



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**RODAMİN 6G BOYARMADDESİNİN KARAAĞAÇ (*Ulmus glabra*) ve DUT (*Morus alba*) TALAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYONLA ATIK SULARDAN
UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ceyhun REİS

**EKİM 2019
GÜMÜŞHANE**

**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ORMANCILIK VE ÇEVRE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

RODAMİN 6G BOYARMADDESİNİN KARAAĞAÇ (*Ulmus glabra*) ve DUT (*Morus alba*) TALAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYONLA ATIK SULARDAN

UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ceyhun REİS

**Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
"Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı"
Yüksek Lisans Programında Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22.10.2019

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 05.11.2019

EKİM 2019



KABUL ve ONAY



Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ danışmanlığında **Ceyhun REİS** tarafından hazırlanan **“RODAMİN 6G BOYARMADDESİNİN KARAAĞAÇ (*Ulmus glabra*) ve DUT (*Morus alba*) TALAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYONU İLE ATIK SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI”** isimli bu çalışma jürimiz tarafından Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Ormancılık ve Çevre Bilimleri** Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak Oy Birliği ile kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Celal DURAN

Üye (Danışman)

Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ

Üye

Prof. Dr. Selim ŞEN

ONAY

Bu tez 04/12/2019 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ferkan SİPAHİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANNAMESİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlamış olduğum **“RODAMİN 6G BOYARMADDESİNİN KARAAĞAÇ (*Ulmus glabra*) ve DUT (*Morus alba*) TALAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYONLA ATIK SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI”** isimli tez çalışmasında; bütün bilgi ve belgeleri genel akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı bütün bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak hazırlayıp sunduğumu, başka kaynaklardan yararlandığım bilgileri metin ve kaynaklarda eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksi durumda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

22/10/2019



Ceyhun REİS

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RODAMİN 6G BOYARMADDESİNİN KARAAĞAÇ (*Ulmus glabra*) ve DUT (*Morus alba*) TALAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYONLA ATIK SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI

Ceyhun REİS

Gümüşhane Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ

2019, 64 Sayfa

Bu tez kapsamında, katyonik bir boyarmadde olan Rodamine 6G'nin (R6G) sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında; düşük maliyetli, bol miktarda bulunan ve çevre dostu adsorban olarak karaağaç (KAT) ve dut (DT) talaşı kullanılmış ve mevcut pahalı yöntemlere alternatif sunulmaya çalışılmıştır. Adsorbanların karakterizasyonları Boehm titrasyonu, pH_{pzc} ve nem miktarı tayini gibi yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyon verimini etkileyebilecek; sulu çözelti pH'ı, denge süresi, adsorban miktarı ve başlangıç R6G konsantrasyonu gibi çeşitli faktörlerin etkileri incelenmiş ve optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Ayrıca iyonik şiddetin adsorpsiyon süreci üzerindeki etkileri de incelenmiştir. R6G'nin her iki adsorban üzerine

adsorpsiyonu için optimum sulu çözelti pH'ının 7.0 ve denge süresinin 180 dakika olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiğinin, ikinci dereceden kinetik modeli takip ettiği ve deneysel verilerin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine iyi bir uyum gösterdiği tespit edilmiştir. KAT ve DT'nin monolayer adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak sırasıyla 50.5 ve 31.8 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Literatürde verilen diğer adsorbanlarla karşılaştırma sonucunda karaağaç ve dut talaşının boyarmadde gideriminde kullanılacak etkili ve düşük maliyetli seçenek olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Boyarmadde, Dut talaşı, İzoterm, Karaağaç talaşı, Kinetik, Rhodamine 6G



ABSTRACT
MS THESIS

**REMOVAL OF RHODAMINE 6G DYESTUFF FROM WASTEWATER BY
ADSORPTION ONTO ELM (*Ulmus glabra*) AND MULBERRY (*Morus alba*)
SAWDUST**

Ceyhun REIS

Gumushane University
The Graduate School of Forestry and Environmental Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ

2019, 64 Pages

In this thesis, elm (KAT) and mulberry (DT) sawdust have been used as low cost, abundant and environmentally friendly adsorbents in removal of Rhodamine 6G (R6G), which is a cationic dyestuff and tried to present an alternative to existing expensive methods. The characterization of adsorbents was performed by methods such as Boehm titration, pH_{pzc} and moisture content determination. The effects of various factors such as aqueous solution pH, equilibrium time, amount of adsorbent and initial R6G concentration that may affect the adsorption efficiency of R6G on KAT and DT were investigated and optimum experimental conditions were determined. The effects of ionic strength on the

adsorption process were also investigated. The optimum aqueous solution pH for the adsorption of R6G on both adsorbents was 7.0 and the equilibrium time was 180 minutes. Adsorption kinetics was followed by the second order kinetic model and the experimental data showed a good fit to both Langmuir and Freundlich isotherm models. The monolayer adsorption capacity of KAT and DT was found to be 50.5 and 31.8 mg g⁻¹, respectively, using the Langmuir isotherm model.

As a result of comparison with other adsorbents given in the literature, it was concluded that elm and mulberry sawdust may be an effective and low cost option for dye removal.

Keywords: Adsorption, Dyestuff, Mulberry Sawdust, Isotherm, Elm Sawdust, Kinetic, Rhodamine 6G

TEŞEKKÜR

Akademik çalışmalarımda bilgi ve tecrübesini paylaşarak yol gösteren tez danışmanım Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ'e destek ve rehberliklerinden dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Maddi ve manevi her zaman yanımda olan eşim Hatice'ye ve kızım Ayşe Ayza Bengi'ye teşekkür ederim.

Ceyhun REİS

Gümüşhane, 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖZET.....	IV
ABSTRACT	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİDEKİLER	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ	XII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Önemi.....	1
1.2. Su Kirliliği ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi.....	3
1.3. Boyarmaddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	5
1.4. Boyar Maddelerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri	6
1.5. Boyarmaddelerin Uzaklaştırılma Yöntemleri	7
1.5.1. Kimyasal Yöntemler	7
1.5.1.1. Oksidasyon.....	8
1.5.1.2. Kimyasal Çöktürme (Koagülasyon) ve Flokülasyon Yöntemi	9
1.5.1.3. Cucurbituril Yöntemi	9
1.5.2. Fiziksel Yöntemler.....	9
1.5.2.1. Adsorpsiyon	9
1.5.2.2. Membran Filtrasyonu	10
1.5.2.3. İyon Değişimi.....	10
1.5.3. Biyolojik Yöntemler	11
1.5.3.1. Aerobik Yöntem.....	11
1.5.3.2. Anaerobik Yöntem.....	11
1.6. Adsorpsiyon	12
1.6.1. Adsorpsiyon Türleri	12
1.6.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	13
1.6.2.1. Adsorbatın Özellikleri.....	13

