözelti içerisindeki adsorbatın konsantrasyonu yeni bir denge durumuna ulaşıncaya kadar azalmaya devam eder. Adsorpsiyon proseslerinin denge bilgisi, adsorpsiyon izotermi ile açıklanır. Çözelti içerisinde kalan adsorbat konsantrasyonu ile adsorplayıcı katı maddenin birim ağırlığı başına adsorpladığı adsorbatın miktarı arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır.

Adsorbent kullanılarak adsorplanan adsorbat miktarı, adsorplanan konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak sabit sıcaklıkta adsorplanan adsorbat miktarı, konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonuna karşı birim adsorbent ağırlığında adsorplanan adsorbat miktarı grafiklenerek adsorpsiyon izotermi bulunur. Çizilen izoterm eğrilerinden etkin bir ayırmanın yapılıp yapılamadığına ve birden fazla adsorbent kıyaslanıyor ise hangisinin daha iyi adsorbat tutma yeteneğine sahip olduğuna karar verilir.

Adsorpsiyon izotermi çalışmalarında en yaygın olarak kullanılanları Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi'dir.

4.2.1. Langmuir İzotermi

Adsorbent tarafından adsorplanan adsorbat miktarı belli bir doygunluk değerine ulaştığında adsorplayıcı katı maddenin birim ağırlığı (m) başına adsorpladığı adsorbatın miktarı (x), x/m oranı bir limite ulaşır. Bu katı adsorbentin tüm yüzeyini kapsayan adsorbatın tek (monomoleküler) tabaka oluşturmaya karşılık gelmektedir. Bu olayı açıklayabilmek için 1916 yılında Irving Langmuir, teorik düşüncelerden yola çıkarak Langmuir İzotermi adı verilen ampirik eşitliği ortaya koymuştur (Langmuir, 1916). Irving Langmuir bu bağıntıyı kurarken aşağıdaki kabulleri yapmıştır:

1. Adsorplanan tabaka tek tabakalıdır.
2. Adsorbent yüzeyindeki bütün bölgeler aynı adsorpsiyon aktivitesini göstermektedir.
3. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir, yani küçük bir zaman aralığında adsorplanan miktarı, desorplanan madde miktarına eşittir.
4. Adsorpsiyon hızı gazın basıncı veya adsorbat konsantrasyonu ve adsorbentin kaplanmamış yüzeyi ile, desorpsiyon hızı ise kaplanmış yüzeyle orantılı olarak değişmektedir.

Langmuir denkleminin non-lineer ve lineer formu aşağıdaki denklemlerle verilmiştir.

Langmuir denkleminin non-lineer formu;

$$q_{eq} = \frac{K_a q_{max} C_{eq}}{1 + K_a C_{eq}} \quad (4.1)$$

Langmuir denkleminin lineer formu ise;

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} K_a} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (4.2)$$

şeklindedir. Burada; q_{eq} , denge durumundaki birim miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g); C_{eq} , adsorbatın denge durumunda çözeltide kalan konsantrasyonu (mg/L); q_{max} , maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); K_a , adsorpsiyon denge sabitini (L/mg) göstermektedir.

Langmuir denkleminin lineer formu kullanılarak C_{eq} 'ya karşı C_{eq}/q_{eq} grafiklenirse elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından q_{max} ve K_a değerleri hesaplanır (Selen vd., 2014, Selen vd., 2016).

4.2.2. Freundlich İzotermi

Gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler, belirli miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan adsorbat miktarının (q_{eq}), başlangıçtaki basınç veya adsorbat konsantrasyonunun artışıyla hızla arttığı ve daha sonra adsorbent yüzeyinin dolmasıyla da daha yavaş bir hızda arttığını göstermektedir. (q_{eq})'in basınçla veya adsorbat konsantrasyonuyla değişimi Freundlich (Gao vd., 2010) izoterm denklemi olarak bilinir ve bu izoterm denkleminin non-lineer ve lineer formu aşağıdaki denklemlerle verilmiştir.

Freundlich denkleminin non-lineer formu;

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (4.3)$$

Freundlich denkleminin lineer formu;

$$\ln(q_{eq}) = \ln(K_f) + \left(\frac{1}{n}\right) \ln(C_{eq}) \quad (4.4)$$

şeklinde dir. Burada; q_{eq} , denge durumundaki birim miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g); C_{eq} , adsorbatın denge durumunda çözeltide kalan konsantrasyonu (mg/L); K_f ve n Freundlich sabitlerini göstermektedir.

Freundlich denkleminin lineer formu kullanılarak $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_{eq})$ 'in grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, kayması da $\ln(K_f)$ 'yi verir. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir (Gao vd., 2010).

4.2.3. Redlich-Peterson İzotermi

Redlich-Peterson izotermi Langmuir izotermi ve Freundlich izotermelerini tek bir denkleme toplar. Redlich-Peterson izotermi hem homojen hem de heterojen sistemlere uygulanabilmektedir. Redlich-Peterson izoterm denkleminin non-lineer formu aşağıdaki denklemlerle verilmiştir.

$$q_{eq} = \frac{K_{rp} C_{eq}}{1 + \alpha C_{eq}^\beta} \quad (4.5)$$

Burada; q_{eq} , denge durumundaki birim miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g); C_{eq} , adsorbatın denge durumunda çözeltide kalan konsantrasyonu (mg/L); K_{rp} , α ve β Redlich-Peterson sabitlerini göstermektedir.

Redlich-Peterson izotermi düşük adsorbat konsantrasyonlarında Langmuir izotermine yaklaşırken, yüksek adsorbat konsantrasyonlarında Freundlich izotermine yaklaşır.

4.2.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Bir adsorbentin karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbentin yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmett-Teller (BET) çok tabakalı adsorpsiyon için bir izoterm denklemi geliştirdiler. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Bu BET izoterminin esas uygulamasını oluşturmaktadır (Kim vd., 2016).

BET izoterminin çıkış noktası şu varsayımlara dayanmaktadır:

1. Adsorpsiyon çok tabakalı olarak gerçekleşir.
2. Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde çok tabakalı yapılardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E_{A1} , sabittir. İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı, E_{A2} , adsorplananın yoğuşma gizli ısısına eşit kabul edilir.

Bu varsayımlardan yola çıkarak geliştirilen BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki izoterm denklemi türetilmiştir.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{1}{V_m C} \right) + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (4.6)$$

Burada; V, P basıncı ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın hacmini; P_0 , T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_m , yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın hacmini, C, verilen sıcaklıkta bir sabit olup, adsorplanmış moleküller arasındaki kuvvetlerle, adsorplayıcı ve adsorplanan moleküller arasındaki kuvvetlerin göreceli büyüklüğünün ölçüsünü göstermektedir.

$$C = e^{(E_{A1} - E_{A2})/RT} \quad (4.7)$$

P/P_0 değerlerine karşı $P/V[(P/P_0)]$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından V_m ve C sabiti bulunur. V_m tek tabaka kapasitesi bulunduktan sonra adsorbentın spesifik yüzey alanı hesaplanabilir (Kim vd., 2016).

4.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin enerji dengesini açıklamak için gereklidir. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir prosesin adsorpladığı ısıya entalpi değişimi (ΔH°) denir. Entalpi değişimi, adsorpsiyon prosesinde girenlerin ve ürünlerin belli koşullardaki entalpilerine bağlıdır. Entalpi değişiminin pozitif olması durumunda adsorpsiyon prosesi endotermik, negatif olması durumunda ise adsorpsiyon prosesi ekzotermiktir.

Adsorpsiyonun serbest enerjisi (ΔG°) bir prosesin kendiliğinden gerçekleşme durumunu belirlemekte kullanılır. ΔG° değeri negatif olarak ne kadar fazla ise prosesin kendiliğinden yani dışarıdan enerjiye gereksinimi olmadan gerçekleşme ihtimali o kadar fazladır ve buna bağlı olarak prosesin uygulanabilirliği artmaktadır.

Entropi değişimi (ΔS°) adsorplanacak maddenin adsorbente olan eğilimi hakkında bilgi verir. Pozitif ΔS° değeri katı/sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği gösterir. Negatif ΔS° değeri adsorpsiyon prosesinin katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın stabil olduğunu gösterir.

Langmuir izoterm sabiti K_a değerlerinin logaritması alınarak matematiksel ifadesi,

$$\ln K_a = \ln K'_a - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.8)$$

şeklinde verilen eşitlik gereğince $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek ΔH° değeri eğimden hesaplanır.

Adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği sıcaklıklar için prosesin serbest enerji değişimi,

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K \quad (4.9)$$

eşitliğinden, entropi değişimi ise,

$$\Delta S^\circ = \frac{(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)}{T} \quad (4.10)$$

eşitliğinden hesaplanır.

4.4. Adsorpsiyon Verimini Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon verimi pH, adsorbentin yüzey özellikleri, sıcaklık ve adsorbat ile çözücünün özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Düşük (asidik) pH değerlerinde adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme olasılığı artar ve yüzey negatif yüklü adsorbatların adsorpsiyonu için daha müsait hale gelir. Yüksek (bazik) pH değerlerinde ise pozitif yüklü adsorbatların adsorbent yüzeyinin negatif yüklenme olasılığı artacağı için negatif yüklü adsorbatların adsorpsiyonunun artması beklenen bir durumdur.

Adsorplanan madde miktarı adsorbent olarak kullanılan katının spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin spesifik yüzey alanı, adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan alan olarak tanımlanabilir. Adsorbent olarak kullanılan katıların gözenekli ve küçük boyutlu olması adsorpsiyonu arttırmaktadır. Adsorbent olarak kullanılan katı maddelerin yüzey yükleri de adsorpsiyon verimini büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbent olarak kullanılan katı maddelerin adsorplama verimlerinin artırılması, büyük ölçüde bu katıların kuvvetli bir asit veya bazla aktifleştirilmesiyle mümkün olur. Adsorbent olarak kullanılan katı maddelerin yüzeylerinin pozitif veya negatif olarak aktifleştirilmesi negatif ve pozitif yüklü adsorbatların adsorplanması için daha aktif hale gelmesini sağlar.

Adsorpsiyon verimi üzerine sıcaklığın etkisi adsorpsiyon prosesinin endotermik yada ekzotermik olarak gerçekleşmesi durumuna bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon proseslerinde sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon verimi (birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı) artıyorsa adsorpsiyon olayı endotermik, tersi durum söz konusu ise adsorpsiyon prosesi ekzotermiktir.

Adsorbatın molekül hacmi, konsantrasyonu ve çözücüye karşı olan ilgisi adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkileyebilir. Mikro gözeneklere sahip adsorbentlerin gözenekleri adsorbat moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda, adsorpsiyon verimi düşer. Adsorbatın sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon verimi arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon verimi düşer. Ayrıca sulu çözeltilerden adsorpsiyonda, kullanılan adsorbentlerin hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyon verimini düşürür veya artırır.

4.5. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu Üzerine Yapılan Bilimsel Çalışmalar

Endüstriyel atık sulardaki boyarmaddelerin ve özellikle tekstil endüstrisi atık sularındaki boyarmaddelerin adsorpsiyonla giderimi son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbentler arasında selülozik kaynaklardan elde edilen aktif karbonlar, bazı tarımsal ve endüstriyel yan ürün/atıklar, organik ve inorganik esaslı birçok maddenin kullanıldığı görülmektedir. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılmak üzere üretilen adsorbentlerin, adsorpsiyon prosesinin maliyetini etkileyen faktörler içerisinde en önemlisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbentler, ekonomik değeri oldukça düşük ya da ekonomik değeri olmayan çeşitli endüstriyel proseslerden yan ürün veya atık olarak açığa çıkan materyallerden elde edilerek adsorpsiyon prosesinin maliyeti düşürülmektedir. Ayrıca kullanılan adsorbentin arıtım sürecinden sonra kolaylıkla sulu fazdan ayrılması da önemlidir. Bu bağlamda literatürde yapılan çalışmalarda, filtrasyon ve santrifüjleme gibi maliyetli katı-sıvı ayırma işlemlerinin maliyetini proses maliyetinden elimine etmek için ekonomik değeri olmayan adsorbentlere manyetik özellik kazandırmak suretiyle basit bir manyetik alan kullanılarak bu ayırma işlemini gerçekleştirmek mümkün olabilmektedir Genel olarak boyarmadde içeren sulu ortamlardan boyarmaddelerin giderilmesine yönelik yapılan çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenmeye çalışılmıştır.

Tan ve arkadaşları, Metilen Mavi'sinin manyetik özellik kazandırılan mısır koçanı ile sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Çalışmalarında adsorbent miktarı, başlangıç pH'ı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin etkilerini istatistiksel optimizasyon yöntemlerini kullanarak

belirlemişlerdir. Bu bağlamda gerçekleştirdikleri optimizasyon deneylerinde, adsorbent miktarını (6.5 g/L), başlangıç pH'ını (10.30), başlangıç boyarmadde konsantrasyonunu (140 mg/L), temas süresini (35 dk) ve sıcaklık değerini (44 °C) elde etmişlerdir. Optimum şartlarda elde edilen maksimum giderim verimi ise %97.93'tür. Aynı zamanda prosesin kinetik incelemesi yapılmış ve adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebe kinetiğe sahip olduğunu belirlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve Langmuir izoterminin prosesi tanımlamada Freundlich izoterminden daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Termodinamik parametrelerin incelenmesi neticesinde, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu sonucuna varılmış ve ΔH değeri 9.29 kJ/mol olarak bulunmuştur (Tan vd., 2015).

Panneerselvam ve arkadaşları, nikel (II) iyonlarını sulu çözeltilerden çay atıklarına Fe_3O_4 'ün emdirilmesiyle elde edilen manyetik özellikli adsorbent ile giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon prosesine etki eden çeşitli parametrelerin (temas süresi, pH, konsantrasyon, adsorbent miktarı ve sıcaklık) etkilerini incelemişlerdir. pH deneylerini 2 ile 7 arasındaki farklı pH değerlerinde gerçekleştirmişler ve optimum pH değerini 4 olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığını ve adsorpsiyona ait entalpi değişimi değerinin pozitif olduğunu tespit etmeleri nedeniyle bu adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucuna varmışlardır. Bu proses için denge verilerinin izoterm modellerine uygulanmasıyla Langmuir izoterminin prosesi tanımlamada Freundlich izoterminden daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır (Panneerselvam vd., 2011).

Arami ve arkadaşları, adsorbent olarak portakal kabuğunu kullanarak Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı, temas süresi ve portakal kabuğu miktarının etkisini incelemişlerdir. Portakal kabuğu ile sulu çözeltilerden boyarmaddelerin adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin incelendiği deneylerde, en etkin giderimin asidik pH'larda meydana geldiği tespit edilmiştir. Optimum pH 2 ve dengelenme süresi 15 dk olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve kinetik verilerin II. derece kinetik modele uygun olduğu gözlenmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uyduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyarmaddeleri için Langmuir izoterminden hesaplanan

maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 10.72 ve 21.05 mg/g'dır (Arami vd., 2005).

Ge ve arkadaşları, Crystal Violet, Metilen Mavi ve alkali Mavi 6B boyarmaddelerini polimerik materyallerin yüzeyine Fe_3O_4 'ün tutturulmasıyla elde edilen manyetik özelliğe sahip materyal ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması prosesini incelemişlerdir. Maksimum boyarmadde adsorpsiyon kapasiteleri Crystal Violet, Metilen Mavi ve Alkali Mavi 6B boyarmaddeleri için sırasıyla 208.3, 128.7 ve 22.0 mg/g olarak bulunmuştur. Başlangıç pH'nın incelendiği deneyler 1-12 arasındaki farklı başlangıç pH değerlerinde gerçekleştirilmiş ve başlangıç pH'nın 5 ile 12 arasındaki değerlerinde çokta fazla değişmediğini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak geliştirilen manyetik özellikli polimerik adsorbent ile her üç boyarmaddenin de hızlı ve etkin bir şekilde sulu çözeltilerden uzaklaştırılabileceğini ortaya koymuşlardır (Ge vd., 2012).

Netpradit ve arkadaşları, Reactive Red 2 (RR2), Reactive Red 120 (RR120) ve Reactive Red 141 (RR141) azo reaktif boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak %15 Fe, %2 Cu, %1.5 Al, %1 Cr, %0.4 Ni, %0.3 Zn, %30 Ca ve %0.8 Na içeren metal hidroksit çamurunu kullanmışlardır. Sıcaklığın giderme prosesi üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin RR2 boyarmaddesi için azaldığı; RR120 ve RR141 boyarmaddeleri için ise arttığı tespit edilmiştir. Bu davranış az yüklü boyarmaddelerin (RR2) metal hidroksit çamuru tarafından çekiminin zayıf olduğu ve sıcaklığın artmasıyla boyarmadde moleküllerinin katı fazdan sıvı faza tekrar geçmesiyle açıklanmıştır ve buna bağlı olarak az yüklü boyarmaddelerin adsorpsiyonunun fiziksel, çok yüklü boyarmaddelerin (RR120 ve RR141) adsorpsiyonunun kimyasal olduğu ifade edilmiştir. Her üç boyarmaddeye ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu belirlenmiştir. RR2, RR120 ve RR141 için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 66.67, 51.55 ve 56.82 mg/g olarak hesaplanmıştır (Netpradit vd., 2004).

Gong ve arkadaşları, Metilen Mavi, Neutral Red ve Brilliant Cresyl Blue katyonik boyarmaddelerinin manyetik özellik kazandırılan çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Gerçekleştirdikleri deneylerde çözelti pH'nın ve adsorbent miktarının giderim verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon prosesinin pH'a oldukça bağlı olduğu sonucuna varılmış ve 3 ile 10 arasında incelen pH aralığında pH 7'den sonra giderim veriminde herhangi

bir artış gözlemlenmemiştir. Yapılan kinetik incelemede adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebe kinetiğe sahip olduğunu belirlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve izoterm sabitleri belirlenmiştir (Gong vd., 2009).