1.6.2.2.	Sistem özellikleri	14
1.6.2.3.	Adsorbanın Özellikleri.....	15
1.7.	Bazı Önemli Adsorban Türleri.....	15
1.7.1.	Doğal Adsorbanlar	16
1.7.2.	Yapay Adsorbanlar	16
1.7.2.1.	Karaağaç.....	18
1.7.2.2.	Dut (Morus spp.).....	18
1.8.	Adsorpsiyon İzotermi	19
1.8.1.	Langmuir İzoterm Modeli.....	20
1.8.2.	Freundlich İzoterm Modeli	21
1.8.4.	Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli	22
1.9.	Adsorpsiyon Kinetiği	23
1.9.1.	Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model.....	24
1.9.2.	Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model	24
1.9.3	Tanecik İçi Difüzyon Modeli.....	25
1.10.	Adsorpsiyon Çalışmalarına İlişkin Literatür Bilgisi	25
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	30
2.1.	Kullanılan Adsorbanlar ve Hazırlanışı.....	30
2.2.	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	30
2.3.	Adsorbanların Karakterizasyonu.....	31
2.4.	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	33
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	35
3.1.	Karakterizasyon Sonuçları	35
3.2.	Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç pH Etkisi	36
3.3.	R6G'nin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi	38
3.3.1.	Adsorpsiyon Kinetiği	39
3.4.	Adsorpsiyon Verimi Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi	42
3.5.	Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi	45
3.5.1.	Adsorpsiyon İzotermi	46
3.6.	Adsorpsiyon Verimi Üzerine Tuz Etkisi.....	50
4.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	52
5.	KAYNAKLAR	55
	ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 R6G'nin kimyasal yapısı.....	30
Şekil 3.1 R6G adsorpsiyonu üzerine başlangıç sulu çözelti pH'ının etkisi (Başlangıç R6G kons.: 100 mg L ⁻¹ , adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 180 dakika).....	37
Şekil 3.2 R6G'nin (a) KAT (b) DT üzerine adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (Baş. R6G kons.:100 mg L ⁻¹ , adsorban miktarı: 0.05 g, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0).....	39
Şekil 3.3 R6G'nin (a) KAT (b) DT üzerine adsorpsiyonu için ikinci mertebeden kinetik model grafikleri.....	40
Şekil 3.4 R6G'nin (a) KAT (b) DT üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeli grafikleri.....	42
Şekil 3.5 R6G'nin KAT üzerine adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Baş. R6G kons.:200 mg L ⁻¹ , denge süresi: 180 dakika, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0).....	44
Şekil 3.6 R6G'nin DT üzerine adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Baş. R6G kons.:200 mg L ⁻¹ , denge süresi: 180 dakika, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0).....	44
Şekil 3.7 R6G'nin KAT üzerine adsorpsiyonuna başlangıç R6G konsantrasyonunun etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 180 dakika, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0).....	45
Şekil 3.8 R6G'nin DT üzerine adsorpsiyonuna başlangıç R6G konsantrasyonunun etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 180 dakika, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0).....	46
Şekil 3.9 R6G'nin KAT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) D-R izoterm modeli.....	47
Şekil 3.10 R6G'nin DT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) D-R izoterm modeli.....	48
Şekil 3.11 R6G'nin (a) KAT (b) DT üzerine adsorpsiyonu için R _L değerleri değişimi.....	49
Şekil 3.12 R6G'nin (a) KAT (b) DT üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, başlangıç R6G kons.: 100 mg L ⁻¹ , denge süresi: 180 dakika, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0).....	51

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	6
Tablo 3.1 Adsorbanlara ait bazı karakterizasyon parametreleri	36
Tablo 3.2 R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonunda kinetik parametreler.....	42
Tablo 3.3 R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon model parametreleri.....	42
Tablo 3.4 R6G'nin adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	49
Tablo 3.5 Literatürdeki mevcut adsorbanların R6G adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	50

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAT	: Akçaağaç Talaşı
AK	: Aktif karbon
b	: Enerji ile ilgili Langmuir sabiti ($L\ mg^{-1}$)
BM	: Boyarmadde
C	: Sınır tabaka kalınlığını karakterize eden sabit ($mg\ g^{-1}$)
C_e	: Adsorbatın denge konsantrasyonu ($mg\ L^{-1}$)
C_0	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu ($mg\ L^{-1}$)
DBT	: Dişbudak Talaşı
DT	: Dut Talaşı
KAT	: Karaağaç Talaşı
k_1	: Yalancı birinci mertebeden hız sabiti (min^{-1})
k_2	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti ($mg\ g^{-1}$)
k_{id}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabiti
pH_{pzc}	: Nötral yük noktasındaki pH
R6G	: Rodamin 6G
R^2	: Korelasyon katsayısı
rpm	: Dakikada devir sayısı
T	: Sıcaklık ($^{\circ}C$ ya da K)
t	: Zaman
V	: Hacim
q_e	: Adsorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı ($mg\ g^{-1}$)
q_{maks}	: Maksimum tek tabaka Langmuir adsorpsiyon kapasitesi ($mg\ g^{-1}$)
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı ($mg\ g^{-1}$)

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş ve Çalışmanın Önemi

Dünya nüfusunun hızlı artışı, sanayileşme ve bilinçsiz üreticiler ile tüketiciler temel yaşam için gerekli olan doğal kaynakların yenilenemeyecek düzeyde azalmasına neden olarak çevre sorunlarını beraberinde getirmektedir. Bütün yaşam suya dayandığı için çevre sorunlarının en önemli kısmını su kirliliği oluşturmaktadır (İbrahim vd., 2020; Karaoğlu, 2007). Çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle, su kaynaklarında istenilen kalitenin önemli ölçüde bozulması su kirliliği olarak tanımlanmakla birlikte genellikle bu kirliliğe; endüstriyel atıklar, kanalizasyon ve atık sular, madencilik faaliyetleri, denize atılan çöpler, fosil yakıt tüketimi, kimyasal gübreler ve böcek ilaçları, küresel ısınma, radyoaktif atıklar ve hayvansal atıklar neden olmaktadır. Su kirliliği sadece insan sağlığı için değil aynı zamanda suya bağımlı yaşayan pek çok sayıda bitki ve hayvan için de tehdit unsuru olan en önemli sağlık risklerinden biridir (Mahboob vd., 2019; Chen vd., 2012; Yıldırım, 2003). Birçok endüstriyel faaliyette büyük oranda su kullanılmaktadır. Bu faaliyetler sonucunda oluşan atık sular üretilen ürüne veya yapılan işleme bağlı olarak çeşitli toksik ağır metaller, asitler, alkali maddeler, fenoller ve boyarmaddeler gibi organik maddeler ve biyolojik kirleticileri içerebilir (Attademo vd., 2017). Hem canlı sağlığını hem de çevreyi korumak açısından endüstriyel atık sular alıcı ortamlara verilmeden önce çeşitli yöntemlerle arıtılmaları ve atık su yönetmeliklerine uygun hale getirilmeleri önem arz etmektedir.

Endüstriyel atık sularda bulunan ve özellikle ilaç, tekstil, deri, kozmetik, baskı, boyama, plastik, gıda işleme ve kağıt sektörlerinden çevreye ulaşan kompleks aromatik yapılı organik kirletici türlerden biri de boyar maddelerdir (Rao vd., 2018). Boyarmaddelerin çoğu suda çözünmekte olup, uygulandıkları malzemelere kalıcı renk veririler. Boyarmaddeler kullanıldıktan sonra çoğunlukla çevreye bilinçsizce ve kurallar ihlal edilerek atılmaktadır (Saikia ve Das, 2014). Beş ana endüstrinin, çeşitli üretim işlemlerinden sonra yüksek miktarda boyarmadde atığı üreterek çevreye bıraktığı bilinmektedir. Bunlar; tekstil endüstrisi (%54), boya endüstrisi (%21), kâğıt ve kâğıt hamuru endüstrisi (%10), deri ve boya endüstrisi (%8) ve boya imalat endüstrisidir (%7). Araştırmalara göre üretim ve uygulamalar esnasında yaklaşık %12 oranında boyarmadde

kaybı söz konusu olup, bu kayıp boyaların ise yaklaşık %20'si endüstriyel atık sulara karışmaktadır (Gisi vd., 2016; Gündoğdu, 2010).

Kimyasal yapılarında benzen, toluen ve antrasen gibi fonksiyonel grupların bulunması nedeniyle kompleks aromatik yapıya sahip olan boyarmaddeler; ısıya, ışığa ve yükseltgen maddelere karşı oldukça dayanıklı olup çevrede bozunmadan uzun süre kalabilmektedirler (Senturk vd., 2010). Organik yapıda oldukları için sulara ulaştıkları anda bakteriler tarafından sudaki çözünmüş oksijen kullanılarak ayrıştırılırlar. Sudaki miktarları arttıkça ayrışma için daha fazla oksijen kullanılır ve bir süre sonra oksijenin tamamı tükenerek anaerobik bir ortam oluşur. Oksijen azlığına bağlı olarak ta su canlılarının ölümleri meydana gelmektedir. Ayrıca sularda çok düşük konsantrasyonlarda olması halinde bile suyun estetik görünümü bozmakta ve ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz yönde etkilemektedirler (Seow ve Lim, 2016). Boyarmaddeler değişik pH değerlerine sahiptir. Bu nedenle toprağa karışmaları halinde toprağın pH değerini etkileyerek tarımsal ürünlerin olgunlaşmasına da engel olabilirler. İnsanlarda ise; üst solunum yollarında, gözlerde ve ciltte tahriş, bronşit, nefes darlığı ve akciğer ödemi gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır (Yang vd., 2017). Bu nedenle, hem canlı sağlığını hem de çevreyi korumak için özellikle endüstriyel atık sulardaki boyarmaddeler alıcı ortama verilmeden önce sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Atık sulardan boyarmaddelerin bertarafı amacıyla oksidasyon (Sewekow, 1993), flokülasyon/koagülasyon (Xiao vd., 2017; Morshedi vd., 2013), fotokimyasal ve elektrokimyasal yöntemler, membran filtrasyonu (Abid vd., 2012), iyon değişimi ve adsorpsiyon (Duran vd., 2011a) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin biyolojik olarak parçalanmaya direnç göstermeleri nedeniyle söz konusu yöntemler renk gideriminde genellikle yetersiz kalmaktadır. Adsorpsiyon metodu; düşük işlem maliyeti, nispeten az miktarda kimyasal reaktif kullanma gereksinimi, kolaylığı ve yüksek verim elde edilmesi açısından uygulanan en etkili tekniklerden birisidir (Ozdes vd., 2014).