Santhy ve Selvapathy, tekstil endüstrisinde kullanılan Reactive Orange 12, Reactive Red 2 ve Reactive Blue 4 anyonik reaktif boyarmaddelerinin hindistan cevizi lifinden hazırlanan aktif karbon ile giderimini incelemişlerdir. 40 mg/l başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda 4 saatlik bir dengelenme süresi sonunda Reactive Orange 12, Reactive Red 2 ve Reactive Blue 4 boyarmaddeleri için sırasıyla %82, %77 ve %72'lik bir giderme sağlanmıştır. Her üç boyarmadde için maksimum renk giderimine asidik pH'larda (1-3) ulaşıldığı ve optimum pH'ın 3 olarak belirlendiği ifade edilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich modeline uyduğu belirtilmiştir. Kinetik çalışmalar her üç boyarmaddenin adsorpsiyonunun I. derece reaksiyon hız ifadesine uyduğunu göstermiştir (Santhy ve Selvapathy, 2006).

Fayazi ve arkadaşları, Safranin boyarmaddesinin manyetik mezo gözenekli kil ile boyarmadde giderim potansiyeli, adsorbent miktarı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun ve başlangıç pH'ının bir fonksiyonu olarak Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) kullanılarak araştırılmıştır. RSM ile gerçekleştirdikleri optimizasyon sonrasında %93.83'lük bir boyarmadde giderim verimine ulaşmışlardır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve Langmuir izoterminin prosesi tanımlamada Freundlich izoterminden daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Termodinamik parametrelerin incelenmesi neticesinde, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu sonucuna varılmış ve ΔH değeri 2.63 kJ/mol olarak bulunmuştur (Fayazi vd., 2015).

Xu ve arkadaşları, adsorbent olarak bir takım reaksiyonlar sonucunda elde edilen, karboksimetil ve amonyum gruplarını içeren çapraz bağlı amfoterik nişastayı kullanarak asit ve bazik boyarmaddelerinin adsorpsiyonu üzerine pH, adsorbent dozu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığı gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. pH'ın etkisinin incelendiği deneylerde asit boyarmaddelerdeki sülfonat grupları ile adsorbentteki amonyum grupları arasındaki çekimden dolayı asit boyarmaddelerin adsorpsiyonunun asidik şartlarda meydana geldiği ifade edilmiştir. Boyarmaddelerinin adsorpsiyonu ise bazik şartlarda gözlenmiştir. Denge verilerinin

Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu görölmüştür. Her iki gruptaki boyarmaddelerin adsorpsiyonunun yalancı II. derece kinetik modele uyduğu belirtilmiştir (Xu vd., 2006).

Han ve arkadaşları, Acid Blue 25 boyarmaddesi'nin doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışma sonucunda optimum başlangıç pH değerini 3.0 olarak belirlemiş, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığını ve adsorpsiyona ait entalpi değişimi değerinin pozitif olduğunu tespit etmeleri nedeniyle bu adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucuna varmışlardır. Bu adsorpsiyon prosesi için denge verilerinin izoterm modellerine uyumu Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich sırasıyla bulunmuştur. Buna göre Acid Blue 25 boyarmaddesi'nin doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyonu çok tabakalı ve fiziksel olarak gerçekleşmektedir (Han vd., 2014).

Asgher ve Bhatti, *Citrus sinensis* biyokütlesini modifiye ederek sulu çözeltilerden Reactive Yellow 42 ve Reactive Red 45 adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Asetik asit ve aseton nitrilin sırasıyla Reactive Yellow 42 ve Reactive Red 45'in adsorpsiyon kapasitesini artırdığını bulmuşlardır. Adsorpsiyon dengesinin doğal ve kimyasal olarak işlem görmüş adsorbentlerin her ikisi için de 60 dakikada kurulduğunu belirtmişlerdir (Asgher ve Bhatti, 2011).

5. MATERYAL VE METOT

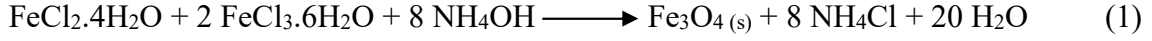
5.1. Materyal

5.1.1. Adsorbent

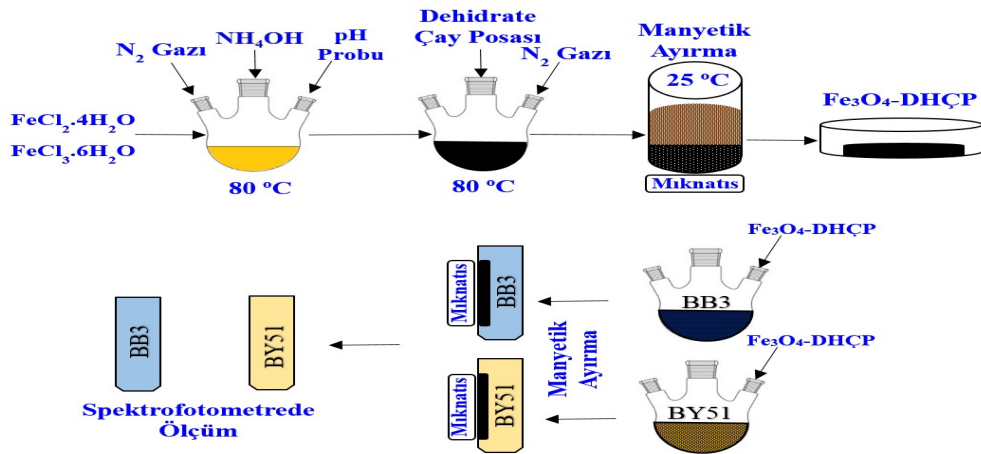
Bu çalışmada kullanılan çay posası Elazığ'daki yerel bir çay ocağından temin edildi. Sıcak içecek olarak tüketilen ve Ülkemizin Karadeniz bölgesinde hasadı yapılan çay bitkisi yapraklarının işlenmesi ve sıcak suyla yapılan ekstraksiyon sonrası arta kalan özütü alınmış çay posası atık olarak açığa çıkmaktadır. Bunun yanı sıra endüstriyel olarak soğuk çay (ice tea) üretimi yapan ulusal ve uluslararası işletmeler düşünüldüğünde oldukça büyük boyutlarda çay posası açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu organik atık büyük ölçüde torf katkısı ve yakıt olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlamda elde edilen çay posası atmosferik oda koşullarında kurutuldu ve bir blender yardımıyla öğütülerek -50 +100 mesh'lik fraksiyonu sülfürik asitle muamele edilerek dehidrate (karbonize) edildi. Bu işlem basamağında, çeker ocakta cam bir behere alınan 100 gram öğütülmüş çay posasının üzerine 200 gram %98'lik sülfürik asit yavaş yavaş ilave edildi. Sülfürik asit ilave edilirken asidin çay posası ile temasını artırmak için karışım sürekli olarak karıştırıldı ve bu şekilde hazırlanan karışım 24 saat süreyle çeker ocakta tutuldu. Çeker ocaktan alınan dehidrate edilen çay posasına reaksiyona girmemiş sülfürik asidin fazlasını uzaklaştırmak amacıyla karışıma distile saf su ilave edilerek karıştırıldı ve ardından bir su trompu yardımı ile filtre edildi. Yıkama işlemi filtratın pH'sı yaklaşık 4.0 olana kadar tekrarlandı. Yıkama işlemini takiben elde edilen ürün bir etüvde 105 °C'de kurutuldu ve boyutu -50 +100 mesh olacak şekilde tekrar blenderda öğütüldü (Selen vd., 2014). Bu şekilde hazırlanan sülfürik asitle dehidrate edilmiş çay posası (DHÇP) kapalı bir kaba konularak manyetik karakter kazandırma işlemi için saklandı.

DHÇP'na manyetik karakter kazandırmak için kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanan manyetik karakter kazandırılmış adsorbent (Fe_3O_4 -DHÇP) eldesi için Fe_3O_4 aşağıda verilen reaksiyon denkleminde göre; demir (II) klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), demir (III) klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve

amonyum hidroksit (NH₄OH) kullanılarak sentezlenmiş ve daha sonra ortama DHÇP ilavesi ile Fe₃O₄-DHÇP elde edilmiştir (Tan vd., 2015).



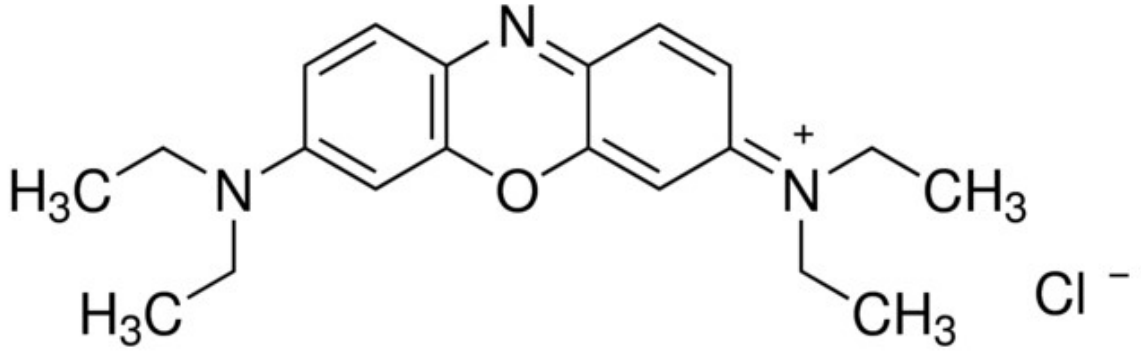
Fe₃O₄-DHÇP sentezi işlemi, 80 °C’de sabit tutulan su banyosu içerisine yerleştirilen 250 ml’lik üç boyunlu dibi yuvarlak cam bir balonda gerçekleştirilmiştir. 80 ml distile saf su içerisinde 3.7 g FeCl₂.4H₂O ve 7.4 g FeCl₃.6H₂O bir mekanik karıştırıcı yardımıyla şiddetli bir şekilde karıştırıldı ve demir klorürlerin çözünmesi sağlandı. İnert atmosfer ortamının sağlanabilmesi amacıyla balon içerisindeki karışımdan azot gazı (N₂) sürekli olarak geçirildi ve buharlaşmadan kaynaklı kaybın önüne geçmek için düzeneğe bir geri soğutucu takıldı. Karışımın üzerine önce 50 ml %25’lik NH₄OH yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra da 10 g DHÇP balona yavaş yavaş ilave edildi ve şiddetli karıştırmaya devam edilerek 30 dk bekletildi. 30 dk’lık süre sonunda oda sıcaklığına kadar soğuması beklenen karışım distile saf su ile yıkanarak reaksiyona girmemiş reaktanların yıkanması sağlandı ve yıkama suyunun pH’ı distile saf suyun pH’ına eşit oluncaya kadar yıkama işlemine devam edildi. Elde edilen Fe₃O₄-DHÇP 105 °C’lik bir etüvde kurutuldu ve adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere kapalı bir kaba konularak muhafaza edildi. Fe₃O₄-DHÇP sentezi ve deneylerde kullanımına ilişkin şematik gösterim Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Fe₃O₄-DHÇP sentezi ve deneylerde kullanımının şematik gösterimi.

5.1.2. Boyarmaddeler

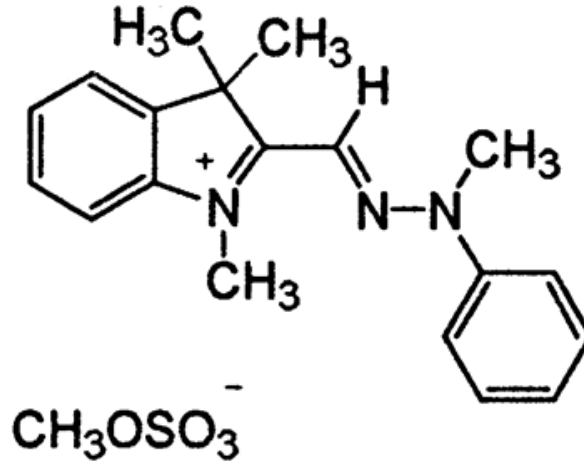
Model kirletici olarak seçilen ve endüstriyel boyama proseslerinde yaygın şekilde kullanılan C.I. Basic Blue 3 (BB3) boyarmaddesi Sigma Aldrich'den ve C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyarmaddesi ise Dystar'dan firmalarından temin edildi ve herhangi bir saflaştırılma yapılmadan doğrudan kullanıldı. Bu boyarmaddelere ait bilgiler sırasıyla Tablo 5.1 ve Şekil 5.2 ile Tablo 5.2 ve Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.2. C.I. Basic Blue 3 (BB3) boyarmaddesinin molekül yapısı (Crini vd., 2008).

Tablo 5.1. C.I. Basic Blue 3 (BB3) boyarmaddesi.

Boyarmadde	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	λ_{max} (nm)
C.I. Basic Blue 3 (BB3)	C ₂₀ H ₂₆ ClN ₃ O	359.9	654



Şekil 5.3. C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyarmaddesinin molekül yapısı (Crini vd., 2008).

Tablo 5.2. C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyarmaddesi.

Boyarmadde	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	λ_{max} (nm)
C.I. Basic Yellow 51 (BY51)	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₄ S	403.5	425

5.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Her iki boyarmaddeninde stok çözeltileri 1 g boyarmadde tartılıp 1000 ml distile saf suda çözülerek 1 g/L (1000 mg/L) konsantrasyonunda hazırlandı. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonundaki boyarmadde çözeltileri stok boyarmadde çözeltisinden uygun seyreltmeler yapılarak elde edildi ve deneylerde kullanıldı.

5.3. Adsorpsiyon Deneyleri

BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyonu her bir boyarmadde için ayrı ayrı incelendi ve her bir boyarmaddenin $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile adsorpsiyonu sabit sıcaklık altında karıştırmalı kesikli bir sistemde zamana bağlı olarak gerçekleştirildi. Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları için 600 ml'lik çalışma hacmine sahip 1000 ml'lik cam balon kullanıldı. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ 'nin sulu çözeltilerden boyarmaddelerin giderim verimi üzerine başlangıç çözelti pH'ı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu ve ortam sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi temas süresine bağlı olarak incelendi.

Sulu çözeltilerden BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile adsorpsiyonu üzerine yapılan deneylerde, öncelikle başlangıç çözelti pH'ının (pH_0) etkisi temas süresine bağlı olarak incelendi. Başlangıç çözelti pH'ının etkisinin incelendiği deneylerde, 600 ml 75 mg/L'lik boyarmadde çözeltileri hazırlandı ve her bir çözeltinin başlangıç pH'ı boyarmadde çözeltisinin toplam hacminde bir değişiklik meydana getirmeden seyreltik ve derişik HCl ve NaOH kullanılarak başlangıç değerine ayarlandı. Başlangıç pH'ı ayarlanan boyarmadde çözeltilerinin içerisine başlangıç anında ($t = 0$. dk) 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ilave edilerek 20 °C (sıcaklığın incelendiği deneyler dışında) sabit sıcaklıkta mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sabit hızda karıştırıldı. Adsorpsiyon işlemi süresince denge durumuna ulaşıncaya kadar belirli zaman aralıklarında bir enjektör yardımıyla çözeltideki katı/sıvı oranını değiştirmeksizin 2 ml örnek alınarak katı faz 10x30 mm boyutunda neodyum mıknatıs kullanılarak ayrıldı. Sıvı fazda ortamda adsorplanmadan kalan boyarmadde konsantrasyonu spektrofotometrik olarak belirlendi. Adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi olan diğer parametrelerin etkileri, belirlenen optimum başlangıç pH'ında incelendi.

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi, 50 ile 150 mg/L arasında değişen farklı konsantrasyonlarda boyarmadde çözeltileri kullanılarak zamana bağlı olarak incelendi.

Fe₃O₄-DHÇP konsantrasyonunun BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin adsorpsiyon verimine etkisinin incelendiği deneyler, 0.05 ile 0.3 g/L arasında değişen farklı konsantrasyonlarda Fe₃O₄-DHÇP kullanılarak zamana bağlı olarak incelendi.

Adsorpsiyon ortam sıcaklığının etkisinin incelendiği deneyler, optimum pH (her iki boyarmadde için de pH=10)'a sahip 600 ml 75 mg/L konsantrasyonundaki boyarmadde çözeltilerine 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP eklenerek 20, 30, 40 ve 50 °C'de gerçekleştirildi. Zamana ve sıcaklığın değişimine bağlı olarak elde edilen deneysel verilerden yararlanılarak yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellere uygulanarak, her bir boyarmadde için adsorpsiyon prosesinin farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri hesaplandı.

İzoterm çalışmaları için, farklı sabit sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) 600 ml hacmindeki boyarmaddelerin 50 ile 200 mg/L arasında değişen yedi farklı başlangıç konsantrasyonunda (pH₀=10) 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP ile 150 dk temas ettirilmesiyle elde edilen denge verileri kullanılarak incelendi.

Çalışmanın bu bölümünde elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm eşitliklerine uygulanarak adsorpsiyon prosesi için karakteristik olan izoterm sabitleri belirlendi. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri değerlendirilerek prosese ait entalpi değişimi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler hesaplandı.