Aktif karbon, yüzey alanının geniş olması ve gözenekli yapılarından dolayı atık sulardan çeşitli kirleticilerin giderilmesinde etkili bir adsorban olarak görülmesine rağmen yüksek maliyeti ve geri kazanımındaki güçlükler gibi dezavantajları mevcuttur (Somsesta vd., 2020). Bu nedenle de son yıllarda araştırmacılar, aktif karbona alternatif olabilecek etkili, çevre için zararsız, ekonomik değeri olmayan ve bol miktarda bulunup kolay temin edilebilen yeni adsorban arayışı içine girmişlerdir. Bu amaçla doğal olarak veya farklı şekillerde modifiye edilerek kapasiteleri artırılabilen orman endüstri atıkları olan odun

talaşları adsorban olarak değerlendirilmektedir. Bu tür atıklar hemiselüloz, selüloz ve lignin olarak üç temel yapısal bileşen içeren lignoselülozik maddelerdir. Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiş çam, meşe ve gürgen talaşı (Deniz ve Kepekci 2017), NaOH ile modifiye edilmiş portakal ağacı talaşı (Azzaz vd., 2017), formaldehit ile modifiye edilmiş şeker kamışı küspesi (Aftab vd., 2017), ağlayan çam (*Pinus wallichiana*) talaşı (Gupta vd., 2016), kâfur ağacı (*Cinnamomum camphora*) talaşı (Wang vd., 2014), ZnCl₂ ile aktifleştirilmiş slash çamı (*Pinus elliottii*) talaşı (Dos Santos vd., 2016) ve kızılçam talaşı (Can, 2015) gibi ekonomik değeri bulunmayan orman endüstri ve tarımsal atıkların kullanılmasıyla çeşitli boyarmaddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılma potansiyellerinin incelendiği çok sayıda çalışmaya literatürde rastlanmaktadır. Odun talaşı, genellikle katı yakacak, izolasyon maddesi veya gübre olarak kullanılmaktadır. Talaşın fazla miktarda bulunması ve yan ürün oluşu sebebiyle ekonomik değerinin olmayışı, sulardan kirleticilerin giderimi için iyi bir seçenek olarak görülmektedir.

Bu tez kapsamında; tekstil, kağıt ve deri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan ve sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunması halinde bile toksik etkilere sahip olan katyonik bir boyarmadde olan Rodamin 6G (R6G)'nin gideriminde karaağaç ve dut talaşının adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Atıl durumda olan dolayısıyla herhangi bir maliyeti bulunmayan, karaağaç ve dut talaşı ilk defa bu çalışmada R6G gibi bir boyarmaddenin gideriminde kullanılmıştır. Yüksek maliyetli adsorbanlara yeni alternatifler sunan bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasıyla literatüre önemli bir katkı sağlanacağı ve ayrıca çalışma sonuçlarının çevre ve canlı sağlığını koruma ve geliştirme çalışmalarına da ışık tutacağı düşünülmektedir.

1.2. Su Kirliliği ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

Su; sindirim ve dolaşım sisteminin çalışması için gerekli olan, vücutta bulunan toksik maddelerin atılmasını sağlayan, vücut sıcaklığının düzenlenmesinde rol oynayan, vitaminlerin ve minerallerin hem vücutta taşınmasını, hem de çözünmesini sağlayan eşsiz bir çözücü olup canlıların yaşamlarını sürdürebilmesi için gerekli olan en önemli unsurların başında gelmektedir. Su tüm yaşamsal faaliyetlerin içerisinde yer aldığından, suyun yeterli miktarda tüketilmemesi halinde bilinç kaybı, aşırı yorgunluk, baş ağrısı, böbrek yetmezliği ve daha birçok ciddi sağlık sorunları meydana gelmektedir. Hatta

insanlarda %20'lik su kaybı ölümle bile sonuçlanmaktadır. İnsanlar için olduğu kadar bitkiler için de su oldukça önemlidir. Su, kohezyon ve adezyon kuvvetleri sayesinde yer çekimine karşı koyarak, yapraklara kadar ulaşabilmekte ve böylece bitkilerin karada yaşamalarına olanak sağlamaktadır (Azizullah vd., 2011; Güler ve Çobanoğlu, 1994).

İnsanlar ve diğer canlılar için bu denli önemli olan suyun içerisinde zararlı kimyasal maddeleri ve hastalık yapıcı mikroorganizmaları içermeyecek özellikte sağlanması gerekmektedir. Ne yazık ki organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin her geçen gün artan miktarlarda suya karışması sonucunda su kaynakları kullanımı kısıtlanacak hatta engellenecek seviyede kirlenmektedir. Her ne kadar su kirliliği çoğunlukla antropojenik faaliyetler sonucunda oluştuğu düşünülse de depremlemlerden, rüzgarlardan ve yanardağlardan dolayı doğal yollarla da su kirlenmektedir (Fakı, 2007).

Sanayileşme, şehirleşme, nüfus artışı ve tarımsal faaliyetler su kirliliğinin temel sebepleri olarak görülmektedir. Bilinçsiz gübreleme, hayvan atıkları, toprak aşınması ve pestisitler gibi zirai mücadele ilaçlarının kullanımı tarımsal faaliyetlerin neden olduğu su kirliliğini oluşturmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin neden olduğu kirlilik ise kimyasal, fiziksel, biyolojik ve radyolojik kirlilik olarak gruplandırılmaktadır (Erdoğan, 2010).

Kimyasal kirlilik sularda deterjan, petrol ve petrol ürünleri, protein, yağ, gıda maddeleri ve karbohidratlar gibi organik kirleticiler ile amonyak, çeşitli fosforlu ve azotlu bileşenler ve ağır metaller gibi inorganik kirleticilerin bulunmasıyla ilgilidir. Fiziksel kirlilik suyun rengini, bulanıklılığını ve sıcaklığını istenmeyen ölçüde değiştiren kirlilik şekli iken, sularda patojenik bakteri, mantar ve alglerin bulunması ile meydana gelen kirlilik tipi biyolojik kirliliktir. Radyoaktif kirlilik, belirli bir çevrede herhangi bir radyoaktif maddenin kontrolsüz yayılımı olup, atmosferdeki atom patlamaları ve nükleer enerji santralleri nedeniyle meydana gelmektedir. Endüstriyel faaliyetlerin sebep olduğu kirliliklerin önemli bir bölümünü boyar maddeler oluşturmaktadır (Erkan, 2013).

Çeşitli sebeplerle kirlenmiş suyu tüketen insanlarda hepatit, ishal ve kolera gibi çok ciddi sağlık problemleri meydana gelmektedir. Su kirleticileri aynı zamanda kanserojen olmakla birlikte sinir sistemini de büyük ölçüde etkilemektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı su kirliliğini engellemek için bireysel ve toplumsal olarak gerekli çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Endüstriyel atık sularda bulunan organik ve inorganik karakterli kirleticilerin ekosisteme zarar vermeyecek şekilde giderilmesine ve çevreye yeniden kazandırılmasına yönelik; ucuz, etkin ve kolay uygulanabilir sistemlerin geliştirilmesine yönelik bilimsel

alışmalar son yıllarda yaygınlaşmıştır. Bu amaçla adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu ve iyon değişimi gibi teknikler geliştirilmiş olsa da adsorpsiyona dayalı yöntem çeşitli avantajları nedeniyle en yaygın kullanılanıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.3. Boyarmaddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Kumaş ve elyaf gibi materyallerin yüzeyiyle fiziksel veya kimyasal etkileşime girip yüzey yapısını değiştirerek bu maddelerin renklendirilmesinde kullanılan çoğunlukla organik yapılı kompleks aromatik bileşiklere boyarmadde denilmektedir. özeltleri veya süspansiyonları halinde kullanılan boyarmaddeler, elektromanyetik spektrumun 400-700 nm arasında görünür ışığı adsorbe ederek renkli görünürler (Kocabıyık, 2013). Boyarmaddelerin bir kısmı; hayvan derisinden, bitkilerin kök, gövde, meyve gibi kısımlarından ve çeşitli mikroorganizmalardan bazı kimyasal işlemlerle elde edilebilen doğal boyarmaddeler olmasına rağmen büyük çoğunluğu sentetiktir. İlk sentetik boyarmadde 1886 yılında William Perkin tarafından keşfedilmiş ve Mauwein olarak adlandırılmıştır. Bir maddenin boya özelliği gösterebilmesi için benzen halkasına; renk özelliği veren ve en az bir tane çoklu bağ içeren $-CH=N-$, $-N=N-$, $=C=O$, $=C=C=$ ve $=C=NH$ gibi kromofor grup ile renk şiddetini artıran ve boyarmaddeye çözünme özelliği kazandıran $-OH$, $-NH_2$, $-NH$ gibi oksokrom grupların bağlanması gerekmektedir. En yaygın kullanılan kromofor grup, azo grubudur. Ayrıca boyarmaddelerin suda çözünmelerini sağlayan $-SO_3H$ ve $-CO_2H$ gibi asidik ya da bazik gruplara ihtiyaç vardır (Tian vd., 2018; Sharma, 2015).