5.4. Çözeltilerin Analizi

Her iki boyarmadde içinde spektrum taraması yapılarak maksimum absorbansın elde edildiği dalga boylarında ölçümler gerçekleştirildi. BB3 boyarmaddesi için elde edilen maksimum absorbans değerinin ölçüldüğü dalga boyu 654 nm ve BY51 boyarmaddesi için ise 425 nm olarak Chebious Optimum One UV/vis spektrofotometresi kullanılarak belirlendi. BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin çözeltide kalan konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan standart çözeltiler 1000 mg/L konsantrasyonundaki boyarmadde stok çözeltilerinden uygun seyreltmeler yapılarak çalışma doğruları hazırlandı. Analizde kullanılan standart boyarmadde çözeltilerinin

lineer tayin aralığı konsantrasyonları BB3 boyarmaddesi için 0 ile 16 mg/L, BY51 boyarmaddesi için 0 ile 50 mg/L arasındadır. Standart çözeltilerin absorbans değerleri ölçülerek konsantrasyon-absorbans çalışma doğrusu (Şekil E.1.1, Şekil E.1.2) oluşturuldu ve konsantrasyonu bilinmeyen numunelerin analizleri çalışma doğrusu denklemiyle seyreltme faktörü de göz önünde bulundurularak hesaplandı. BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin sulu çözeltilerinden giderimi üzerine yapılan deneylerin tamamında öngörülen temas süresi (150 dk) boyunca belirli zaman aralıklarında alınan numunelerden neodyum mıknatıs yardımıyla katı faz sıvı fazdan (çözelti fazından) ayrıldı. Elde edilen sıvı fazda boyarmaddelerin analizleri, gerek duyulduğunda uygun seyreltmeler yapılarak lineer tayin aralığında Chebious Optimum One UV/vis spektrofotometresinde ölçülen absorbans değerlerine karşılık gelen boyarmadde konsantrasyonlarının bulunmasıyla gerçekleştirildi. Fe₃O₄-DHÇP ile adsorplanan BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden giderim yüzdesi değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Giderim, \%} = \left(\frac{C_o - C_t}{C_o} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte; C_o, adsorplanan boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L); C_t, herhangi bir t (dk) süresi sonunda çözeltide ortamında kalan boyarmadde konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

Ayrıca adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarını ifade eden ve adsorpsiyon kapasitesi (adsorpsiyon yoğunluğu) olarak da ifade edilen q (mg/g) değeri (5.2) nolu eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$q = \left(\frac{C_o - C_t}{m} \right) \times V \quad (5.2)$$

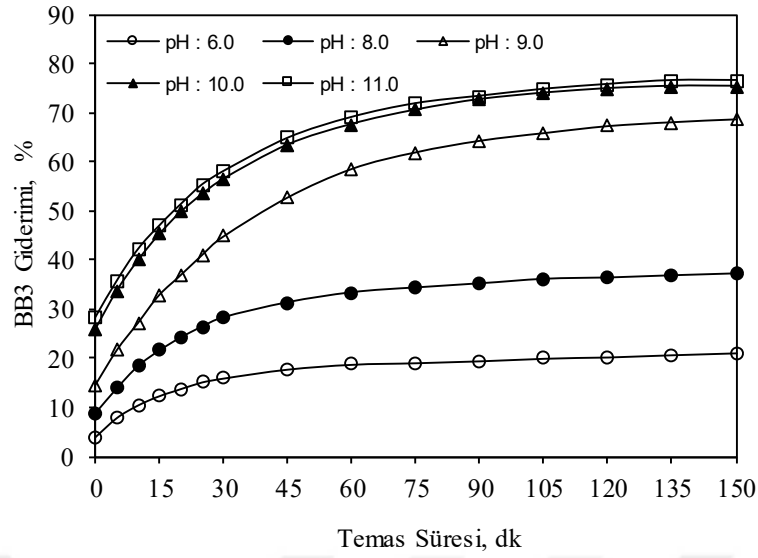
Bu eşitlikte, V çözelti hacmi (L) ve m ise kullanılan adsorbentin kütlesini (g) göstermektedir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

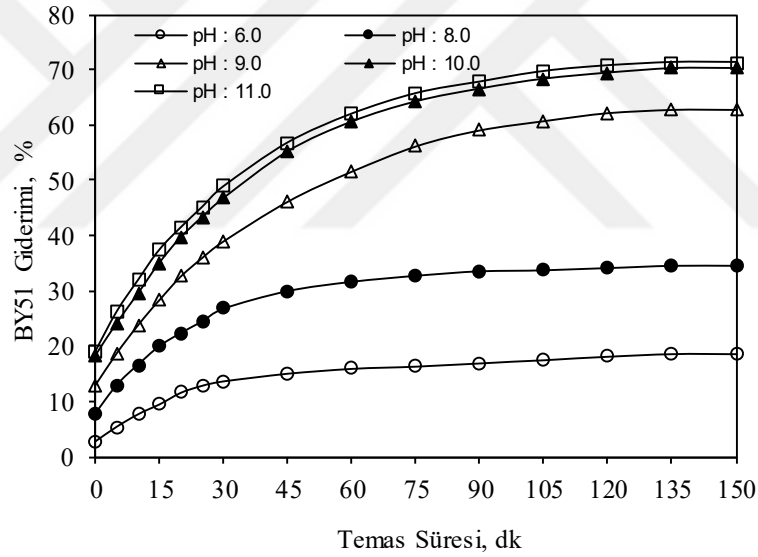
Manyetik karakter kazandırılan dehidrate çay posası ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$) ile sulu çözeltilerden BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin giderilmesi ile ilgili olarak gerçekleştirilen bu çalışmada; sırasıyla temas süresine bağlı olarak başlangıç çözelti pH'ının, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun, adsorbent konsantrasyonunun ve sıcaklığın adsorpsiyon verimini üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın incelendiği deneylerden elde edilen veriler yalancı-birinci ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modellere uyarlanarak adsorpsiyon prosesine ait kinetik sabitler belirlenmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm eşitliklerine uygulanarak adsorpsiyon prosesi için karakteristik olan izoterm sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon proseslerine ait entalpi değişimi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bu bağlamda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

6.1. Çözelti pH'ının Etkisi

Sulu çözeltilerinden organik ve inorganik kirleticilerin giderimi için kullanılan adsorpsiyon proseslerinde, giderim verimi üzerine etkili olan en önemli parametrelerden bir tanesi kirleticinin bulunduğu ortam pH'ıdır. BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin sulu çözeltilerinden $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ kullanılarak gideriminin incelendiği deneylerde pH'ın etkisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile farklı başlangıç pH'larına sahip 600 ml 75 mg/L'lik BB3 ve BY51 boyarmadde çözeltilerinin 20 °C'de temas ettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin giderimine pH'ın etkisinin incelendiği deneyler neticesinde elde edilen giderim yüzdeleri ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ 'nin birim kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarları zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de verilmiştir. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'den görüldüğü gibi doğal pH değerlerinde (pH=6.0 ve pH=8.0) BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin çok daha az $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ 'nin yüzeyine tutunduğu gözlenirken, pH'ın artışına paralel olarak adsorplanan BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin giderim verimi artmaktadır.

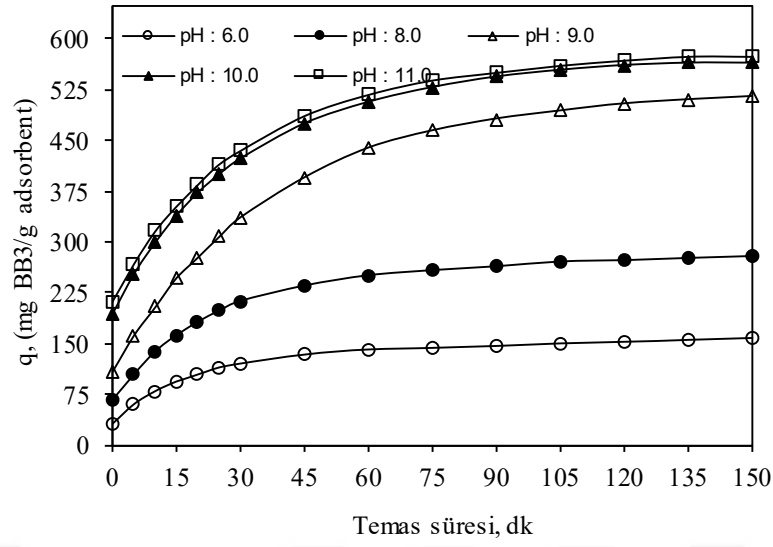


Şekil 6.1. Fe_3O_4 -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin giderimine çözelti pH'ının etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe_3O_4 -DHÇP, Sıcaklık: 20 °C).

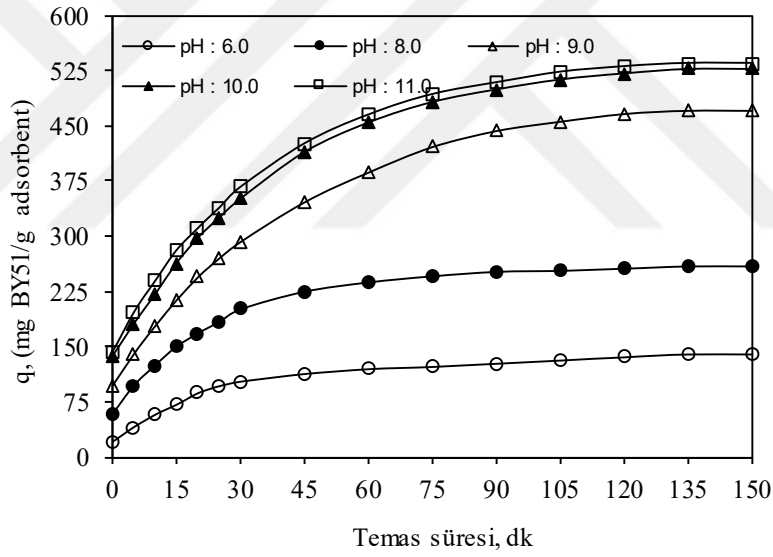


Şekil 6.2. Fe_3O_4 -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin giderimine çözelti pH'ının etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe_3O_4 -DHÇP, Sıcaklık: 20 °C).

Ayrıca, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de görüldüğü gibi pH artışına paralel olarak birim adsorbent başına giderilen boyarmadde miktarı da artmaktadır. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'den de görüldüğü gibi temas süresine bağlı olarak BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin her ikisi için de maksimum adsorpsiyon verimi (BB3 için % 76.50 ve BY51 için % 71.30) pH 11.0'da elde edilmesine karşın hem çözelti pH'larının pH 11.0'a ayarlanması



Şekil 6.3. BB3 boyarmaddesinin birim $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$ tarafından giderimine çözelti pH'ının etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$, Sıcaklık: 20 °C).



Şekil 6.4. BY51 boyarmaddesinin birim $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$ tarafından giderimine çözelti pH'ının etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$, Sıcaklık: 20 °C).

için ortama fazla miktarda NaOH ilavesi gerektiği için hem de adsorpsiyon prosesi sonrası ortamı pH yönünden daha az kirletmek için bu aşamadan sonra parametrelerin etkisi incelenirken boyarmadde çözeltilerinin pH'ı 10.0'a (BB3 için % 75.30 ve BY51 için % 70.30) ayarlanmıştır.

Boyarmaddelerin sulu çözeltilerinden gideriminin gerçekleştirildiği adsorpsiyon proseslerinde pH'a bağlı olarak çözelti ortamının iyonik yükü ve adsorbentin yüzey

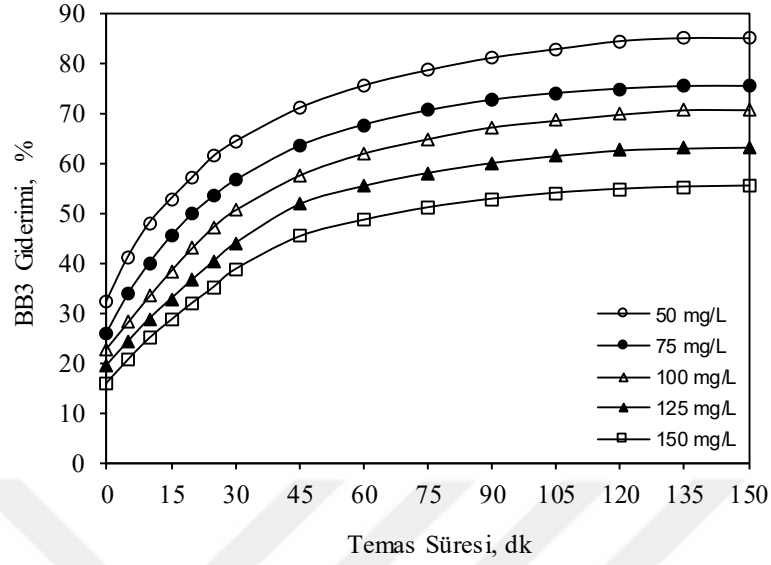
özellikleri değişmektedir (Yao vd., 2011). Çözelti ortamının pH'ının yükseltilmesiyle, adsorbent yüzeyindeki pozitif (+) yük yoğunluğu azalırken negatif yük yoğunluğu (-) artmaktadır. Bu nedenle pozitif yüke sahip boyarmadde katyonlarının adsorbentin yüzeyine tutunma ihtimali de artmaktadır ve böylece adsorpsiyon verimi artmaktadır. Çözelti ortamının pH'ının düşürülmesiyle, kullanılan adsorbentlerin yüzeyleri pozitif (+) yük açısından daha yoğun hale gelir. Böylece pozitif yüklerle yüklenmiş adsorbentlerin yüzeyi ile pozitif yüklü grupları içeren katyonik karakterli boyarmaddeler (BB3 ve BY51 gibi) arasında elektrostatik çekime bağlı olarak düşük pH değerlerinde daha düşük bir giderim gözlenir. Elde edilen sonuçlar bu bağlamda literatür ile uyum içerisinde (Aluigi vd., 2014, Amin, 2009).

6.2. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

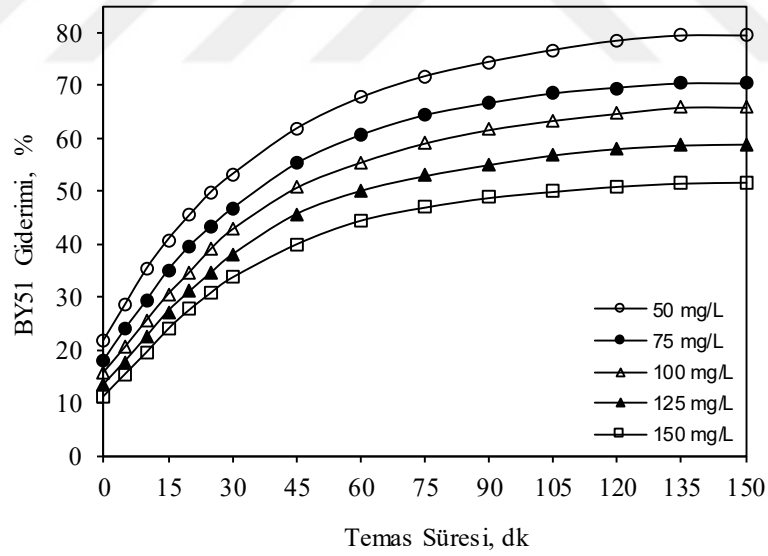
Çözelti içerisindeki boyarmaddelerin başlangıç konsantrasyonları, sulu fazda bulunan boyarmaddeler ve katı faz olan adsorbent arasındaki kütle transferi dirençlerinin aşılmasında önemli bir sürücü kuvvet sağlamaktadır (Aksu ve Tezer, 2000, Ozer vd., 2007).

Çözelti ortamındaki boyarmaddelerin başlangıç konsantrasyonlarının giderim verimi üzerine etkisinin incelendiği deneyler, pH'ı 10.0 olan 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L konsantrasyonundaki 600 ml BB3 ve BY51 boyarmadde çözeltileri ile 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP'nin 20 °C'de temas ettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Boyarmaddelerin konsantrasyonlarının arttırılmasıyla giderim yüzdelерinde bir azalmanın yaşandığı Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'dan, Fe₃O₄-DHÇP'nin birim kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarlarında ise bir artışın meydana geldiği Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'den görülmektedir.

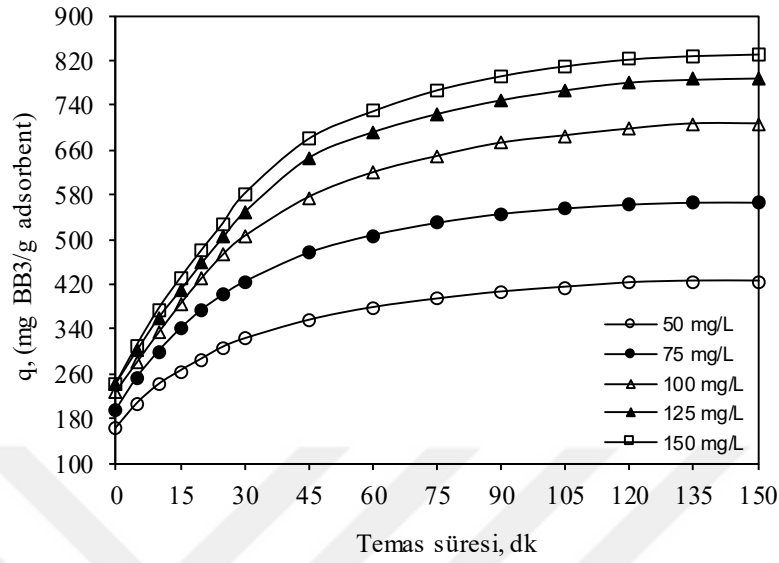
Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artışına paralel olarak birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde miktarının artışı sürücü kuvvet olan konsantrasyon farkının artışıyla açıklanırken, yüksek boyarmadde konsantrasyonlarındaki azalan adsorpsiyon verimi de adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasıyla açıklanmaktadır. Bu durum adsorbent yüzeyindeki boyarmaddelerin tutunduğu bölgelerin sayısının, adsorpsiyon prosesini sınırlayan bir basamak olduğunu göstermektedir (Akkaya ve Ozer, 2005).



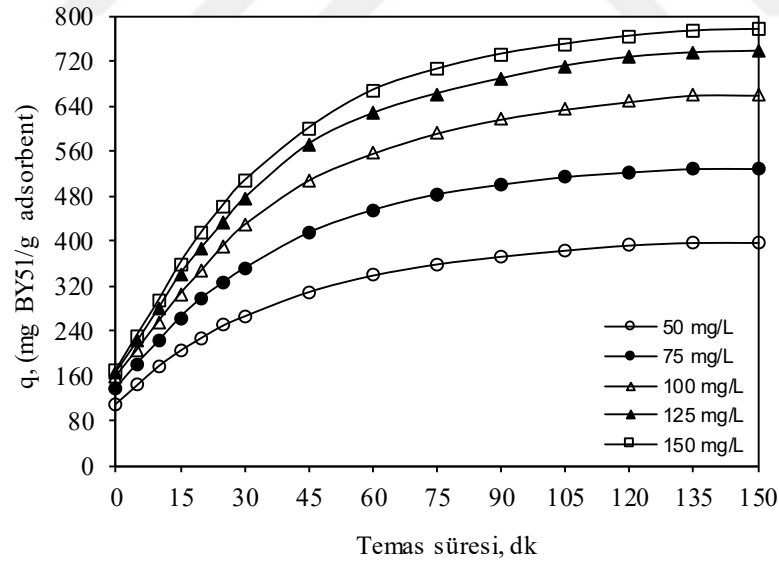
Şekil 6.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$ ile BB3 boyarmaddesinin giderimine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: 600 ml BB3 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$, pH_b : 10.0, Sıcaklık: 20 °C).



Şekil 6.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$ ile BY51 boyarmaddesinin giderimine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: 600 ml BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$, pH_b : 10.0, Sıcaklık: 20 °C).



Şekil 6.7. BB3 boyarmaddesinin birim $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$ tarafından giderimine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: 600 ml BB3 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$, pH_b : 10.0, Sıcaklık: 20 °C).

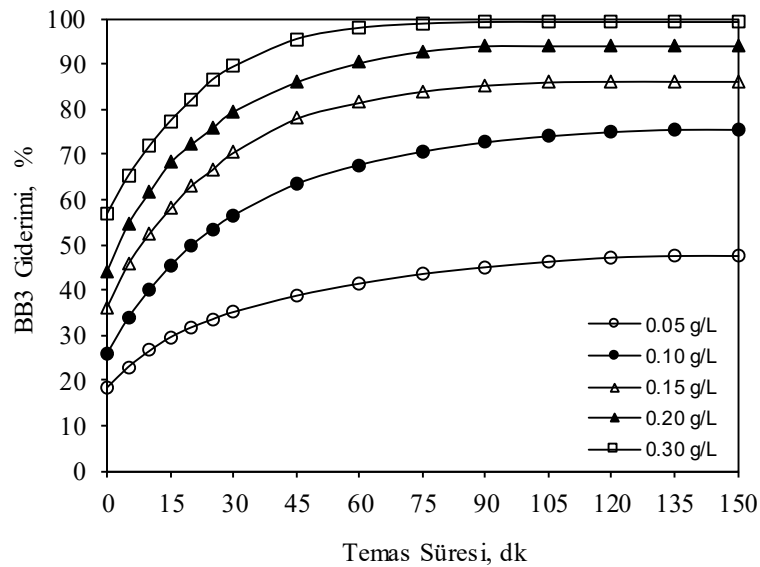


Şekil 6.8. BY51 boyarmaddesinin birim $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$ tarafından giderimine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: 600 ml BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$, pH_b : 10.0, Sıcaklık: 20 °C).

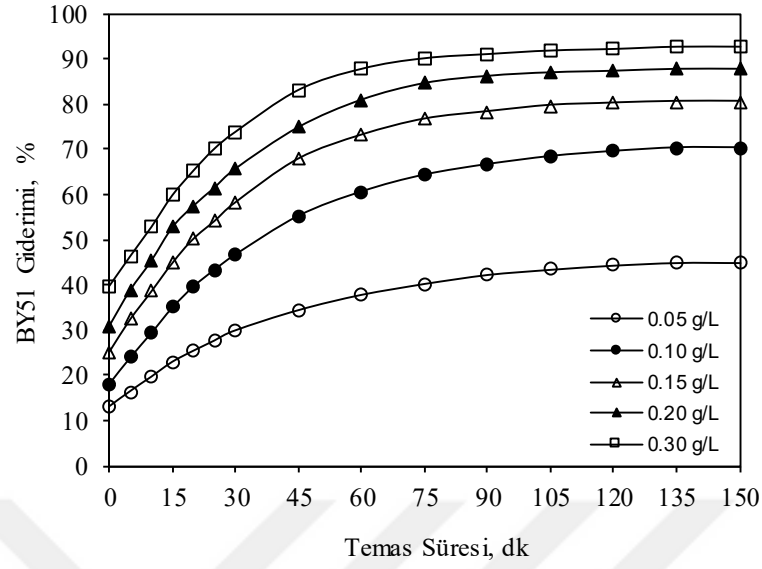
6.3. Adsorbent Konsantrasyonunun Etkisi

BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin sulu çözeltilerinden $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile giderim verimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi, 600 ml 75 mg/L'lik başlangıç pH'ı 10.0 olan boyarmadde çözeltilerinin 0.05, 0.1, 0.15, 0.20 ve 0.3 g/L konsantrasyonlarında $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile 20 °C'de 150 dk temas süresinde temas ettirilmesiyle incelenmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ konsantrasyonundaki artışa paralel olarak BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin giderim verimlerinde bir artışın meydana geldiği Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'dan görülmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ konsantrasyonunun artırılmasıyla her iki boyarmadde içinde giderim veriminin artış göstermesi, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ 'in ortamdaki konsantrasyonunun artışıyla artan temas yüzey alanının bir sonucudur (Amin, 2008).

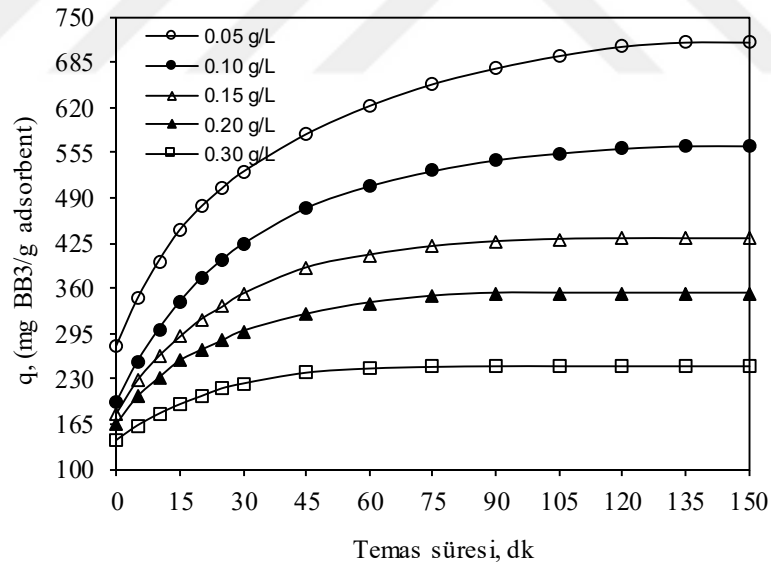
Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'den de görüldüğü üzere $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ 'in birim kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarı ise $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ konsantrasyonunun artışı ile ters orantılı olarak azalma göstermektedir. Söz konusu bu durum, yüksek konsantrasyonlarda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ partiküllerinin topaklaşması sonucu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ partiküllerinin toplam yüzey alanının düşmesine sebep olmaktadır. Ayrıca topaklaşma, adsorbent yüzeyine adsorplanacak boyarmadde moleküllerinin daha büyük bir difüzyon direnci ile karşılaşmasına sebep olacağından birim adsorbent yüzeyine tutunan boyarmadde miktarı azalacaktır (Franca vd., 2009, Ozer vd., 2007).



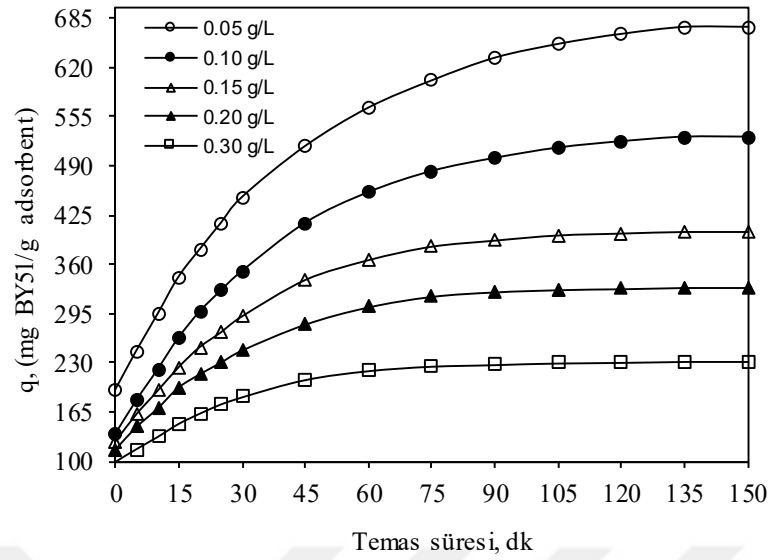
Şekil 6.9. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi, pH_b: 10.0, Sıcaklık: 20 °C).



Şekil 6.10. Fe_3O_4 -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi, pH_b : 10.0, Sıcaklık: 20 °C).



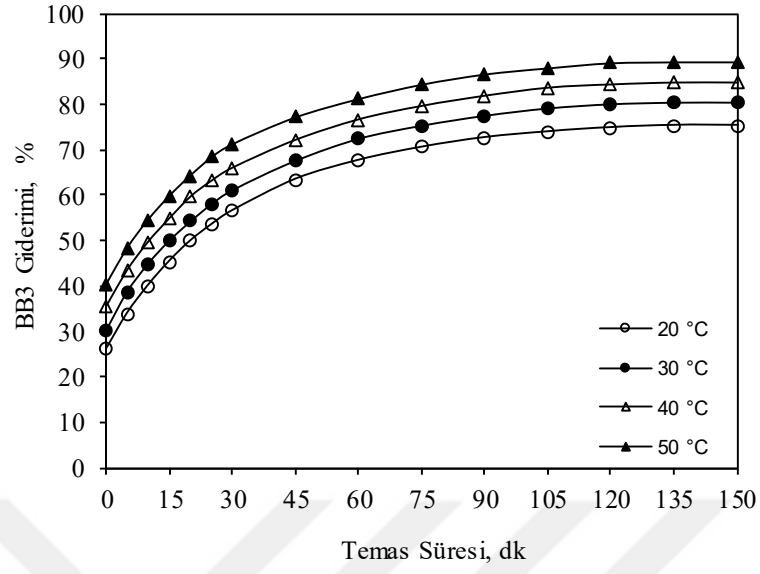
Şekil 6.11. BB3 boyarmaddesinin birim Fe_3O_4 -DHÇP tarafından giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi, pH_b : 10.0, Sıcaklık: 20 °C).



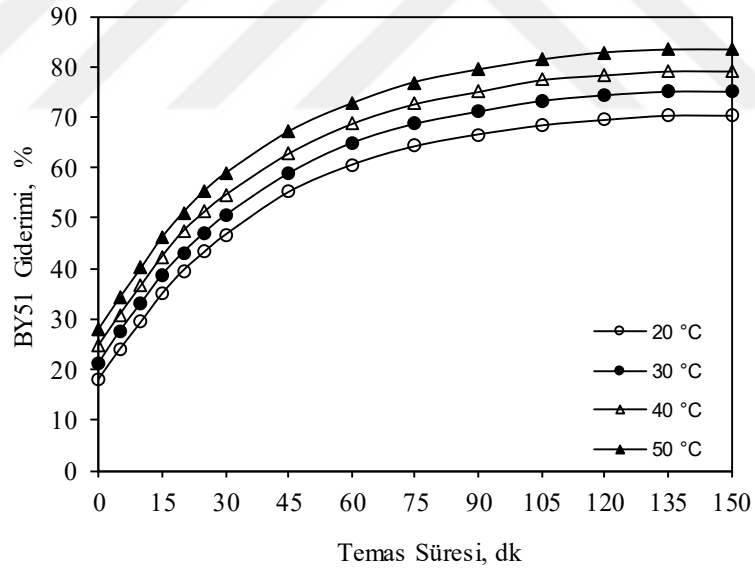
Şekil 6.12. BY51 boyarmaddesinin birim $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ tarafından giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi, pH_b : 10.0, Sıcaklık: 20 °C).

6.4. Sıcaklığın Etkisi

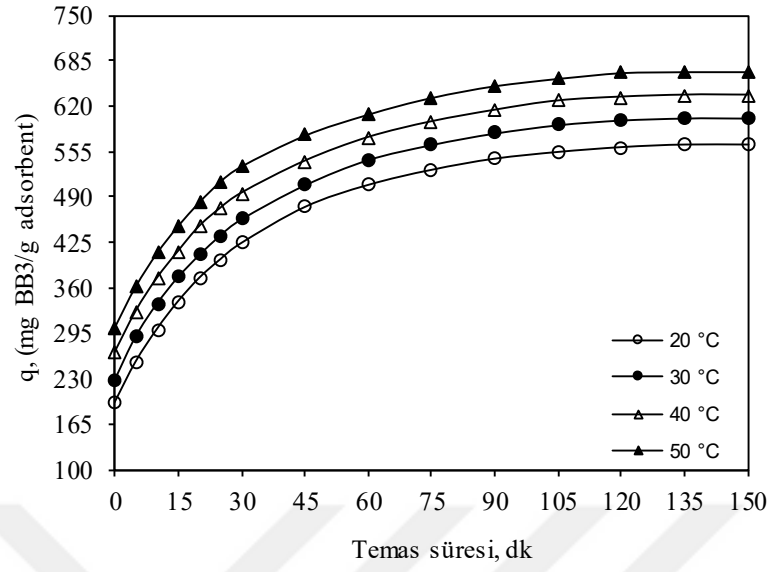
BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin sulu çözeltilerinden $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile giderim verimine sıcaklığın etkisi, 600 ml 75 mg/L'lik pH 'ı 10.0 olan boyarmadde çözeltileri ile 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ kullanılarak 20, 30, 40 ve 50 °C ortam sıcaklıklarında temas ettirilmesiyle incelenmiştir. Deneylerin bu kısmından elde edilen veriler yalancı I. ve yalancı II. dereceden kinetik modellere uygulanarak, BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için adsorpsiyon prosesine ait hız sabitleri hesaplanmış ve adsorpsiyon prosesinin hangi kinetik model tarafından temsil edildiği ortaya konulmuştur. Adsorpsiyon prosesinde, ortam sıcaklığının artışı ile birlikte BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin giderim verimlerinde az da olsa bir artışın meydana geldiği Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'ten görülmektedir. Benzer durum birim adsorbent başına giderim değerlerinde de gözlemlenmiştir (Şekil 6.15 ve Şekil 6.16). Sıcaklığın artmasıyla birlikte boyarmadde giderim veriminin artması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu düşüncesini güçlendirmektedir ve kimyasal adsorpsiyonu da içerdiğini göstermektedir. Ayrıca sıcaklık artışıyla boyarmadde moleküllerinin çözelti içerisindeki hareketliliğini arttırmakta ve sıcak ortamda adsorbent yüzeyinin genişlemesiyle açıklanmaktadır (Nasuha vd., 2010, Selen vd., 2016).



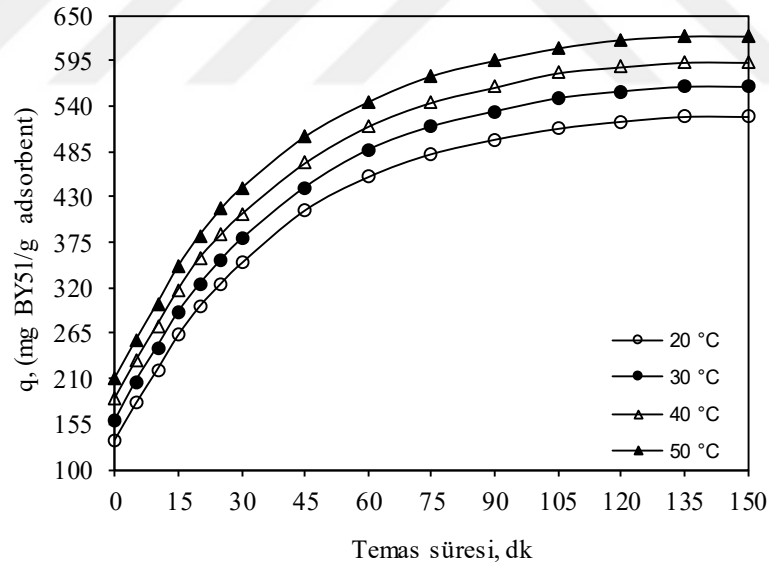
Şekil 6.13. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin giderimine ortam sıcaklığının etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$, pH_b : 10.0).



Şekil 6.14. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BY51 boyarmaddesinin giderimine ortam sıcaklığının etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$, pH_b : 10.0).



Şekil 6.15. BB3 boyarmaddesinin birim $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$ tarafından giderimine ortam sıcaklığının etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$, pH_b : 10.0).



Şekil 6.16. BY51 boyarmaddesinin birim $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$ tarafından giderimine ortam sıcaklığının etkisi (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.1 g/L konsantrasyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHCP}$, pH_b : 10.0).

6.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon proseslerinin kinetiğinin ortaya konulmasında oldukça yaygın olarak kullanılan kinetik modeller yalancı I. ve yalancı II. dereceden kinetik modellerdir. 20, 30, 40, 50 °C’deki farklı sabit sıcaklıklarda temas süresine bağlı olarak elde edilen deney verileri bu kinetik modellere uygulanmış ve her iki boyarmadde için de adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri belirlenmiştir.

Adsorbent üzerine adsorplanan maddenin yalancı I. derece adsorpsiyon hız sabiti Lagergren eşitliği ile açıklanmaktadır. Yalancı I. derece hız ifadesi aşağıdaki şekilde yazılmaktadır (Jumasiah vd., 2005);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{l,ad} (q_{eq} - q_t) \quad (6.1)$$

(6.1)’nolu eşitlik $t=0$ ’da $q_t=0$ ve $t=t$ ’de $q_t=q_t$ sınır şartları uygulanarak integrallenirse,

$$\log \left(\frac{q_{eq}}{q_{eq} - q_t} \right) = \frac{k_{l,ad}}{2.303} t \quad (6.2)$$

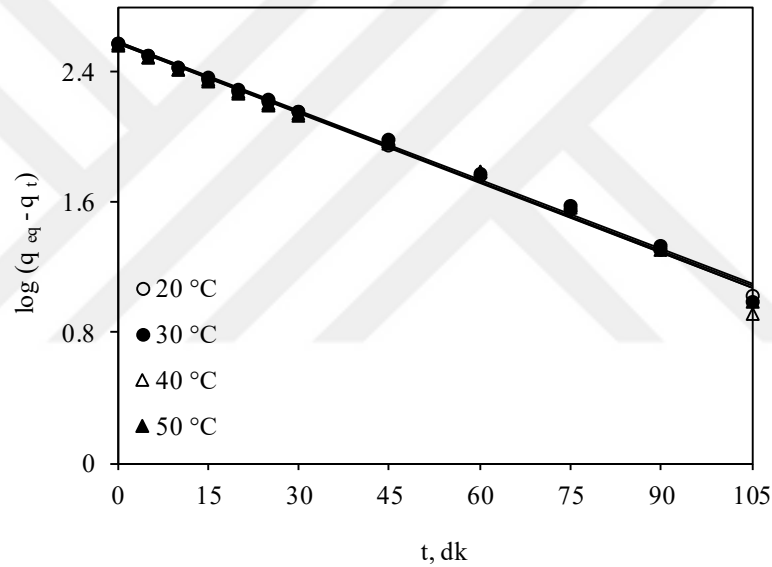
(6.2)’nolu eşitlik elde edilir. Burada; q_{eq} , Fe_3O_4 -DHÇP tarafından denge anında birim ağırlık başına adsorplanan BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin miktarlarını (mg/g); q_t , Fe_3O_4 -DHÇP’in herhangi bir t anında birim ağırlık başına adsorplanan BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin miktarlarını (mg/g); $k_{l,ad}$ ise yalancı I. dereceden adsorpsiyon hız sabitini (L/dk) göstermektedir. (6.2)’nolu eşitlik yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde tekrar yazılırsa (6.3)’nolu eşitlik elde edilir.

$$\log (q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_{l,ad}}{2.303} t \quad (6.3)$$

BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin Fe_3O_4 -DHÇP kullanılarak adsorpsiyonunda, yalancı I. dereceden hız sabitleri (6.3) nolu eşitliğe göre zamana karşı $\log (q_{eq} - q_t)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden hesaplandı (Şekil 6.17, Şekil 6.18). BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için hesaplanan $k_{l,ad}$ değerleri Tablo

6.1 ve Tablo 6.2’de verilmiştir. Aynı tablolarda elde edilen doğru denklemleri, doğruların regresyon katsayıları ile birlikte, deneysel olarak elde edilen ve bu grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan q_{eq} değerleri ile çizilen doğruların kaymasından hesaplanan $q_{eq,h}$ değerleri de verilmiştir.