Boyarmadde anyonunun Na^+ , K^+ , Ca^{+2} veya NH_4^+ gibi katyonlarla oluşturduğu tuzlar asit boyaları oluştururken, boyarmadde katyonunun CH_3COO^- , SO_3^- gibi anyonlarla oluşturduğu tuzlar bazik tuzları meydana getirmektedir.

Boyarmaddeler Tablo 1.1.'de gösterildiği şekilde çözünürlükleri, boyama özellikleri ve kimyasal yapıları gibi özellikleri göz önüne alınarak sınıflandırılabilir (Köylü, 2015).

Tablo 1.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Çözünürlüklerine Göre	Boyama Özelliklerine Göre	Kimyasal Yapılarına Göre
1. Suda Çözünen BM 2. Suda Çözünmeyen BM A) Substratta Çözünen BM B) Organik Çözücülerde Çözünen BM C) Geçici Çözünürlüğü Olan BM D) Polikondensasyon BM E) Elyaf İçinde Oluşturulan BM	1. Reaktif BM 2. Bazik BM 3. Asit BM 4. Direkt BM 5. Mordan BM 6. Metal-Kompleks BM 7. Küp BM 8. İnkişaf BM 9. Pigment BM 10. Dispers BM	1. Azo BM 2. Antrakinon BM 3. İndigo Boyar BM 4. Azomethin BM 5. Trifenil Metan BM 6. Poliolefin BM 7. Nitro BM 8. Ftalosiyanın BM 9. Mordan BM 10. Pigmentler

BM: Boyarmadde

1.4. Boyar Maddelerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri

Tekstil endüstrisi atık suları, yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasal maddeler ile çözünmüş boyarmaddeler içermektedir. Bu tür kirleticiler uzaklaştırılmadan, atık suların alıcı ortama verilmesi önemli çevresel problemlere yol açmaktadır. Boyarmadde içeren atık sulardaki renk, suyun ışık geçirgenliğini azaltarak bitkilerin fotosentez yapmasını engeller. Bu durum suda çözünmüş oksijen konsantrasyonunun azalmasına neden olarak hem suda yaşayan canlıların yaşamını tehdit etmekte, hem de ekolojik dengeyi bozmaktadır (Han vd., 2020).

Boyarmaddelerin kimyasal yapılarında benzen, toluen ve antrasen gibi fonksiyonel gruplar bulunduğundan kompleks aromatik yapıya sahiptirler. Benzen ve benzenden türeyen bazı aromatik hidrokarbonların kanserojen etki gösterdiği bilinmektedir. Bu bileşiklerin fazla miktarda kullanılması insan sağlığı ve çevre açısından tehdit unsuru oluşturmaktadır. Sentetik boyarmaddelerin büyük çoğunluğu azo (N=N-) grubu taşırlar. Azo boyar maddeler, tekstilde kullanılan boyanın ürüne tam oturmasını sağlamaktadır. Bu maddelerden bazıları “arilamin” içerir ve arilaminin kanserojen etkisi vardır. Boyarmaddelere doğrudan temas halinde ise cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşmaktadır. Yine belli konsantrasyon seviyesinin üzerinde maruz kalınması halinde insanlarda üst solunum yollarında, gözlerde tahriş, bronşit, nefes darlığı ve akciğer ödemi gibi rahatsızlıklara da neden olmaktadır (Chang vd., 2011).

1.5. Boyarmadde Uzaklaştırma Yöntemleri

Boyarmaddeler elyafa; Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve çeşitli hidrofobik etkileşimler ile bağlanır. En güçlü etkileşim ise boyarmadde ve elyaf zıt yüklü olduğu durumda gerçekleşen elektrostatik etkileşimler ile kovalent bağın oluşumudur. Tekstil endüstrisinde elyafa renk vermek için boyama prosesinde kullanılan boyarmaddelerin bir kısmı elyaf ile etkileşmeden suya karışmaktadır. Bu tür sular arıtılmadan alıcı ortama deşarj edildikleri takdirde sularda estetik görünümü bozacak şekilde renk oluşturmakta ve suyun ışık geçirgenliğini azaltarak birçok su bitkisinin fotosentez yapmasına engel olmaktadır. Tekstil atık suları genellikle 10-20 mg/L konsantrasyon aralığında boyarmadde içermektedirler. Boyarmadde veya parçalanma ürünlerinin hem çevre hem de canlı sağlığını tehdit eden bir unsur olması nedeniyle, atık suların alıcı ortama verilmeden önce arıtılmaları zorunlu hale gelmiştir (Alioğlu, 2013).

Boyarmadde içeren atık sulardan renk giderimi için kullanılan kesin bir yöntem bulunmamaktadır. Atık suyun çeşidine göre kullanılacak yöntem değişiklik gösterir. Tekstil atık sularının pH değerleri genellikle 2-12 arasında değişmekte ve bu değişim pek çok arıtma yöntemini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle giderim yöntemleri uygulanmadan önceden ortamın pH'ı uygun değere ayarlanmalıdır. Genel olarak boyarmaddeler için giderim yöntemleri kimyasal, fiziksel ve biyolojik olmak üzere üç gruba ayrılır. Bu yöntemler genel olarak değerlendirildiğinde, biyolojik yöntemlerin ekonomik ve çevre dostu olması açısından fiziksel ve kimyasal yöntemlerden daha avantajlı olduğu düşünülmektedir. Ancak boyarmadde gideriminde tek bir yöntemin uygulanması çoğunlukla yeterli olmadığından, birkaç yöntemin bir arada kullanılması daha uygundur (Uzunoglu, 2014).

1.5.1. Kimyasal Yöntemler

Atık sulardan boyarmadde giderimi için uygulanan en yaygın kimyasal yöntemler; oksidasyon, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ile Cucurbituril ile arıttırma (Şenol, 2015).

1.5.1.1. Oksidasyon

Boyarmaddelerin kimyasal yapısında bulunan aromatik halkanın kırılarak boyarmaddenin giderildiği oksidasyon yöntemi; uygulamasının basitliği nedeniyle kimyasal yöntemler arasında en yaygın faydalanılan tekniktir. Oksidasyonun farklı uygulama şekillerinden aşağıda bahsedilmiştir;

i) Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit (Fenton ayırıcı) kullanımıyla, ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleştirilen boyarmadde giderimi atıksuların oksidasyonu için iyi bir yoldur.

ii) Yine ozon (O_3) kullanımı ile boyanın cinsine bağlı olarak önemli oranda boyarmadde giderimi sağlanabilmektedir. Ozonun gaz halinde uygulanabilir olması atık çamur oluşmaması açısından avantaj olarak görülmektedir. Boyarmaddelerin yapısında bulunan genellikle konjuge çift bağlı kromofor gruplardaki bağlar kırılarak daha küçük moleküllerin oluşmasıyla renk giderimi sağlanır. Ancak bu küçük moleküllerin atık suyun kanserojenik veya toksik özelliklerini artırma ihtimali bulunmaktadır. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir. Yarılma ömrü yaklaşık 20 dakika olan ozonun bazik ortamlarda bozunması daha da hızlanmaktadır. Bu nedenle de işlem sırasında suların pH değeri sürekli izlenmelidir. Ozonlama yönteminin yüksek maliyeti dezavantaj olarak değerlendirilmektedir. Ozonlama ile suda çözünmeyen dispers boyalar dışındaki bütün boyaların rengi önemli ölçüde giderilebilir.

iii) Fotokimyasal yöntem ile boyarmadde molekülleri, H_2O_2 varlığında UV radyasyonu ile CO_2 ve H_2O 'a parçalanır. Parçalanma genellikle civa ark lambalarıyla sağlanan UV ışığının H_2O_2 'den hidroksil radikallerini oluşturmasıyla meydana gelir. Boyarmadde giderim verimi ise UV radyasyonunun şiddetine, ortamın pH değerine, boyarmaddenin yapısına ve birlikte bulunduğu diğer bileşenlerin etkilerine bağlıdır. Yöntemin en önemli avantajı atık çamurun oluşmamasıdır.

iv) Sodyum hipoklorit ($NaOCl$) gibi klorlu bileşikler kullanılarak ta boyarmaddelerin kimyasal oksidasyonu mümkündür. Klorun boya molekülünün amino grubuna etki ederek azo bağının kırılmasını sağlayan yöntem, daha çok asit ve direkt boyalar için iyi sonuçlar vermektedir. Ortamdaki klor derişiminin artırılması renk giderimini artırır. Klorun bazı olumsuz etkilerinden dolayı yöntem günümüzde yaygın olarak kullanılmamaktadır (Robinson vd., 2001; Kang ve Chang, 1997; Slokar ve Marechal, 1998).