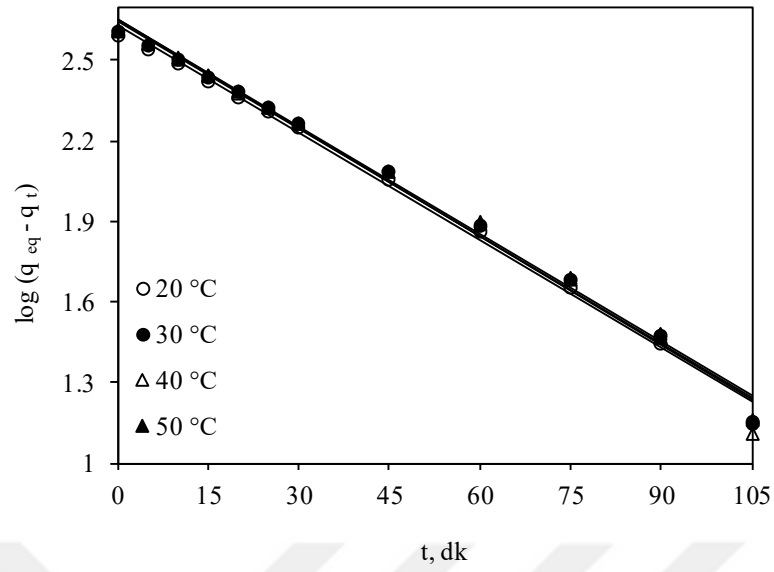
Model uyumunun yüksek olduğu durumlarda, deneysel olarak elde edilen q_{eq} değerlerinin $q_{eq,h}$ değerlerine eşit yada yakın değerler olması gerekmektedir. Tablolardan da görüldüğü gibi söz konusu değerler arasında çok büyük farklar bulunmaktadır. Fe_3O_4 -DHÇP ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin yalancı I. dereceden hız ifadesine çok iyi bir şekilde uymadığı tablodaki değerlerden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.17 Fe_3O_4 -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe_3O_4 -DHÇP; pH_b : 10.0).

Tablo 6.1 Fe_3O_4 -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model denklemi ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Yalancı I. Dereceden Kinetik Model				
	Denklem	R^2	$k_{1,ad}$ (1/dk)	$q_{eq,h}$ (mg/g)	q_{eq} (mg/g)
20	$\log(q_{eq}-q_t)=2.5734-0.0142t$	0.9971	0.03270	374.5	564.8
30	$\log(q_{eq}-q_t)=2.5845-0.0142t$	0.9932	0.03270	384.2	603.0
40	$\log(q_{eq}-q_t)=2.5811-0.0144t$	0.9864	0.03316	381.2	635.3
50	$\log(q_{eq}-q_t)=2.5668-0.0142t$	0.9933	0.03270	368.8	669.0



Şekil 6.18 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_b: 10.0).

Tablo 6.2 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model denklemi ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Yalancı I. Dereceden Kinetik Model				
	Denklem	R ²	k _{1,ad} (1/dk)	q _{eq,h} (mg/g)	q _{eq} (mg/g)
20	log(q _{eq} -q _t)=2.6279-0.0134t	0.9956	0.03086	424.5	527.3
30	log(q _{eq} -q _t)=2.6452-0.0134t	0.9924	0.03086	441.8	563.0
40	log(q _{eq} -q _t)=2.6415-0.0135t	0.9886	0.03109	448.2	593.1
50	log(q _{eq} -q _t)=2.6512-0.0134t	0.9938	0.03086	447.9	624.6

Yalancı II. dereceden hız ifadesi (Jumasiah vd., 2005);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ad}(q_{eq} - q_t)^2 \quad (6.4)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikteki k_{2,ad} yalancı II. dereceden adsorpsiyon hızı sabitidir (g/mg dk). (6.4)'nolu eşitlik,

$$\frac{dq_t}{(q_{eq} - q_t)^2} = k_{2,ad} dt \quad (6.5)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Yalancı I. dereceden hız ifadesini integrallemek için verilen sınır şartları kullanılarak (6.5)'nolu eşitliğin integrali alınması sonucunda (6.6)'nolu eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{2,ad} t \quad (6.6)$$

(6.6)'nolu eşitlikte q_t çekilirse,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}} \quad (6.7)$$

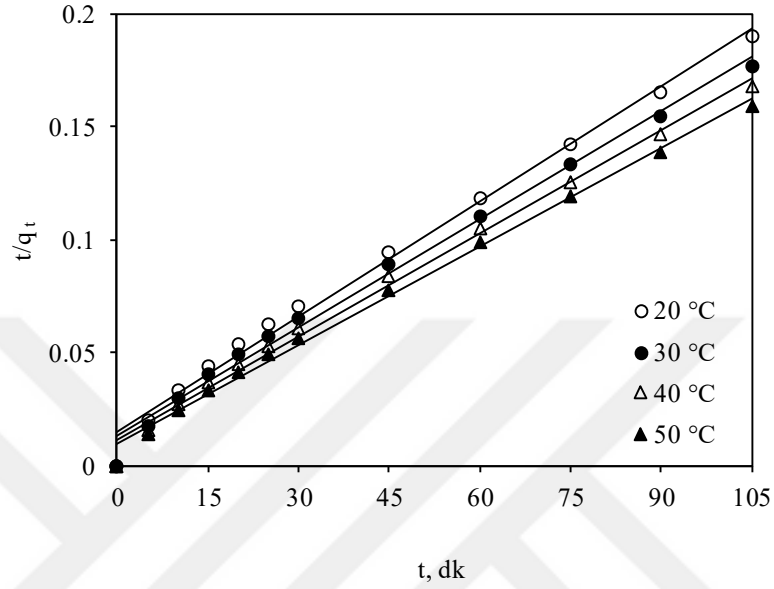
(6.7)'nolu eşitlik yazılabilir. (6.7)'nolu eşitlik yeniden düzenlenerek (6.8)'nolu eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (6.8)$$

Yalancı II. dereceden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 6.19, Şekil 6.20). Her boyarmadde için çizilen doğruların eğim ve kayması hesaplanarak yalancı II. derece kinetik model denklemini ile birlikte, hız sabiti ($k_{2,ad}$) değerleri ve aynı model için teorik olarak hesaplanan $q_{eq,h}$ değerleri Tablo 6.3 ve Tablo 6.4'da verilmiştir.

Tablo 6.3 ve 6.4'te verilen regresyon katsayıları 1'e yakın değerlerdir. Aynı zamanda doğru denklemlerinden hesaplanan teorik $q_{eq,h}$ değerleri de deneysel q_{eq} değerlerine yakındır. Bu durum her iki boyarmadde için elde edilen deneysel verilerin yalancı II. derece kinetik modele daha çok uyduğunu göstermektedir. Bu davranış, boyarmadde katyonları ile adsorbent arasındaki elektronların değişimi veya paylaşımı

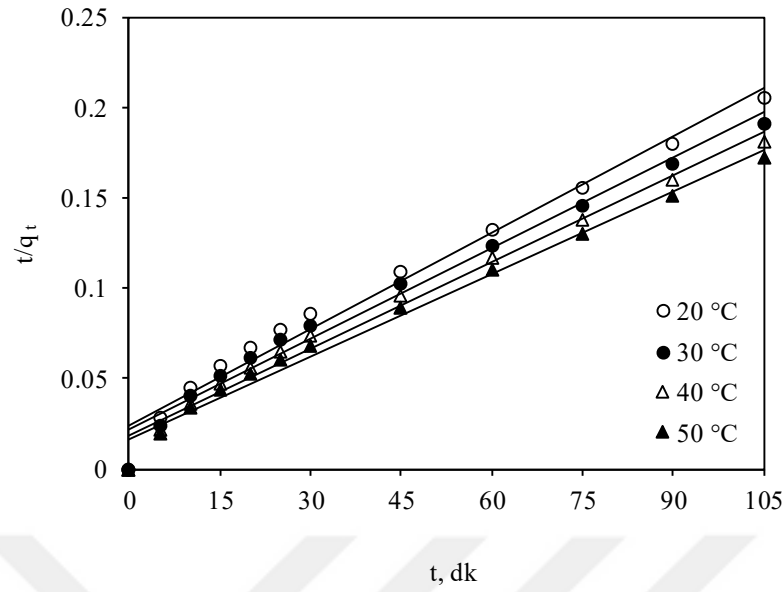
ile meydana gelen kimyasal adsorpsiyonun söz konusu olduğu şeklinde ifade edilmektedir (Chen vd., 2014).



Şekil 6.19 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_b: 10.0).

Tablo 6.3 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model denklemi ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Yalancı II. Dereceden Kinetik Model				
	Denklem	R ²	k _{2,ad} (g/mg.dk)	q _{eq,h} (mg/g)	q _{eq} (mg/g)
20	$t/q_t=0.01477+0.00170t$	0.9926	0.000196	587.9	564.8
30	$t/q_t=0.01281+0.00160t$	0.9933	0.000201	623.8	603.0
40	$t/q_t=0.01084+0.00153t$	0.9936	0.000216	653.6	635.3
50	$t/q_t=0.00922+0.00146t$	0.9958	0.000231	685.4	669.0



Şekil 6.20 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model (Şartlar: 600 ml 75 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_b: 10.0).

Tablo 6.4 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model denklemi ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Yalancı II. Dereceden Kinetik Model				
	Denklem	R ²	k _{2,ad} (g/mg.dk)	q _{eq,h} (mg/g)	q _{eq} (mg/g)
20	$t/q_t=0.02427+0.00177t$	0.9783	0.000129	564.7	527.3
30	$t/q_t=0.02138+0.00167t$	0.9801	0.000131	598.1	563.0
40	$t/q_t=0.01858+0.00160t$	0.9833	0.000138	625.0	593.1
50	$t/q_t=0.01627+0.00153t$	0.9858	0.000144	654.0	624.6

6.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon proseslerinde denge verileri olarak bilinir ve adsorpsiyon sisteminin tanımlanması için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, gerçekleştirilen sistemde adsorbatın birim kütlesini ortamdan uzaklaştırmak için gerekli olan adsorbent miktarını ve adsorbent kapasitesini bulmak için kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon izotermi çalışmaları, BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında (50-200 mg/L) 0.1 g/L Fe₃O₄-DHÇP ile 20, 30, 40 ve 50 °C farklı sabit sıcaklıklarda dengelenme süresine kadar temas

ettirilmesiyle incelenmiştir. Çalışmanın bu bölümünde elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermine uygulanmasıyla adsorpsiyon prosesine ait sabitler belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermine non-lineer ve lineer matematiksel ifadeleri sırasıyla eşitlik (4.1), (4.2), (4.3), (4.4) ve (4.5)'de verilmiştir.

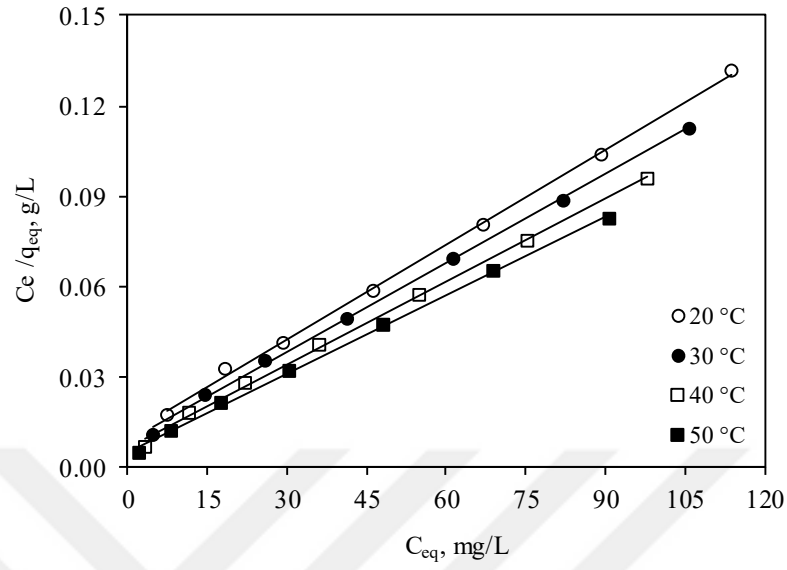
Elde edilen verilerin Langmuir izotermine lineer formuna uygulanması ile ilgili olarak, bulunan C_{eq} değerlerine karşılık C_{eq}/q_{eq} değerleri grafiğe geçirilerek çizilen doğruların eğim ve kaymasından q_{max} ve K_a değerleri Microsoft Office Excel 2007 kullanılarak hesaplandı. Elde edilen verilerin Langmuir izotermine non-lineer formuna uygulanmasıyla da q_{max} ve K_a değerleri Polymath 6.1 programı kullanılarak hesaplandı.

Freundlich eşitliğindeki Freundlich sabitlerini hesaplamak için $\ln C_{eq}$ değerlerine karşı $\ln q_{eq}$ değerleri grafiğe geçirildi. $\ln C_{eq}$ ile $\ln q_{eq}$ arasındaki doğrusal ilişkiden faydalanarak her bir sıcaklık (20, 30, 40 ve 50 °C) için Freundlich sabitleri K_f ve n değerleri Microsoft Office Excel 2007 kullanılarak hesaplandı. Elde edilen verilerin Freundlich izotermine non-lineer formuna uygulanmasıyla K_f ve n değerleri ise Polymath 6.1 programı kullanılarak hesaplandı.

Elde edilen verilerin Redlich-Peterson izotermine non-lineer formuna uygulanması ile ilgili olarak, K_{rp} , α ve β değerleri ise Polymath 6.1 programı kullanılarak hesaplandı.

BB3 boyarmaddesi için, Langmuir izotermine ilişkin sonuçları Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'de, Freundlich izotermine ilişkin sonuçları Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'de, Redlich-Peterson izotermine ilişkin sonuçları Şekil 6.25'de verilmiştir. İlgili şekillerden hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermi ile ilgili izoterm denklemleri ve sabitleri sırasıyla Tablo 6.5, Tablo 6.6, Tablo 6.7, Tablo 6.8 ve Tablo 6.9'da verilmiştir.

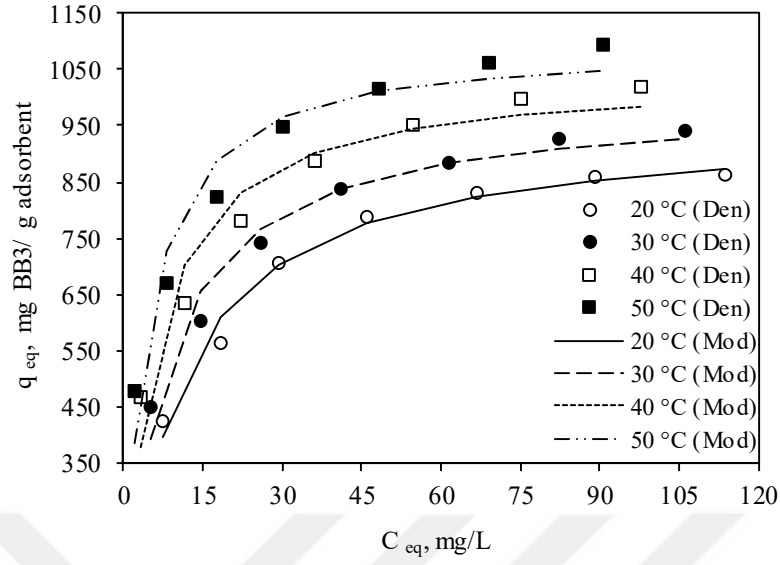
BB3 boyarmaddesi için, Tablo 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 ve 6.9'da sunulan verilerden görüldüğü gibi elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich izotermine kıyasla Redlich-Peterson izotermine daha iyi uyduğu söylenebilir. Redlich-Peterson izoterm eşitliği için hesaplanan regresyon katsayılarının (R^2) değerleri 1'e oldukça yakındır.



Şekil 6.21 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineer Langmuir izotermi (Şartlar: 600 ml 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_b: 10.0; Temas süresi: 150 dk).

Tablo 6.5 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait lineer Langmuir izotermi ve sabitleri.

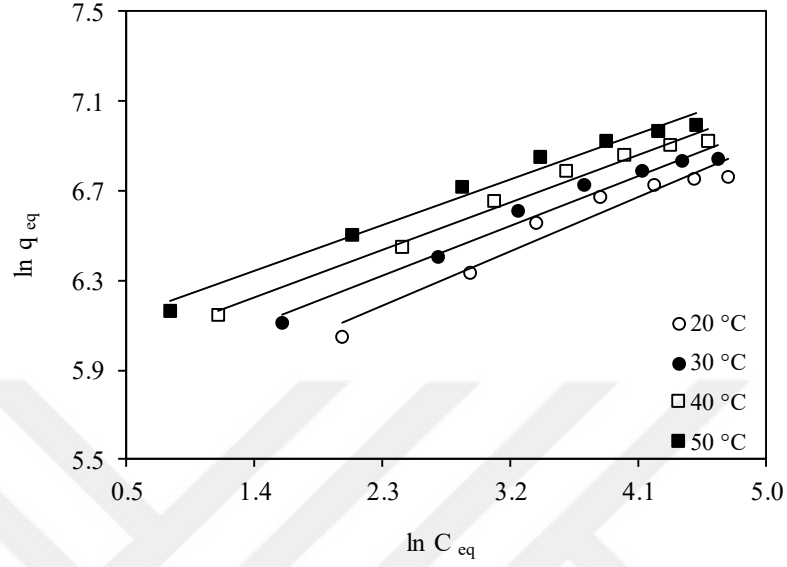
İzoterm Sıcaklığı (°C)	Lineer Langmuir sabitleri			
	İzoterm denklemi	R ²	q _{max} (mg/g)	K _a (L/mg)
20	$C_{eq}/q_{eq}=0.00105 C_e + 0.01083$	0.9989	952.4	0.0970
30	$C_{eq}/q_{eq}=0.00099 C_e + 0.00843$	0.9988	1010.1	0.1174
40	$C_{eq}/q_{eq}=0.00092 C_e + 0.00656$	0.9980	1087.0	0.1402
50	$C_{eq}/q_{eq}=0.00087 C_e + 0.00481$	0.9985	1149.4	0.1809



Şekil 6.22 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Langmuir izotermi (Şartlar: 600 ml 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_b: 10.0; Temas süresi: 150 dk).

Tablo 6.6 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non-lineer Langmuir izotermi ve sabitleri.

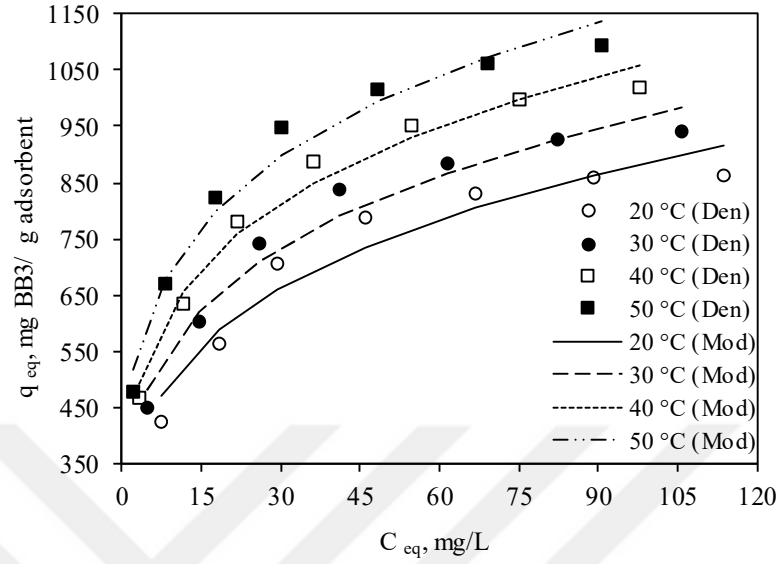
İzoterm Sıcaklığı (°C)	Non-lineer Langmuir sabitleri			
	İzoterm denklemi	R ²	q _{max} (mg/g)	K _a (L/mg)
20	$q_{eq} = \frac{90.69 C_{eq}}{1 + 0.0951 C_{eq}}$	0.9822	953.6	0.0951
30	$q_{eq} = \frac{131.1 C_{eq}}{1 + 0.1322 C_{eq}}$	0.9634	991.6	0.1322
40	$q_{eq} = \frac{189.7 C_{eq}}{1 + 0.1828 C_{eq}}$	0.9302	1038.6	0.1828
50	$q_{eq} = \frac{265.3 C_{eq}}{1 + 0.2418 C_{eq}}$	0.9414	1097.3	0.2418



Şekil 6.23 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineer Freundlich izotermi (Şartlar: 600 ml 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_b: 10.0; Temas süresi: 150 dk).

Tablo 6.7 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait lineer Freundlich izotermi ve sabitleri.

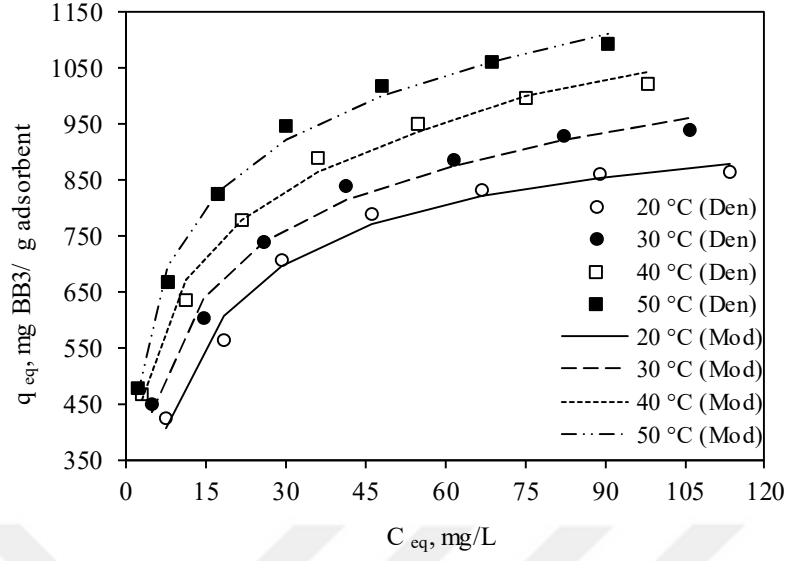
İzoterm Sıcaklığı (°C)	Lineer Freundlich sabitleri			
	İzoterm denklemi	R ²	K _f (mg/g)	n
20	$\ln q_{eq}=5.5628 + 0.2706 \ln C_{eq}$	0.9464	260.6	3.696
30	$\ln q_{eq}=5.7447 + 0.2494 \ln C_{eq}$	0.9746	312.5	4.009
40	$\ln q_{eq}=5.8979 + 0.2354 \ln C_{eq}$	0.9862	364.3	4.247
50	$\ln q_{eq}=6.0216 + 0.2286 \ln C_{eq}$	0.9824	412.3	4.375



Şekil 6.24 Fe_3O_4 -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Freundlich izotermi (Şartlar: 600 ml 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe_3O_4 -DHÇP; pH_i : 10.0; Temas süresi: 150 dk).

Tablo 6.8 Fe_3O_4 -DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non-lineer Freundlich izotermi ve sabitleri.

İzoterm Sıcaklığı (°C)	Non-lineer Freundlich sabitleri			
	İzoterm denklemi	R^2	K_f (mg/g)	n
20	$q_{eq} = 288.5 C_{eq}^{1/4.091}$	0.9334	288.5	4.091
30	$q_{eq} = 333.3 C_{eq}^{1/4.304}$	0.9663	333.3	4.304
40	$q_{eq} = 380.1 C_{eq}^{1/4.470}$	0.9805	380.1	4.470
50	$q_{eq} = 434.9 C_{eq}^{1/4.694}$	0.9772	434.9	4.694



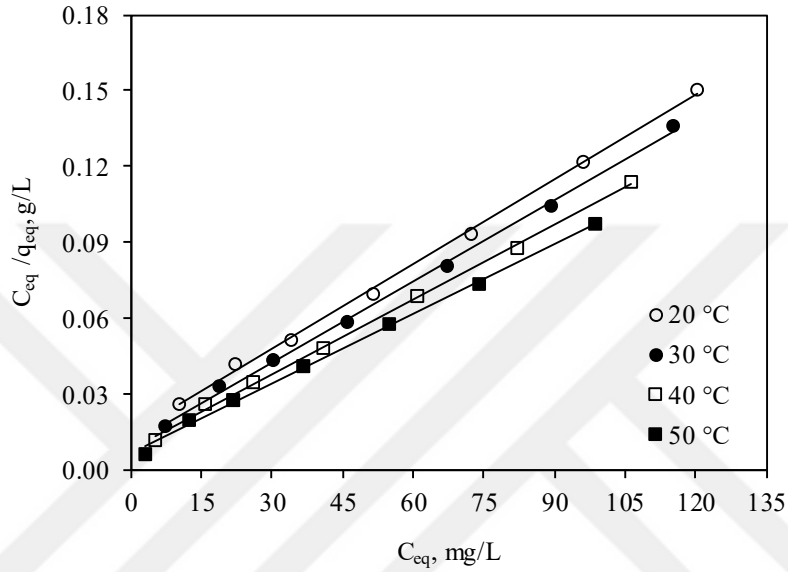
Şekil 6.25 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Redlich-Peterson izotermi (Şartlar: 600 ml 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mg/L BB3 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_b: 10.0; Temas süresi: 150 dk).

Tablo 6.9 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non-lineer Redlich-Peterson izotermi ve sabitleri.

İzoterm Sıcaklığı (°C)	Non-lineer Redlich-Peterson sabitleri				
	İzoterm denklemi	R ²	K _{rp}	α	β
20	$q_{eq} = \frac{101.2 C_{eq}}{1 + 0.1245 C_{eq}^{0.9666}}$	0.9830	101.2	0.1245	0.9666
30	$q_{eq} = \frac{251.8 C_{eq}}{1 + 0.4610 C_{eq}^{0.8714}}$	0.9870	251.8	0.4610	0.8714
40	$q_{eq} = \frac{629.8 C_{eq}}{1 + 1.2867 C_{eq}^{0.8313}}$	0.9890	629.8	1.2867	0.8313
50	$q_{eq} = \frac{707.9 C_{eq}}{1 + 1.2100 C_{eq}^{0.8538}}$	0.9929	707.9	1.2100	0.8538

BY51 boyarmaddesi için, Langmuir izotermine ilişkin sonuçları Şekil 6.26 ve Şekil 6.27’de, Freundlich izotermine ilişkin sonuçları Şekil 6.28 ve Şekil 6.29’da, Redlich-Peterson izotermine ilişkin sonuçları Şekil 6.30’da verilmiştir. İlgili şekillerden (Şekil 6.26, 6.27, 6.28, 6.29 ve 6.30) hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermi ile ilgili sabitler Tablo 6.10, Tablo 6.11, Tablo 6.12, Tablo 6.13 ve Tablo 6.14’de verilmiştir.

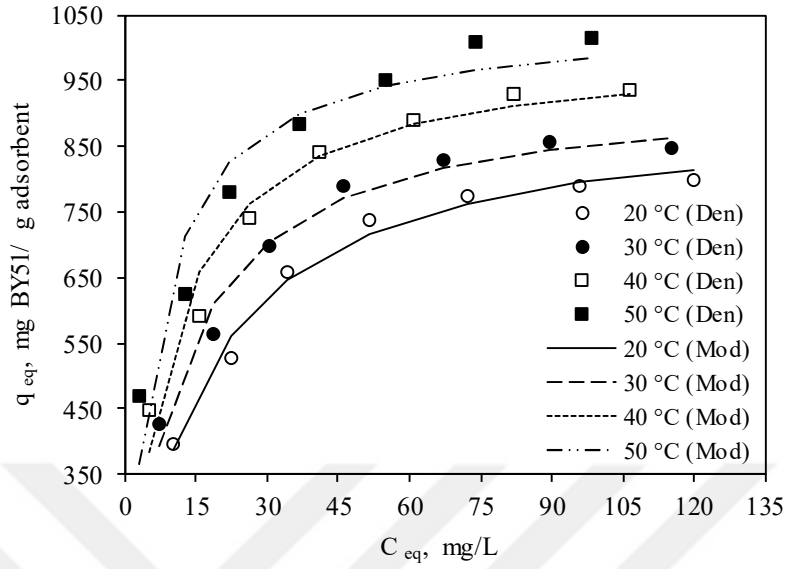
BY51 boyarmaddesi için de benzer şekilde, Tablo 6.10, 6.11, 6.12, 6.13 ve 6.14’de sunulan verilerden görüldüğü gibi elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich izotermine kıyasla Redlich-Peterson izotermine daha iyi uyduğu söylenebilir. Redlich-Peterson izoterm eşitliği için hesaplanan regresyon katsayılarının (R^2) değerleri 1’dir.



Şekil 6.26 Fe_3O_4 -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineer Langmuir izotermi (Şartlar: 600 ml 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe_3O_4 -DHÇP; pH_b: 10.0; Temas süresi: 150 dk).

Tablo 6.10 Fe_3O_4 -DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait lineer Langmuir izotermi ve sabitleri.

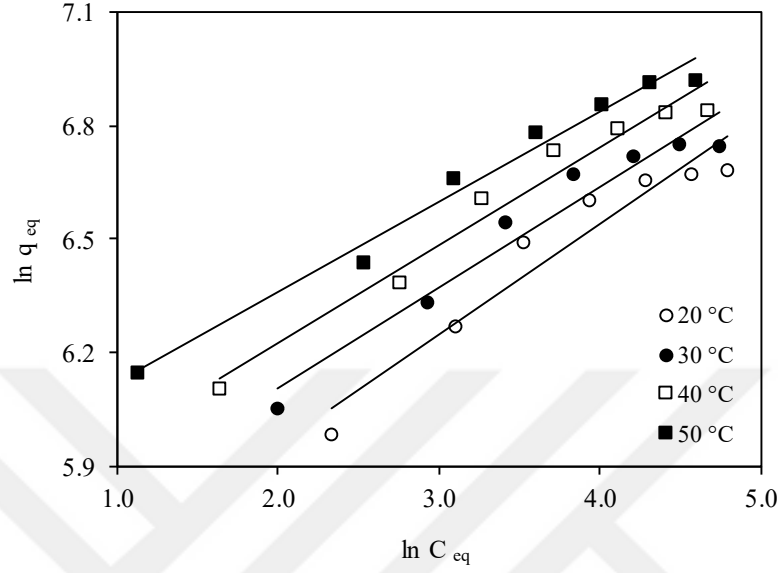
İzoterm Sıcaklığı (°C)	Lineer Langmuir sabitleri			
	İzoterm denklemi	R^2	q_{max} (mg/g)	K_a (L/mg)
20	$C_{eq}/q_{eq}=0.00112 C_e + 0.01435$	0.9986	892.9	0.0780
30	$C_{eq}/q_{eq}=0.00107 C_e + 0.01044$	0.9983	934.6	0.1025
40	$C_{eq}/q_{eq}=0.00098 C_e + 0.00875$	0.9984	1020.4	0.1120
50	$C_{eq}/q_{eq}=0.00092 C_e + 0.00681$	0.9976	1087.0	0.1351



Şekil 6.27 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Langmuir izotermi (Şartlar: 600 ml 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_B: 10.0; Temas süresi: 150 dk).

Tablo 6.11 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non-lineer Langmuir izotermi ve sabitleri.

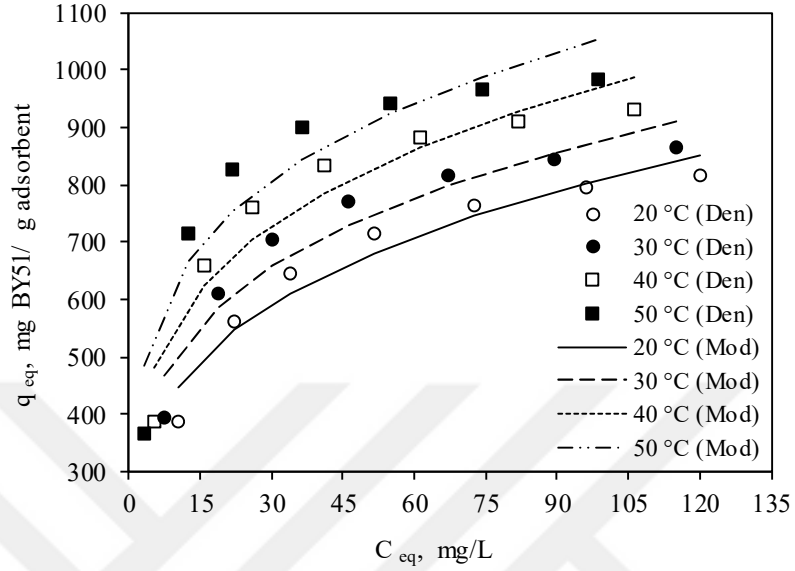
İzoterm Sıcaklığı (°C)	Non-lineer Langmuir sabitleri			
	İzoterm denklemi	R ²	q _{max} (mg/g)	K _a (L/mg)
20	$q_{eq} = \frac{65.61 C_{eq}}{1 + 0.0722 C_{eq}}$	0.9845	908.7	0.0722
30	$q_{eq} = \frac{92.42 C_{eq}}{1 + 0.0983 C_{eq}}$	0.9754	940.2	0.0983
40	$q_{eq} = \frac{121.8 C_{eq}}{1 + 0.1215 C_{eq}}$	0.9565	1002.5	0.1215
50	$q_{eq} = \frac{181.9 C_{eq}}{1 + 0.1746 C_{eq}}$	0.9078	1041.5	0.1746



Şekil 6.28 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineer Freundlich izotermi (Şartlar: 600 ml 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_i: 10.0; Temas süresi: 150 dk).

Tablo 6.12 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait lineer Freundlich izotermi ve sabitleri.

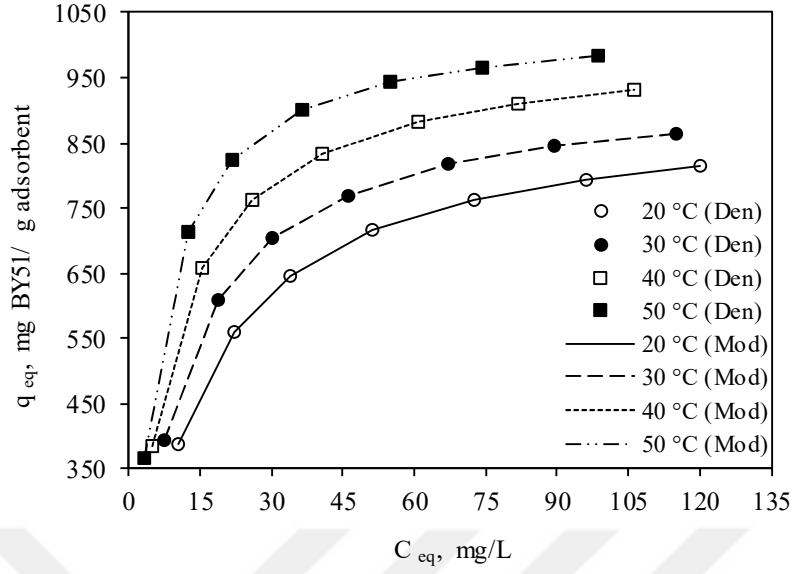
İzoterm Sıcaklığı (°C)	Lineer Freundlich sabitleri			
	İzoterm denklemi	R ²	K _f (mg/g)	n
20	$\ln q_{eq}=5.3723 + 0.2918 \ln C_{eq}$	0.9297	215.4	3.427
30	$\ln q_{eq}=5.5782 + 0.2645 \ln C_{eq}$	0.9443	264.6	3.781
40	$\ln q_{eq}=5.7124 + 0.2573 \ln C_{eq}$	0.9663	302.6	3.887
50	$\ln q_{eq}=5.8857 + 0.2379 \ln C_{eq}$	0.9806	359.9	4.204



Şekil 6.29 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Freundlich izotermi (Şartlar: 600 ml 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_i: 10.0; Temas süresi: 150 dk).