1.5.1.2. Kimyasal Çöktürme (Koagülasyon) ve Flokülasyon Yöntemi

Bu yöntemde $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 ve FeSO_4 gibi kimyasal maddeler ve kireç kullanılarak flokleşme ve çöktürme sağlanıp; boyarmaddeler, askıdaki katı maddeler, kolloidler ve diğer çökebilir katı maddeler çöktürülerek uzaklaştırılır. Katyonik boyarmaddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olurlar ya da hiç olmazlar. Asit, direkt ve reaktif boyarmaddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup, ortama flokülant ilavesi bile çöktürme verimini yeterince artırmaz. Dispers boyarmaddelerde ise koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle tam bir renk giderimi sağlanmaktadır. Flokleşme maddelerinin ve işlem sonucunda meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi gerekliliği nedeniyle yöntem ekonomik değildir. Ayrıca yöntemin en önemli dezavantajlarından biri kontrolsüz ve aşırı miktarda kimyasal kullanımıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.5.1.3. Cucurbituril Yöntemi

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimer olup şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. Söz konusu bileşik aromatik bileşiklerle kompleks oluşturmakta olup, hidrofobik etkileşimler ve çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumu nedeniyle de farklı türdeki boyarmaddeleri adsorplama yeteneğine sahiptir. Yöntemin endüstriyel boyutta uygulanabilmesi için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yöntemin en önemli dezavantajı maliyetidir (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.5.2. Fiziksel Yöntemler

Atık sulardan boyarmadde giderimi için uygulanan en yaygın fiziksel yöntemler; adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimidir.

1.5.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi ucuz, etkili ve basit bir yöntem olması ve aynı zamanda kararlı yapıdaki boyarmaddelerin gideriminde elde edilen yüksek verim nedeniyle son yıllarda

yoğun ilgi görmektedir. Adsorpsiyon işlemini; boyarmadde-adsorban etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, sulu çözelti pH'ı ve denge süresi gibi pek çok faktör etkilemektedir. Uygun bir adsorban kullanılmasıyla ve yöntem için şartların optimizasyonu gerçekleştirildiği takdirde boyarmaddelerin yaklaşık her türünün giderimi mümkün olmaktadır (Duran vd., 2011b). Adsorpsiyonla ilgili detaylı bilgi Bölüm 1.6'de verilmiştir.

1.5.2.2. Membran Filtrasyonu

Sıcaklığa ve mikrobiyal aktivitelere karşı direçli olan membran filtrasyonu yönteminde boyarmaddelerin sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve atık sulardan uzaklaştırılması mümkündür. Arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ gibi membran sistemleri bulunmaktadır. Ters osmoz membranları kullanılarak çoğu boyarmadde ve ortamdaki diğer kimyasallar tek basamakta yüksek bir verimle giderilebilir. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Ayrıca ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf sorunları, işlem maliyetinin yüksek oluşu, membranın tıkanma ihtimali ve yenilenme gerekliliği membran teknolojilerinin dezavantajları arasındadır. Membran filtrasyonu yöntemi uygulanırken kirleticilerin moleküler boyutu ve membran gözenek çapı arasındaki uyuma dikkat edilmediği takdirde hem temizlenen atık renkli olur hem de membranın diğer tarafında temizlenme gerektiren konsantre bir atık oluşabilir (Rozzi vd., 1999).

1.5.2.3. İyon Değişimi

Atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik yapıdaki boyarmaddelerin uzaklaştırılmasına olanak sağlayan iyon değişimi yönteminde, boyarmadde içeren atık su mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişinceye kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilir. İşlem maliyetinin yüksek oluşu dezavantaj olmakla birlikte iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyon sırasında kaybının olmaması yöntem için avantajdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.5.3. Biyolojik Yöntemler

Atık sulardan boyarmaddelerin giderimi için uygulanan fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı oluşu ve çoğunlukla her boyarmadde türü için uygulanamayışları araştırmacıları farklı arayışlara yönlendirmiştir. Böylece pek çok boyarmadde türünü biyolojik olarak giderme özelliği olan bakteri, alg ve mantarlar gibi mikroorganizma türleri tespit edilmiştir. Biyolojik arıtmanın temel prensibi mikroorganizmaların enzimleri tarafından atık sularda bulunan çözünen veya çözünmeyen organik maddelerin özümленerek kolay ayrılabilen çamurlar haline getirilmesidir. Biyolojik yöntemlerde, kimyasal ve fiziksel yöntemlere kıyasla, daha az çamur üretilmektedir. Ayrıca yöntemin maliyeti daha düşük olup alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşma ihtimali bulunmamaktadır. Ortamda bulunan ağır metaller, sülfite, sülfür, tuzlar ve diğer bileşenler biyolojik arıtım verimini olumsuz yönde etkileyebilir. Atık sulardan boyarmadde giderimi için uygulanan en yaygın biyolojik yöntemler; anaerobik ve aerobik yöntemlerdir.

1.5.3.1. Aerobik Yöntem

Mikroorganizmalar bazik, direkt ve bazı azo boyarmaddeler gibi suda iyi çözünen boyarmaddeleri biyolojik olarak indirgeyemez, ancak boyanın bir kısmını adsorbe ederek suyun rengini alır ve renk giderimini kısmen sağlayabilirler. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyalar, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmayacağı şekilde sentezlendikleri için, aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç gösterirler. Ayrıca birçok boyarmaddenin molekül kütlesi yüksek olduğu için biyolojik hücre zarından geçişleri zor olmaktadır. Bu durum da yine aerobik biyodegradasyonu zorlaştırmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.5.3.2. Anaerobik Yöntem

Aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünür azo boyarmaddelerinin giderimi için anaerobik yöntemle çalışmalar yapılmıştır. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleştirilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Karbon; metan ve karbondioksit'e dönüştürülürken elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo boyaya taşınmakta ve bu bağı indirmek üzere

boyarmaddeyle tepkimeye girerler. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyarmaddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu bağ kırılırken anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de meydana gelmektedir. Oluşan bu aminler mutajenik veya kanserojenik etki gösterebilirler. Bu nedenle anaerobik yöntemlerin aerobik yöntemler ile birlikte kullanılmaları önerilmektedir. Böylece boyarmadde içeren atık suların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir. Ortamda sülfat ya da nitrat tuzlarının bulunması sistemin verimini azaltmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.6. Adsorpsiyon

İki ayrı fazın (sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve katı-sıvı gibi) ara yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon işleminde, adsorplanacak olan madde bir fazdan ayrılarak, diğer fazın ara yüzünde birikir ve konsantre olur. Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanan adsorpsiyon prosesi sıvı-katı adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon ve absorpsiyon birbirinden farklı şekillerde gerçekleşirler. Şöyle ki; adsorpsiyon katının yüzeyine bağlanma olarak ifade edilirken, absorpsiyon katı yüzeyi içindeki gözeneklere bağlanmadır. Adsorpsiyon ve absorpsiyon işlemlerinin aynı anda gerçekleşmesi ise sorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Yüzeyde tutulan maddeye adsorbat, tutan maddeye ise adsorban denilmektedir. Adsorplanmış olan bir adsorbatın, adsorban yüzeyinden ayrılması ise adsorpsiyonun tersi olan desorpsiyondur. Adsorpsiyon seçimli bir olay olup, aynı adsorban üzerinde bazı maddeler az bazıları çok adsorplanırken, bazıları da hiç adsorplanmaz (Çalışkan, 2018; Gündoğdu, 2010).