Tablo 6.13 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non-lineer Freundlich izotermi ve sabitleri.

İzoterm Sıcaklığı (°C)	Non-lineer Freundlich sabitleri			
	İzoterm denklemi	R ²	K _f (mg/g)	n
20	$q_{eq} = 241.7 C_{eq}^{1/3.801}$	0.9442	241.7	3.801
30	$q_{eq} = 289.6 C_{eq}^{1/4.145}$	0.9267	289.6	4.145
40	$q_{eq} = 324.8 C_{eq}^{1/4.202}$	0.9141	324.8	4.202
50	$q_{eq} = 377.6 C_{eq}^{1/4.474}$	0.8915	377.6	4.474



Şekil 6.30 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin non-lineer Redlich-Peterson izotermi (Şartlar: 600 ml 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi; 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe₃O₄-DHÇP; pH_b: 10.0; Temas süresi: 150 dk).

Tablo 6.14 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait non-lineer Redlich-Peterson izotermi ve sabitleri.

İzoterm Sıcaklığı (°C)	Non-lineer Redlich-Peterson sabitleri				
	İzoterm denklemi	R ²	K _{rp}	α	β
20	$q_{eq} = \frac{65.64 C_{eq}}{1 + 0.0722 C_{eq}^{1.0000}}$	1.000	65.64	0.0722	1.0000
30	$q_{eq} = \frac{92.49 C_{eq}}{1 + 0.0984 C_{eq}^{1.0000}}$	1.000	92.49	0.0984	1.0000
40	$q_{eq} = \frac{121.8 C_{eq}}{1 + 0.1215 C_{eq}^{1.0000}}$	1.000	121.8	0.1215	1.0000
50	$q_{eq} = \frac{181.8 C_{eq}}{1 + 0.1746 C_{eq}^{1.0000}}$	1.000	181.8	0.1746	1.0000

Adsorpsiyon prosesleri genellikle ekzotermik olmakla, Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonla gideriminin incelendiği bu çalışmada, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) her iki boyarmadde için de sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır. Tablo 6.5 ve Tablo 6.8’den de görüldüğü gibi 20, 30, 40 ve 50 °C’deki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için Langmuir izoterm eşitliğinin non-lineer formundan elde edilen q_{max}

değerleri sırasıyla BB3 boyarmaddesi için; 953.6, 991.6, 1038.6 ve 1097.3 mg/g, BY51 boyarmaddesi için; 908.7, 940.2, 1002.5 ve 1041.5 mg/g olarak tespit edilmiştir. q_{max} değerlerinin sıcaklıkla artması her iki boyarmadde için de adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon prosesinin denge sabiti olarak kabul edilen Langmuir sabiti K_a 'nın değerleri de sıcaklıkla artmaktadır. Hem q_{max} 'ın hem de K_a değerlerinin sıcaklık artışına paralel olarak dengenin sağa (adsorpsiyon yönüne) kaydığını göstermektedir.

BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin her ikisi için de Langmuir izoterm sabitlerindeki durum, Freundlich izoterm sabitlerinde de gözlemlenmektedir ve bu sabitler sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır. Freundlich izotermi sabiti K_f 'nin 20, 30, 40 ve 50 °C'de non-lineer çözümden hesaplanan değerleri sırasıyla BB3 boyarmaddesi için 288.4, 333.3, 380.1 ve 434.9, BY51 boyarmaddesi için ise 241.7, 289.6, 324.8 ve 377.6 olarak hesaplanmıştır. Tablo 6.8 ve Tablo 6.13'den de görüldüğü gibi çalışmanın gerçekleştirildiği sıcaklık ve konsantrasyon aralığında her iki boyarmadde için Freundlich sabiti n 'in değeri 4'ten büyüktür. n 'in değerinin $2 < n < 10$ aralığında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir Bu bağlamda elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (Alver ve Metin, 2012, Cakmak vd., 2017, Gulnaz vd., 2006).

Langmuir tipi adsorpsiyon izotermelerinde izoterm şekli, boyutsuz ayırma sabiti faktörü veya denge parametresi olarak bilinen R_L ile ifade edilir (Ozacar ve Sengil, 2003). Matematiksel ifadesi aşağıda verilen R_L 'nin değeri adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği hususunda fikir vermektedir.

$$R_L = 1 / (1 + K_a C_o) \quad (6.9)$$

Bu eşitlikte K_a Langmuir sabitini, C_o ise adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir.

$R_L > 1$ ise proses gerçekleşebilir değil,

$R_L = 1$ izoterm şekli lineerdir,

$0 < R_L < 1$ ise proses gerçekleşebilir,

$R_L = 0$ ise proses tersinmezdir.

Sulu çözeltilerinden $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile adsorpsiyonu incelenen BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için tüm sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için hesaplanan R_L değerleri (Tablo 6.15 ve Tablo 6.16) sıfır ile 1 arasındadır. R_L değerlerinin 0'dan büyük 1'den küçük olması her iki boyarmadde içinde adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.15 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait R_L değerleri.

C_0 (mg L ⁻¹)	R_L			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
50	0.1738	0.1314	0.0986	0.0764
75	0.1230	0.0916	0.0680	0.0523
100	0.0951	0.0703	0.0519	0.0397
125	0.0776	0.0571	0.0419	0.0320
150	0.0655	0.0480	0.0352	0.0268
175	0.0567	0.0414	0.0303	0.0231
200	0.0500	0.0364	0.0266	0.0203

Tablo 6.16 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait R_L değerleri.

C_0 (mg L ⁻¹)	R_L			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
50	0.2169	0.1691	0.1429	0.1053
75	0.1559	0.1194	0.1000	0.0727
100	0.1217	0.0923	0.0769	0.0556
125	0.0998	0.0753	0.0625	0.0449
150	0.0845	0.0635	0.0526	0.0377
175	0.0733	0.0549	0.0455	0.0325
200	0.0648	0.0484	0.0400	0.0286

6.7. Termodinamik Parametreler

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin sulu çözeltilerinden gideriminin araştırıldığı bu çalışmada proses entalpisini (ΔH°), serbest enerji değişimini (ΔG°) ve entropi değişimini (ΔS°) hesaplanmasında BB3 boyarmaddesi için Tablo 6.6 ve BY51 boyarmaddesi için Tablo 6.11'de verilen non-lineer olarak hesaplanan Langmuir izoterm sabiti (K_a) değerleri kullanılmıştır. Langmuir izoterminden bulunan K_a değerleri her iki boyarmadde için L/mg birimi ile verildiğinden, her iki boyarmaddenin molekül ağırlığı ile çarpılarak L/mol birimine dönüştürülmüştür (Tablo 6.18 ve Tablo 6.19). Tablo 6.18 ve Tablo 6.19'da verilen K_a değerlerinin logaritması alınarak matematiksel ifadesi,

$$\ln K_a = \ln K'_a - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.10)$$

şeklinde verilen eşitlik gereğince $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.31, Şekil 6.32).

Elde edilen doğruların eğiminden ΔH° değerleri BB3 boyarmaddesi için 24.59, BY51 boyarmaddesi için 22.47 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Tablo 6.17). BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için hesaplanan entalpi değişimi pozitif işaretlidir. Bu durum her iki boyarmaddenin adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını ifade etmektedir.

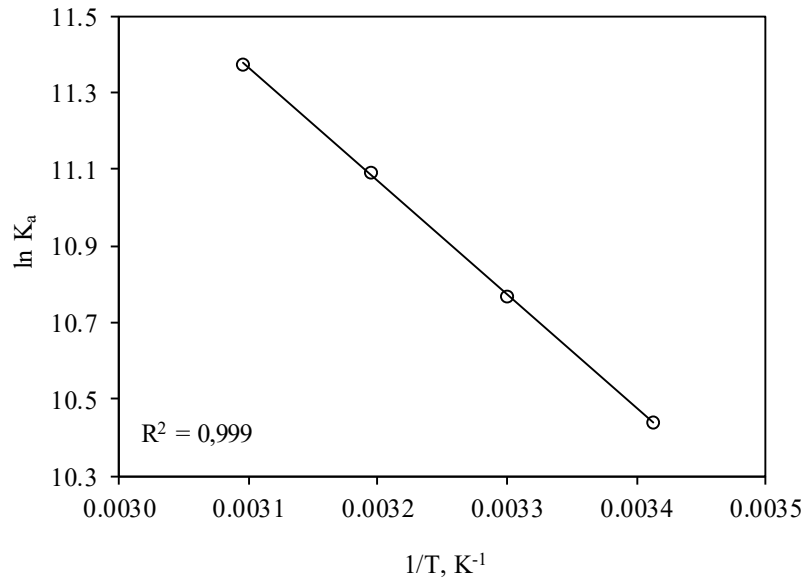
Adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği sıcaklıklar için prosesin serbest enerji değişimi,

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_a \quad (6.11)$$

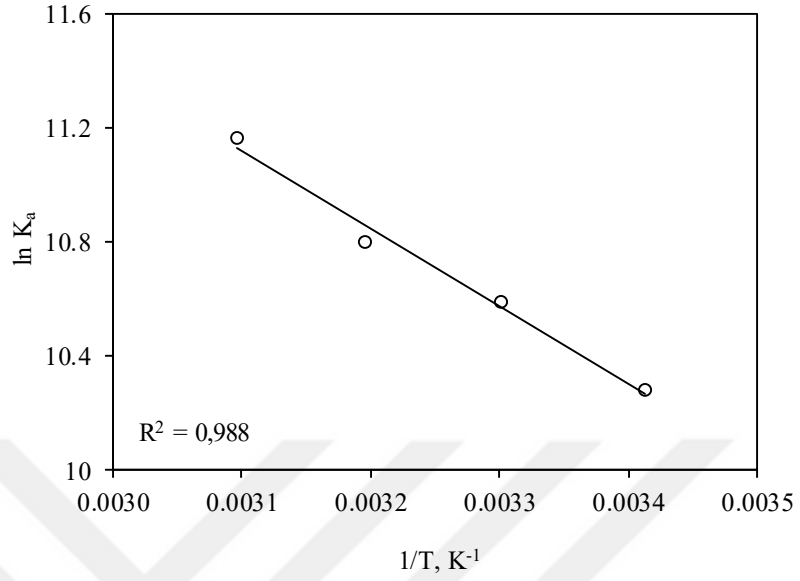
eşitliğinden, entropi değişimi ise,

$$\Delta S^\circ = \frac{(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)}{T} \quad (6.12)$$

eşitliğinden hesaplandı. Bu eşitliklerin kullanılmasıyla elde edilen termodinamik parametreler K_a sabitleri ile birlikte Tablo 6.18 ve Tablo 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.31 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln K_a$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 6.32 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan ln K_a değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Tablo 6.17 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ilişkin entalpi değerleri.

Boyarmadde	Denklem	R ²	ΔH°, (kJ/mol)
BB3	ln K=-2957.3 (1/T) + 20.534	0.9998	24.59
BY51	ln K=-2702.8 (1/T) + 19.495	0.9877	22.47

Tablo 6.18 Fe₃O₄-DHÇP ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

Sıcaklık, (°C)	K _a , (L/mol)	ΔG°, (kJ/mol)	ΔS°, (J/molK)
20	34226.5	-25.434	0.17073
30	47578.8	-27.132	0.17070
40	65789.7	-28.870	0.17080
50	87023.8	-30.544	0.17069

Tablo 6.19 Fe₃O₄-DHÇP ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

Sıcaklık, (°C)	K _a , (L/mol)	ΔG°, (kJ/mol)	ΔS°, (J/molK)
20	29132.7	-25.041	0.16215
30	39664.1	-26.673	0.16219
40	49025.3	-28.105	0.16158
50	70451.1	-29.976	0.16237

İncelenen tüm sıcaklık aralıklarında her iki boyarmadde içinde serbest enerji değişiminin (ΔG°) negatif işaretli olduğu görülmektedir. Serbest enerji değişiminin sözkonusu sıcaklıklarda negatif işaretli olması adsorpsiyon prosesinin bu sıcaklık aralığında kendiliğinden gerçekleşeceğini ifade etmektedir. Diğer taraftan serbest enerji değişiminin mutlak değerlerinin sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır. ΔG° 'nin mutlak değerlerinin sıcaklık artışına paralel olarak artması, adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda her iki boyarmadde içinde kendiliğinden meydana gelebileceğini ve uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait hesaplanan entropi (ΔS°) değerleri de sırasıyla Tablo 6.18 ve Tablo 6.19'da verilmiştir. Çalışmanın gerçekleştirildiği şartlar altında entropi değişiminin (ΔS°) işareti pozitif ve değerler sıcaklıktan bağımsız ve yaklaşık sabit kalmaktadır. Entropi terimi, moleküllerin hareketinin serbestliği ve düzensizliğinin bir ölçüsüdür. Karıştırma işlemi, moleküllerin hareketinde büyük ölçüde düzensizliği yaratan koşulları oluşturmaktadır ve kullanılan adsorbentin boyarmaddeye olan yüksek affinitesinin (adsorplama eğiliminin) bir sonucu olarak ifade edilmektedir (Mittal, 2006).

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile sulu çözeltilerden C.I. Basic Blue 3 ve C.I. Basic Yellow 51 boyarmaddelerinin adsorpsiyon prosesi ile gideriminin incelendiği bu çalışmada aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir:

1. Çözelti başlangıç pH'ının her iki boyarmadde içinde adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametre olduğu tespit edilmiştir. Boyarmaddelerin adsorpsiyonu pH 6.0 ile pH 11.0 aralığında beş farklı pH değeri için incelenmiştir. Katyonik karakterli BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ile adsorpsiyonunda en etkin giderme yüksek pH değerlerinde gözlenmiştir. Optimum pH değeri olarak 10.0 seçilmiştir.
2. Boyarmaddelerin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini belirlemek için 50 ile 150 mg/L konsantrasyon değerleri arasında değişen beş farklı konsantrasyonda deneyler gerçekleştirilmiştir. Her iki boyarmadde için boyarmadde konsantrasyonunun arttırılmasıyla adsorplanan boyarmadde yüzdesinin (adsorpsiyon veriminin) düştüğü, ancak $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ 'in birim kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarının arttığı belirlenmiştir. 75 mg/L başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için sırasıyla yaklaşık % 75.30 ve % 70.30'luk giderim verimlerine ulaşılırken, 564.75 mg BB3/g $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ ve 527.25 mg BY51/g $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ giderim değerlerine ulaşılmıştır.
3. Kullanılan $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHÇP}$ konsantrasyonunun arttırılmasıyla (0.05 g/L-0.3 mg/L) BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin adsorplanma yüzdesinin arttığı, birim adsorbent tarafından adsorplanan boyarmadde miktarının ise azaldığı belirlenmiştir.
4. Adsorpsiyon prosesi üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde, her iki boyarmadde için adsorpsiyon veriminin sıcaklığın arttırılmasıyla azda olsa arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler yalancı I. ve yalancı II. derece kinetik modellere uygulanarak her bir boyarmadde için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri hesaplanmıştır. Yalancı II. derece kinetik modelde elde edilen regresyon katsayıları 1'e oldukça yakın değerlerdir. Aynı zamanda doğru

denklemlerinden hesaplanan teorik $q_{e,h}$ değerleri de deneysel q_e değerlerine oldukça yakındır. Bu durum BB3 ve BY51 boyarmaddeleri için elde edilen deneysel verilerin yalancı II. derece kinetik modele daha çok uyduğunu göstermektedir.

5. İzoterm çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu 50 ile 200 mg/L arasında değişen BB3 ve BY51 boyarmadde çözeltilerinin 0.1 g/L konsantrasyonunda Fe_3O_4 -DHÇP ile 20, 30, 40 ve 50 °C sabit sıcaklıkta 150 dk süre ile temas ettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Her iki boyarmaddeye ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermine kıyasla Redlich-Peterson izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon prosesinin düşük adsorbat konsantrasyonlarında Langmuir adsorpsiyon izotermine, yüksek adsorbat konsantrasyonlarında ise Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanan ve non-lineer Langmuir eşitliği kullanılarak hesaplanan q_{max} 'ın değerleri 20, 30, 40 ve 50 °C'de BB3 boyarmaddesi için sırasıyla 953.6, 991.6, 1038.6 ve 1097.3 mg BB3/g Fe_3O_4 -DHÇP, BY51 boyarmaddesi için 908.7, 940.2, 1002.5 ve 1041.5 mg BY51/g Fe_3O_4 -DHÇP olarak tespit edilmiştir. Literatürde BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden giderimi üzerine yapılan bazı çalışmalarda elde edilen q_{max} değerleri Tablo 7.1'de verilmiştir. Hem q_{max} 'ın hem de Langmuir sabiti K_a 'nın değerinin sıcaklığın artışına paralel olarak dengenin adsorpsiyon yönüne kaydığını göstermektedir. Freundlich sabiti K_f 'nin ve Redlich-Peterson sabiti K_{rp} 'nin değerlerinin de her iki boyarmadde için sıcaklık artışına paralel olarak bir artış gözlenmiştir. Prosesin entalpi değişimi incelenen sıcaklık aralığında BB3 boyarmaddesi için 24.59 kJ/mol, BY51 boyarmaddesi için 22.47 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entalpi değerinin pozitif işaretli olması her iki boyarmadde için de adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon prosesi için hesaplanan serbest enerji değişimi her iki boyarmadde için negatif işaretlidir ve buna bağlı olarak entropi değişiminin pozitif işaretli olduğu belirlenmiştir. Serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, Fe_3O_4 -DHÇP'nin sulu çözeltilerden BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda başarılı bir şekilde kullanılabileceği ortaya konulmuştur. İzoterm eğrilerinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi

Tablo 7.1. Literatürde BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda kullanılan bazı adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri.