Sularda ve atık sularda bulunan organik veya inorganik kökenli kirleticilerin bertarafı amacıyla oldukça çeşitli yöntemler bulunmasına rağmen, adsorpsiyon tekniği uygulanmasının kolay oluşu, ucuz ve etkili bir yöntem olması nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

1.6.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorban ile adsorbatın kimyasal yapıları, aralarında meydana gelen çeşitli etkileşimler veya oluşturdıkları kimyasal bağlar sonucunda fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere 3 tür adsorpsiyon işlemi ortaya çıkmaktadır.

Dengenin çok hızlı kurulduğu ve çok tabakalı olarak meydana gelen fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) işleminde adsorpsiyon ısısı oldukça düşük olup, adsorban yüzeyine bağlanan molekül ya da iyonların yapısı değişmez. Adsorban ile adsorbat molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olmaktadır. Polar veya apolar yüzeylerde meydana gelebilir. Adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinde sabit kalmayıp her iki ara yüzey arasında serbestçe hareket ederler. İşlem tersinirdir ve bu nedenle konsantrasyon azalması halinde adsorbat molekülleri yüzeyden desorbe olurlar. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Adsorpsiyon enerjisi 40 kJ/mol'den küçüktür.

Adsorpsiyon işleminin tek tabakalı olarak meydana geldiği, kimyasal adsorpsiyonda (kemisorpsiyon) adsorban ile adsorbat molekülleri arasında kovalent bağ meydana gelir. Çoğunlukla tersinir olmamakla birlikte sıcaklığın aşırı miktarda artması adsorbat moleküllerinin yüzeyden ayrılmasına neden olur. Adsorbat molekülleri adsorbanla kuvvetli kimyasal bağlar oluşturduğundan, adsorpsiyon ısısı (20-100 kcal/mol) oldukça yüksektir.

Değişim adsorpsiyonu, zıt yüklü adsorban ile adsorbat molekülleri arasında elektrostatik etkileşim sonucunda oluşan adsorpsiyon türüdür. İyonize haldeki herhangi adsorbat türleri için, yük ve moleküler büyüklük değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. İyonların yükleri aynı olduğu durumda daha küçük olan iyon yüzeye daha iyi tutunur (Kocabaş, 2015).

1.6.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Herhangi bir kirletici türün sulu çözeltilerden adsorpsiyon verimi üzerine; adsorbatın çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, iyonlaşması, adsorbanın yüzey yapısı ve gözenekliliği, ortamın pH'ı ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkili olduğu bilinmektedir (Tien, 2018; Petriciolet ve Castillo, 2017; Masel, 1996).

1.6.2.1. Adsorbatın Özellikleri

Adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli faktörlerden biri adsorbatın çözünürlüğüdür. Lundelius kuralına göre, herhangi bir maddenin adsorpsiyon ortamındaki çözünürlüğünün fazla olması, adsorbat ile çözelti arasındaki etkileşimi artırdığından adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Yani çözünürlüğü fazla olan adsorbatlar, adsorban yerine çözücüye ilgi göstereceğinden daha az adsorbe olurlar. Yapısında hem hidrofilik

hem de hidrofobik iki grup içeren bir molekülün hidrofobik ucu adsorbana tutunmayı sağlar. Bazı maddelerin yapısına $-CH_2$ gibi hidrofobik grupların bağlanması sudaki çözünürlüğü azaltarak adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Bu yöntem ile çözünürlük azalsa bile moleküllerin büyüklüğü adsorbanın gözenek boyutundan daha fazla olduğunda adsorpsiyon verimi yine azalmaktadır. Traube's kuralına göre; organik bileşiklerin karbon atomları sayısının artması çözünürlüğü azaltır ancak molekül büyüklüğü arttığı için adsorpsiyon olumsuz yönde etkilenir (Uçar, 2009).

Adsorbatın molekül büyüklüğünün artması, gözeneklerin içine difüzyonunu azaltmakta ve bunun sonucu olarak küçük moleküller büyük moleküllere göre daha kısa sürede adsorbe olurlar.

Adsorbatın iyonlaşması adsorpsiyon verimini azaltır. Genel olarak nötr moleküller yüklü türlerden daha iyi adsorbe olurlar. Kompleks yapıli bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır.

Polar bir madde, polar olan bir fazı tercih edeceğinden, polar bir molekül polar bir adsorban tarafından apolar bir çözelti içinde kuvvetli bir şekilde adsorplanır.

1.6.2.2. Sistem özellikleri

Ortamın pH'ı adsorban ve adsorbat moleküllerinin iyonlaşma derecelerini önemli ölçüde değiştirdiğinden adsorpsiyon verimini etkilemektedir. pH'nın değişmesiyle ortamda oluşan OH^- ve H_3O^+ iyonlarının adsorbanın aktif bölgelerine tutunmak için adsorbat ile olan yarışmalı etkisi de söz konusudur. Ayrıca sulu çözeltide katyonik ya da anyonik yapıda bulunan türlerin adsorpsiyonu için ortamın pH değeri çok önemlidir. Düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi pozitif yükle yüklenir ve bu durumda anyonik türlerin adsorpsiyon verimi yükselir. Tersin durumda pH yükseldikçe adsorbanın yüzeyi negatif yükle yüklenir ve katyonik türlerin adsorpsiyonu için uygun bir ortam oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon işlemlerinde maksimum verim elde etmek için en uygun pH değeri belirlenmektedir.

Adsorpsiyon proseslerinde sıcaklık, verimi etkileyen önemli bir parametredir. Çözeltinin yoğunluğuna da bağlı olarak sıcaklık artışı; adsorbat moleküllerinin hareketliliğini artırarak adsorbanın gözenek içlerine doğru difüzyon oranını artırır. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik olduğunda sıcaklığın azalması adsorpsiyon verimini artırırken, endotermik olduğunda sıcaklığın azalmasıyla adsorpsiyon verimi azalmaktadır.

1.6.2.3. Adsorbanın Özellikleri

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan tanecik boyutu küçük, geniş yüzey alanına sahip gözenekli adsorbanların, adsorplama kapasiteleri yüksektir.

Doğada bulunan tüm katı maddelerin az ya da çok adsorplama yeteneği vardır. Genel olarak adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak olan adsorbanlar; çevre için zararsız olmalı, ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı, hassas ayırmalar için yüksek seçiciliği olmalı, adsorbatla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmali, kirlenmeye karşı yüksek direnç göstermeli, suda çözünmemeli, geniş yüzey alanına sahip olmalı, geri kazanımı kolay olmalı ve bilimsel olarak kullanılabilirliği kabul edilmiş olmalıdır (Ozdes vd., 2010).

1.7. Bazı Önemli Adsorban Türleri

Adsorpsiyon işlemlerinin verimliliğini artırmak için adsorban seçimi önemlidir. İdeal bir adsorban ortamda bulunan kirlenici türü maksimum verimde giderebilmeli yani adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmalı, ucuz olmalı ve bol miktarda bulunmalıdır. Günümüze kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde, gerek organik gerekse inorganik kirlenicilerin atık sulardan gideriminde oldukça çeşitli adsorban türlerinin kullanıldığı görülmektedir. Bu adsorbanlar arasından aktif karbon, sulu veya gaz halindeki ortamlardan pek çok kirlenicinin giderilmesinde kullanılan, geniş yüzey alanı nedeniyle yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorban olarak değerlendirilmektedir. Ancak ticari aktif karbonun oldukça pahalı olması adsorpsiyon işleminde kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle endüstriyel atık sularda bulunan kirlenici türlerin uzaklaştırılması için aktif karbona alternatif olabilecek ucuz ve etkili adsorbanların araştırılarak literatüre kazandırılması önem arz etmektedir (Yang, 2003).

Genel olarak adsorbanlar; zeolitler, perlit, kitosan ve kil gibi doğal adsorbanlar ve aktif karbon, silika jel, reçineler, polimerler, tarımsal atıklar ve endüstriyel atıklar gibi yapay adsorbanlar olmak üzere iki grupta incelenir.

1.7.1. Doğal Adsorbanlar

Adsorban veya iyon değiştirici olarak kullanılan zeolitler, kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Atık sulardaki radyoaktif atıkların, metal iyonlarının ve azot bileşiklerinin giderilmesinde, baca gazlarının adsorpsiyonunda, petrol sızıntılarının temizlenmesinde, çöp depolamada ve oksijen üretiminde zeolitler kullanılmaktadır (Kovo ve Alaya, 2014).