Adsorbent	Boyarmadde	$q_{\max}$ (mg/g)	Kaynak
Gum Arabic/PVA/Alginate	Basic Blue 3	200.0	(Karakus vd., 2017)
Ananas Bitki Kökü	Basic Blue 3	58.98	(Chan vd., 2016)
Pomelo Meyvesi Kabuğu	Basic Blue 3	23.87	(Liew ve Ong, 2014)
Lewatit MonoPlus SP 112	Basic Blue 3	560.7	(Wawrzkievicz, 2013)
Durian Meyvesi Kabuğu	Basic Blue 3	49.50	(Ong vd., 2012)
Çam Ağacı Talaşı	Basic Blue 3	65.36	(Ouazene ve Lounis, 2012)
Aktif Karbon Lifleri	Basic Blue 3	666.8	(Aber ve Sheydaei, 2011)
Akrilik Reçine	Basic Blue 3	59.53	(Barsanescu vd., 2009)
<i>Corynebacterium glutamicum</i> Biyokütlesi	Basic Blue 3	78.46	(Mao vd., 2008)
Kitosan	Basic Blue 3	167.4	(Crini vd., 2008)
Modifiye Edilmiş Kil	Basic Yellow 51	628.9	(Cakmak vd., 2017)
Fe ₃ O ₄ -DHÇP	Basic Blue 3	1097.3	Bu çalışma
Fe ₃ O ₄ -DHÇP	Basic Yellow 51	1041.5	Bu çalışma

değerlerine bakıldığında, bu çalışmada kullanılan adsorbentin etkin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

Öneriler:

1. Tekstil atık suları genellikle birden fazla boyarmadde içermektedir. Laboratuvar şartlarında gerçekleştirilen bu çalışmanın endüstriyel bir atık su arıtım prosesine dönüştürülmesi amacıyla Fe₃O₄-DHÇP'nin birden fazla boyarmadde içeren bir karışımdan yada gerçek tekstil atık suları kullanılarak boyarmaddelerin bu ortamlardan adsorpsiyon prosesi ile sulu çözeltilerinden giderimi kesikli ve sürekli sistemlerde incelenebilir.

2. Fe₃O₄-DHÇP'nin üzerinde adsorplanan boyarmadde moleküllerinin desorpsiyonu çalışmaları gerçekleştirilebilir. Bu amaç için ortam parametrelerinin desorpsiyon hızına etkileri araştırılabilir.

8. KAYNAKLAR

Aber, S., Sheydaei, M. (2011), "Application of physicochemically prepared activated carbon fiber for the removal of basic blue 3 from water", *Desalination and Water Treatment*, 28, pp. 97-102.

Akhtar, S., Khan, A.A., Husain, Q. (2005), "Partially purified bitter gourd (*Momordica charantia*) peroxidase catalyzed decolorization of textile and other industrially important dyes", *Bioresource Technology*, 96, pp. 1804-1811.

Akkaya, G., Ozer, A. (2005), "Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters", *Process Biochemistry*, 40, pp. 3559-3568.

Aksu, Z., Tezer, S. (2000), "Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature", *Process Biochemistry*, 36, pp. 431-439.

Aksu, Z., Isoglu, I.A. (2006), "Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, 137, pp. 418-430.

Aksu, Z., Isoglu, I.A. (2006), "Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, 137, pp. 418-430.

Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N. (2000), "Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent", *Water Research*, 34, pp. 927-935.

Alkan, M., Celikcapa, S., Demirbas, O., Dogan, M. (2005), "Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite", *Dyes and Pigments*, 65, pp. 251-259.

Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P.A. (2003), "Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu", *Bioresource Technology*, 88, pp. 143-152.

Aluigi, A., Rombaldoni, F., Tonetti, C., Jannoke, L. (2014), "Study of Methylene Blue adsorption on keratin nanofibrous membranes", *Journal of Hazardous Materials*, 268, pp. 156-165.

Alver, E., Metin, A.U. (2012), "Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies", *Chemical Engineering Journal*, 200, pp. 59-67.

Amin, N.K. (2008), "Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith", *Desalination*, 223, pp. 152-161.

Amin, N.K. (2009), "Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, 165, pp. 52-62.

Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Tabrizi, N.S. (2005), "Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies", *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, pp. 371-376.

Asgher, M., Bhatti, H.N. (2011), "Optimization of Adsorption Variables for Removal of Anionic Dyes by Citrus Sinensis Biomass Using Response Surface Methodology", *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, pp. 2078-2084.

Atkins, P.W. (1998), "Physical Chemistry", 6th Edition, Oxford University Press, Tokyo, pp.

Ay, Z. (2002), "Bentonit üzerine Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu", Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, pp.

Barsanescu, A., Buhaceanu, R., Dulman, V. (2009), "Removal of Basic Blue 3 by Sorption onto a Weak Acid Acrylic Resin", Journal of Applied Polymer Science, 113, pp. 607-614.

Basan, S., İmren, D., Yüce, S. (2001), "Kimyasal Teknolojiler ve Analizler", Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, No:87, pp.

Başer, İ., İnancı, Y. (1990), "Boyarmadde Kimyası", Marmara Üniversitesi, Yayın No: 482, pp.

Bhatnagar, A., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R. (2011), "A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater", Environmental Technology, 32, pp. 231-249.

Cakmak, M., Tasar, S., Selen, V., Ozer, D., Ozer, A. (2017), "Removal of astrazon golden yellow 7GL from colored wastewater using chemically modified clay", Journal of Central South University, 24, pp. 743-753.

Chan, S.L., Tan, Y.P., Abdullah, A.H., Ong, S.T. (2016), "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (Ananas comosus) plant stem", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 61, pp. 306-315.

Chen, Z.H., Fu, J.W., Wang, M.H., Wang, X.Z., Zhang, J.N., Xu, Q. (2014), "Adsorption of cationic dye (methylene blue) from aqueous solution using

poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) nanospheres", *Applied Surface Science*, 289, pp. 495-501.

Cicek, F., Ozer, D., Ozer, A., Ozer, A. (2007), "Low cost removal of reactive dyes using wheat bran", *Journal of Hazardous Materials*, 146, pp. 408-416.

Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Morin-Crini, N., De Giorgi, F., Badot, P.M. (2008), "The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies", *Journal of Hazardous Materials*, 153, pp. 96-106.

Dabrowski, A. (2001), "Adsorption - from theory to practice", *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, pp. 135-224.

Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H., Tizpar, A. (2003), "Decolorization of orange II by electrocoagulation method", *Separation and Purification Technology*, 31, pp. 153-162.

Dizge, N., Aydiner, C., Demirbas, E., Kobya, M., Kara, S. (2008), "Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies", *Journal of Hazardous Materials*, 150, pp. 737-746.

Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F.E., Putro, J.N., Santoso, S.P., Kurniawan, A., Ju, Y.H., Ismadji, S. (2017), "Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite - alginate composite", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, pp. 5677-5687.

Fayazi, M., Afzali, D., Taher, M.A., Mostafavi, A., Gupta, V.K. (2015), "Removal of Safranin dye from aqueous solution using magnetic mesoporous clay: Optimization study", *Journal of Molecular Liquids*, 212, pp. 675-685.

Franca, A.S., Oliveira, L.S., Ferreira, M.E. (2009), "Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds", *Desalination*, 249, pp. 267-272.

Gao, J.F., Zhang, Q., Su, K., Chen, R.N., Peng, Y.Z. (2010), "Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge", *Journal of Hazardous Materials*, 174, pp. 215-225.

Garcia, J.C., Oliveira, U., Silva, A.E.C., Oliveira, C.C., Nozaki, J., de Souza, N.E. (2007), "Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems", *Journal of Hazardous Materials*, 147, pp. 105-110.

Ge, F., Ye, H., Li, M.M., Zhao, B.X. (2012), "Efficient removal of cationic dyes from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, 198, pp. 11-17.

Gong, J.L., Wang, B., Zeng, G.M., Yang, C.P., Niu, C.G., Niu, Q.Y., Zhou, W.J., Liang, Y. (2009), "Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent", *Journal of Hazardous Materials*, 164, pp. 1517-1522.

Gulnaz, O., Kaya, A., Dincer, S. (2006), "The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye", *Journal of Hazardous Materials*, 134, pp. 190-196.

Han, Z.X., Zhu, Z., Wu, D.D., Wu, J., Liu, Y.R. (2014), "Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Acid Blue 25 and Methylene Blue Dye Solutions on Natural Sepiolite", *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 44, pp. 140-147.

Harruddin, N., Othman, N., Sin, A.L.E., Sulaiman, R.N.R. (2015), "Selective removal and recovery of Black B reactive dye from simulated textile wastewater using the supported liquid membrane process", *Environmental Technology*, 36, pp. 271-280.

Jumasiah, A., Chuah, T.G., Gimbon, J., Choong, T.S.Y., Azni, I. (2005), "Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies", *Desalination*, 186, pp. 57-64.

Kapdan, I.K., Tekol, M., Sengul, F. (2003), "Decolorization of simulated textile wastewater in an anaerobic-aerobic sequential treatment system", *Process Biochemistry*, 38, pp. 1031-1037.

Karakus, S., Sismanoglu, S., Akdut, G., Urk, O., Tan, E., Sismanoglu, T., Kilislioglu, A. (2017), "Removal of Basic Blue 3 from the Aqueous Solution with Ternary Polymer Nanocomposite: Swelling, Kinetics, Isotherms and Error Function", *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 39, pp. 17-25.

Kim, K.C., Yoon, T.U., Bae, Y.S. (2016), "Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, pp. 294-301.

Kim, T.H., Park, C., Kim, S. (2005), "Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration", *Journal of Cleaner Production*, 13, pp. 779-786.

Kim, T.Y., Cho, S.Y. (2005), "Adsorption equilibria of reactive dye onto highly polyaminated porous chitosan beads", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22, pp. 691-696.

Langmuir, I. (1916), "The constitution and fundamental properties of solids and liquids", *Journal of the American Chemical Society*, 40, pp. 2221-2295.

Li, H.Y., Liu, S.Y., Zhao, J.H., Feng, N. (2016), "Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process", *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 494, pp. 222-227.

Liew, S.W., Ong, S.T. (2014), "Removal of Basic Blue 3 Dye Using Pomelo Peel", Asian Journal of Chemistry, 26, pp. 3808-3814.

Mao, J., Won, S.W., Min, J., Yun, Y.S. (2008), "Removal of Basic Blue 3 from aqueous solution by *Corynebacterium glutamicum* biomass: Biosorption and precipitation mechanisms", Korean Journal of Chemical Engineering, 25, pp. 1060-1064.

Mittal, A. (2006), "Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater", Journal of Hazardous Materials, 128, pp. 233-239.

Moghaddam, S.S., Moghaddam, M.R.A., Arami, M. (2010), "Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology", Journal of Hazardous Materials, 175, pp. 651-657.

Namasivayam, C., Arasi, D.J.S.E. (1997), "Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud", Chemosphere, 34, pp. 401-417.

Nasuha, N., Hameed, B.H., Din, A.T.M. (2010), "Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue", Journal of Hazardous Materials, 175, pp. 126-132.

Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M. (2009), "Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures", Desalination, 249, pp. 12-17.

Netpradit, S., Thiravetyan, P., Towprayoon, S. (2004), "Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes", Journal of Colloid and Interface Science, 270, pp. 255-261.

O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M. (2002), "Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass", Enzyme and Microbial Technology, 31, pp. 456-463.

Ong, S.T., Tan, S.Y., Khoo, E.C., Lee, S.L., Ha, S.T. (2012), "Equilibrium studies for Basic blue 3 adsorption onto durian peel (*Durio zibethinus* Murray)", *Desalination and Water Treatment*, 45, pp. 161-169.

Orfao, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R. (2006), "Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH", *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, pp. 480-489.

Ouazene, N., Lounis, A. (2012), "Adsorption characteristics of CI Basic Blue 3 from aqueous solution onto Aleppo pine-tree sawdust", *Coloration Technology*, 128, pp. 21-27.

Ozacar, M., Sengil, I.A. (2003), "Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 98, pp. 211-224.

Ozacar, M., Sengil, I.A. (2005), "Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust", *Bioresource Technology*, 96, pp. 791-795.

Ozdemir, O., Armagan, B., Turan, M., Celik, M.S. (2004), "Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals", *Dyes and Pigments*, 62, pp. 49-60.

Ozer, D., Dursun, G., Ozer, A. (2007), "Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull", *Journal of Hazardous Materials*, 144, pp. 171-179.

Panneerselvam, P., Morad, N., Tan, K.A. (2011), "Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, 186, pp. 160-168.

Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. (2005), "Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan", *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, pp. 36-42.

Santhy, K., Selvapathy, P. (2006), "Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon", *Bioresource Technology*, 97, pp. 1329-1336.

Selen, V., Ozer, D., Ozer, A. (2014), "A Study on the Removal of Cr(VI) Ions by Sesame (*Sesamum indicum*) Stems Dehydrated with Sulfuric Acid", *Arabian Journal for Science and Engineering*, 39, pp. 5895-5904.

Selen, V., Guler, O., Ozer, D., Evin, E. (2016), "Synthesized multi-walled carbon nanotubes as a potential adsorbent for the removal of methylene blue dye: kinetics, isotherms, and thermodynamics", *Desalination and Water Treatment*, 57, pp. 8826-8838.

Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J.J., Goncalves, I., Ferreira-Dias, S. (2004), "Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains", *Separation and Purification Technology*, 40, pp. 309-315.

Tan, K.A., Morad, N., Teng, T.T., Norli, I. (2015), "Synthesis of magnetic nanocomposites (AMMC-Fe₃O₄) for cationic dye removal: Optimization, kinetic, isotherm, and thermodynamics analysis", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54, pp. 96-108.

Turgay, O., Ersoz, G., Atalay, S., Forss, J., Welanders, U. (2011), "The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation", *Separation and Purification Technology*, 79, pp. 26-33.

Wang, S.B., Boyjoo, Y., Choueib, A., Zhu, Z.H. (2005), "Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud", *Water Research*, 39, pp. 129-138.

Wawrzekiewicz, M. (2013), "Removal of CI Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters", *Chemical Engineering Journal*, 217, pp. 414-425.

Xiao, X., Li, T.T., Lu, X.R., Feng, X.L., Han, X., Li, W.W., Li, Q., Yu, H.Q. (2018), "A simple method for assaying anaerobic biodegradation of dyes", *Bioresource Technology*, 251, pp. 204-209.

Xu, S.M., Wang, J.L., Wu, R.L., Wang, J.D., Li, H. (2006), "Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch", *Chemical Engineering Journal*, 117, pp. 161-167.

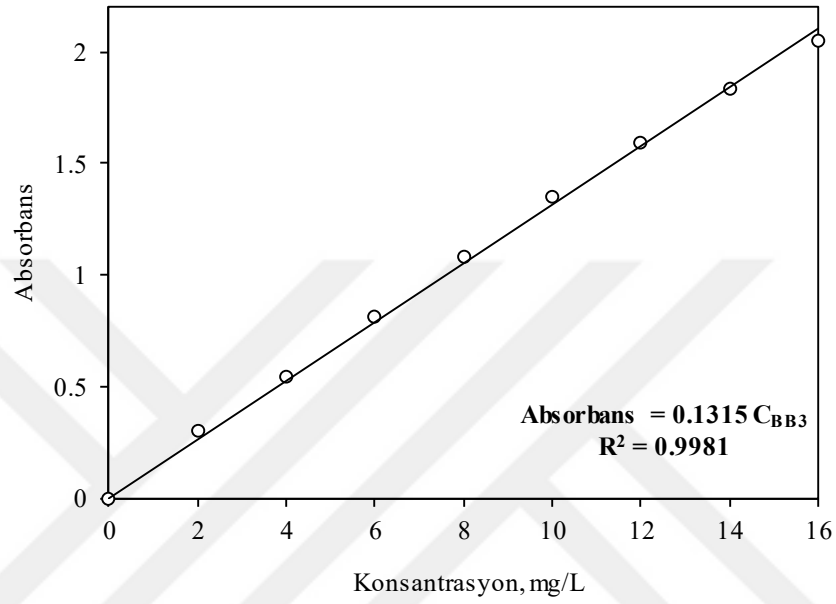
Yang, C.L., McGarrah, J. (2005), "Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization", *Journal of Hazardous Materials*, 127, pp. 40-47.

Yao, Y.J., He, B., Xu, F.F., Chen, X.F. (2011), "Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes", *Chemical Engineering Journal*, 170, pp. 82-89.

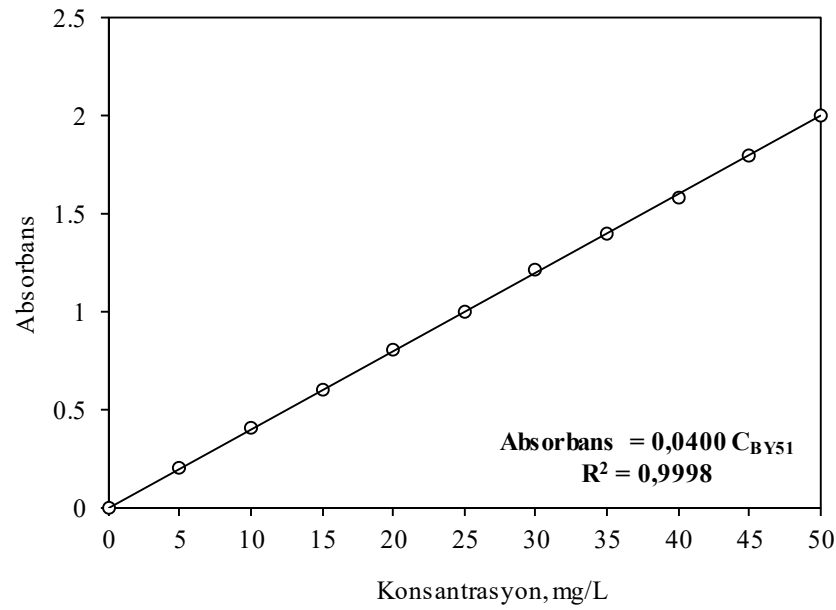
Yu, Y., Zhang, Y.Y., Wang, Z.H., Qiu, M.Q. (2004), "Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin", *Chemosphere*, 54, pp. 425-430.

9. EKLER

EK.1. C.I. Basic Blue 3 ve C.I. Basic Yellow 51 Boyarmaddelerinin Analizinde Kullanılan Çalışma Doğruları



Şekil E.1.1 C.I. Basic Blue 3 boyarmaddesinin analizi için çalışma doğrusu.



Şekil E.1.2 C.I. Basic Yellow 51 boyarmaddesinin analizi için çalışma doğrusu.

10. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Özlem SELEN

Doğum Yeri : Kayseri

Doğum Yılı : 26.06.1986

Medeni Hali : Evli

EĞİTİMİ

İlkokul : Atatürk İlköğretim Okulu, (1992-1997, KAYSERİ)

Ortaokul : Özel Yılmaz Akansu İlköğretim Okulu, (1997-2000, KAYSERİ)

Lise : Sema Yazar Anadolu Lisesi (2000-2004, KAYSERİ)

Lisans : Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
(2005-2009, ELAZIĞ)