Doğal olarak oluşan silis esaslı volkanik kayaç olan perlit; ısıyla genleşme özelliği olan, genleştirildiğinde çok hafif ve gözenekli hale geçen bir kayaçtır. İnşaat, tarım ve çeşitli sanayi sektörlerinde yaygın kullanım alanı olan perlit; gıda, ilaç ve kimya sanayiinde süzmeye yardımcı madde olarak kullanılmaktadır.

Kitosan, selülozdan sonra doğada en fazla bulunan ikinci doğa polimer olan kitinin deasetilasyonu ile elde edilen bir aminopolisakkarittir. Kitosan doğada fazla miktarda bulunması, canlıların çoğu için toksik etki göstermemesi, biyolojik olarak parçalanabilmesi, fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından pek çok biyopolimere göre üstün özelliklere sahip olması nedeniyle gıda, ilaç, ziraat, kozmetik, tıp ve tekstil gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Yıldırım vd., 2016).

Killer tanecik boyutu 0.002 mm'den daha küçük olan ve genel olarak alumina ve silis içeriği yüksek olan minerallerdir. Geniş yüzey alanına sahip olmaları, ucuz olmaları ve düşük miktarlarında bile gösterdikleri yüksek adsorplama kapasitesi nedeniyle atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorplayıcı olarak en fazla bentonit, smektit ve sepiyolit türleri kullanılmaktadır.

1.7.2. Yapay Adsorbanlar

Çok gözenekli karbonlu amorf malzeme olan aktif karbon insan sağlığına zararsız, çok amaçlı kullanılabilen değerli adsorbanlardır. Adsorpsiyon yetenekleri geniş yüzey alanı ve mikrogözenekli yapıya sahip olmalarıyla alakalıdır. Aktif karbon; gaz ve sıvı çözeltilerden zararlı bileşenleri saflaştırmak, renklerini ve kokularını gidermek ve ayrıca kantitatif geri kazanım amacıyla çeşitli organik ve inorganik türlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılır (Gündoğdu, 2010).

Endüstride pek çok kurutma işleminde ucuz bir adsorban olarak kullanılan silika jel, uzun kullanım ömrüne ve yüksek aşınma direncine sahiptir. Silika jelin içyapısı mikro-

gözeneklerden ve kendi içinde birbirine bağlı kılcal bir ağ sisteminden oluşmaktadır. Bu nedenle çok geniş adsorpsiyon alanına sahiptir (Davidheiser, 2013).

İyon değiştiriciler olarak bilinen sentetik reçineler bulunduğu çözeltideki diğer iyonlarla tersinir olarak değişebilen iyonlar içeren çözünmez maddelerdir. İyon değiştirici reçineler yapılarında bulunan fonksiyonel grupların cinsine göre katyon değiştirici, anyon değiştirici, amfoterik değiştirici ve şelat yapıcı reçineler olarak sınıflandırılmaktadır. İyon değiştirici reçineler; su yumuşatma, içme suyu arıtma ve demineralizasyon işlemlerinin yanı sıra endüstriyel atık sulardaki çeşitli iyonlarının giderimi, şekerin saflaştırılması, minerallerden Au, Ag ve U gibi değerli elementlerin ayrılması gibi alanlarda da kullanılmaktadır.

Düşük molekül ağırlıklı birçok molekülün birleşmesiyle oluşan yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler olan polimerler, farklı fiziksel özelliklere ve kimyasal yapılar sahip olmaları nedeniyle son yıllarda araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir. Polimerler günlük hayatımızda sürekli iç içe olduğumuz maddelerdir. Örneğin ağacın temelini oluşturan selüloz, buğdayın ve patatesin yapısındaki nişasta doğal polimer maddeler iken dış fırçası, yapıştırıcı ve plastik torba gibi maddeler sentetik polimerlerdir. Son yıllarda çeşitli fonksiyonel grup içeren çapraz bağlı polimerler çözeltilerdeki anyon ve katyonların tutulması için adsorban olarak kullanılmaktadır.

Tarımsal atık, her türlü bitkisel ve hayvansal ürün elde edilirken, ürünün işlenmesi sırasında veya sonrasında ortaya çıkan atıklardır. Bu tür atıkların yüksek karbon içeriğine sahip olmaları nedeniyle alternatif bir adsorban ya da aktif karbon üretimi için iyi bir hammadde olabileceği düşünülmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında en yaygın kullanılan tarımsal atıklar pirinç, buğday, hindistan cevizi, narenciye kabukları, çeşitli bitkilerin yaprak ve sapları, hayvancılık faaliyetleri sonrasında açığa çıkan hayvan kemikleri, deniz canlılarına ait kılçık ile yumurta kabuklarıdır (Yang, 2007).

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan kül, uçucu kül, atık çamur, ocak cürufu ve talaş gibi maddeler maliyetlerinin düşük olması ve önemli oranda kirletici giderim kapasitesine sahip olmaları açısından adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu endüstriyel atıklardan odun talaşı, kereste fabrikalarından elde edilen ve esas olarak selüloz ve lignin içeren atıklar olup adsorpsiyon işlemlerinde en yaygın kullanılan doğal adsorbanlar arasında yer almaktadır. Günümüzde odun talaşı, ağırlıklı olarak katı yakacak, izolasyon maddesi veya gübre olarak kullanılmaktadır. Talaşın bol miktarda bulunması ve

yan ürün oluşu sebebiyle maliyetinin düşük olması, son zamanlarda talaşa olan ilgiyi artırmıştır (Liu vd., 2010).

Bu tez çalışmasında karaağaç ve dut ağacı talaşı toksik boyarmaddelerden biri olan Rodamine 6G'nin atık sulardan gideriminde etkili ve ucuz adsorbanlar olarak kullanılmıştır.

1.7.2.1. Karaağaç

Urticales takımının Ulmaceae familyasının *Ulmus* cinsine ait olan Karaağacın (*Ulmus* sp.) yaklaşık olarak 45 türü bulunmakta olup, ülkemizde; Dağ Karaağacı (*Ulmus glabra*), Ova Karaağacı (*Ulmus minor* Miller) ve Hercai Karaağaç (*Ulmus leavis*) olmak üzere üç türü mevcuttur (Davis, 1982; Krüsmann, 1990).

Ova Karaağacı ülkemizde Doğu Akdeniz, Karadeniz, Marmara ve seyrek olarak ta Ege, Orta ve Doğu Anadolu'da bulunmaktadır (Sümer, 1983). Ova karaağacı, 20-30 m'ye kadar uzayabilen 1-2 m çapa ulaşan, uzun ömürlü, geniş tepeli ve kışın yapraklarını döken odunsu bir bitkidir. Genç karaağaçların gövdeleri ince ve düzgün, ileriki yaşlarda kalınlaşarak çoğu kez mantar tabakası ile kaplanmaktadır. Sürgünleri ise tüylü, kırmızı kahverengi ya da zeytin yeşili renktedirler. Yaprakları elips şeklinde, saplı üst yüzeyi koyu yeşil, pütürlü tüysüzdür. İleri yaşlarında bitkinin ışık ihtiyacı artar, nemli ve derin toprakları sever (Anşin ve Özkan, 1997).

Karaağaç odunu işlenmesi kolay ve elverişli yapıya sahiptir. Fakat basınca dayanıklı olmadığı için yük taşıyamazlar. Orta sertlikte olan odun yapısıyla parke ve lambri imalatında, masif mobilya, küçük gemi, vagon inşaatında, kontrplak üretiminde, dekoratif kesme kaplama levhaları üretiminde, spor aletleri, alet sapları yapımında, fıçı imalatında, kutu ve sandık yapımında, oymacılıkta ve müzik aletleri üretiminde kullanılmaktadır (Ay ve Şahin, 2002; Ak, 2019).

1.7.2.2. Dut (*Morus* spp.)

Üzümsü meyvelerden olan dut (*Morus* spp.) Urticales takımının Moraceae familyasının *Morus* cinsine aittir. *Morus* cinsi içerisinde 68'den daha fazla türün olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte *Morus alba* (beyaz dut), *Morus nigra* (kara dut) ve *Morus rubra* (kırmızı dut) en çok rastlanan ve yetiştiriciliği yapılan türlerdir (De Candolle, 1967).

Genellikle doğu ve güneydoğu Asya’da, Kuzey ve Güney Amerika’da ve Afrika’nın belli bölgelerinde dut ağacı bulunmaktadır (Datta, 2002). Dut, toprak ve iklim koşulları bakımından fazla seçici olmayan bir ağaç olması sebebiyle ülkemizin her yerinde yetiştiriciliği kolaylıkla yapılabilir. Anadolu dutun anayurdu olarak bilinir. Türkiye’de yaklaşık 2.5 milyon dut ağacı ve yaklaşık 72 bin ton dut meyvesi elde edilmektedir. Karadeniz dut üretiminin en çok yapıldığı tarım bölgemizdir (Sümerli, 2018).

Dut ağaçları, 15 m’ye kadar uzayabilen ve hızlı büyüyen bitkilerdir. Gövdeleri silindirik, dik ve kalın; kabuk çatlaklı ve gri-kahve renkli yapıya sahiptir. Dutun yaprakları saplı, iki sıra üzerine dizilmiş, tabanı yuvarlak ve/veya kalp şeklinde, üst yüzeyi koyu yeşil renkli, alt yüzeyi ise daha açık yeşil renklidir. Çiçekleri Nisan-Mayıs aylarında açar, Haziran-Ağustos aylarında meyveleri olgunlaşır (Sümerli,2018).

Türkiye’de dut meyvesi taze ve kurutulmuş olarak tüketilmektedir. Meyvesi pekmez, reçel, dut ezmesi, pestil, cevizli sucuk (köme), sirke, meyve suyu konsantresi, ekmek, çörek, puding, dondurma imalatı, şarap ve ispirto gibi ürünlerde kullanılmaktadır (Erdoğan ve Pırlak, 2005). Kırmızı ve karadut likör yapımında da kullanılmaktadır (Özgen, 2010). Ayrıca halk arasında alternatif tıpta pek çok sağlık sorununun önlenmesinde dut meyvesinden yararlanılmaktadır (Sümerli, 2018).

1.8. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorbatın çözeltide kalan derişimi ile adsorban yüzeyine tutunan derişimi arasında dinamik denge kuruluncaya kadar devam eden bir süreç olduğundan gerçekte bir denge prosesidir. Denge kurulduğu anda, adsorbatın çözelti fazındaki derişiminde kayda değer bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu (C_e) ile adsorbanın birim ağırlığı başına adsorpladığı adsorbat miktarı (q_e) arasındaki ilişkileri yansıtmakta olup sabit miktardaki adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerinin optimum şartlarda dengeye ulaşınca kadar muamele edilmesiyle elde edilmektedir. Sulu çözeltide adsorbat derişimi arttıkça adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı doğrusal olmayan bir şekilde artmaktadır. Adsorpsiyon izotermi; geliştirilen adsorpsiyon işleminin uygun olup olmadığına karar vermede ve kullanılan adsorbanın maksimum kirletici adsorplama kapasitesini belirlemede kullanılmaktadır (Ozdes vd., 2010; Vázquez vd., 2002).

Fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarını yorumlamak üzere teorik veya deneysel olarak çok sayıda adsorpsiyon izoterm denklemi önerilmiş olmasına rağmen Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri atık sulardan organik veya inorganik karakterli kirleticilerin adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında en yaygın uygulanan izoterm modelleri arasındadır. İzoterm modellerinin uygunluğuna karar vermek için deneysel veriler izoterm denklemlerine uygulanarak doğrusal grafikler oluşturulur ve bu grafiklerin korelasyon katsayıları (R^2) tespit edilir. R^2 değeri 1'e yakın olan izoterm o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ancak bir adsorpsiyon sistemi için birden fazla izoterm modeli uygun olabilir.

1.8.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeline göre;

- Adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri homojen bir yapıya ve aynı enerjiye sahiptir.
- Adsorbat molekülleri adsorban yüzeyine tek tabaka oluşturacak şekilde adsorplanır ve bu moleküller arasında herhangi bir etkileşim söz konusu değildir.
- Adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinde doymuş bir tabaka oluşturduğu anda maksimum adsorpsiyon elde edilir.
- Adsorpsiyon miktarı adsorbat derişimi ve adsorbanın yüzeyinde bulunan boş aktif adsorpsiyon bölgeleriyle orantılıyken, desorpsiyon hızı ise yüzeye adsorplanmış molekül sayısı ile orantılıdır (Langmuir, 1918).

Eğrisel Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki eşitlikte verilmiştir:

$$q_e = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (1.1)$$

Bu eşitliğin doğrusal bir denklem vermesi için düzenlendiğinde aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{maks}}} + \frac{1}{bq_{\text{maks}}} \quad (1.2)$$

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilerek bu grafiğin eğim ve kesim noktasından da sırasıyla q_{maks} ve b değerleri tayin edilebilir.

Burada q_e ; gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg g^{-1}), q_{maks} ; tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), C_e ; dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1}), b ; serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir (L mg^{-1}).

Langmuir izoterm modelinin adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanması için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işleminin elverişliliğini tahmin etmek için bu izoterm modelinden yararlanılarak elde edilen b sabiti kullanılarak birimsiz R_L sabiti aşağıdaki eşitlikle hesaplanır (Hall vd., 1966);

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (1.3)$$

Burada; C_o (mg L^{-1}) sulu çözeltide adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu ve b (L mg^{-1}) Langmuir sabitini ifade eder. R_L değerleri için dört alternatif mevcuttur;

- i) Uygun adsorpsiyon için $0 < R_L < 1$
- ii) Tersinmez adsorpsiyon $R_L = 0$
- ii) Doğrusal adsorpsiyon $R_L = 1$
- iv) Uygun olmayan adsorpsiyon $R_L > 1$

1.8.2. Freundlich İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modelinin aksine adsorban üzerindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin farklı adsorplama alanlarından oluştuğunu yani heterojen olduğunu ve

adsorban yüzeyinde çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiğini kabul eder (Freundlich, 1906). Freundlich izoterm modelinin eğrisel ve doğrusal şekli sırasıyla eşitlik 1.4 ve eşitlik 1.5 ile ifade edilmektedir (Freundlich, 1906);

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.5)$$

Burada K_f (mg g^{-1}); adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit ve n ; adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren birimsiz sabittir.

Freundlich izoterm sabitleri olan K_f ve n 'in sayısal değerlerini elde etmek için $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminden ve ordinatı kesim noktasından sırasıyla n ve K_f sabitleri bulunur.

Freundlich izoterm modelinden elde edilen n sabitinin 1-10 aralığında olması, çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygunluğunu ifade etmektedir.

1.8.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli

Adsorpsiyon işleminin fiziksel olarak mı yoksa kimyasal olarak mı gerçekleştiği konusunda bilgi D-R izoterm modeli (Dubinin ve Radushkevich, 1947);

$$\ln q_e = \ln X_m - K\varepsilon^2 \quad (1.8)$$

denklemleri ile tanımlanır. Bu denklemde; q_e (mol g^{-1}); adsorbanın birim ağırlığı başına tutulan adsorbat miktarı, X_m (mol g^{-1}); tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi, K ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$); adsorpsiyon enerjisi sabiti ve ε ; Polanyi potansiyeli olup değeri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (1.9)$$

R ; gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), C_e (mol L^{-1}); denge durumunda sulu çözeltide bulunan adsorbat konsantrasyonu, T (K); sıcaklığı ifade eder. $\varepsilon^2 - \ln q_e$ grafiğinin eğiminden K ve ordinat eksenini kesim noktasından X_m değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden

elde edilen K değerlerinden faydalanılarak adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel özellikleri hakkında fikir veren ortalama adsorpsiyon enerjisi, E (kJ mol^{-1}), eşitlik 1.10 kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = 1/(-2K)^{1/2} \quad (1.10)$$

E değeri için üç farklı durum söz konusudur: (i) fiziksel adsorpsiyon için $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, (ii) iyon değişimi için $8 < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, (iii) kimyasal adsorpsiyon için $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğu bilinmektedir.

1.9. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığını ifade eden adsorpsiyon kinetiğinin incelenebilmesi için adsorban-adsorbat teması için optimum denge süresinin hesaplanması için yapılan çalışmalardan elde edilen verilerden yararlanılmaktadır. Çözelti içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin adsorbana tutunması işlemi genellikle 4 aşamadan meydana gelmektedir (Karaoğlu, 2007);

1. Aşama; adsorbat moleküllerinin adsorbanın film tabakasına difuze olduğu ve belirli bir hareketlilikten kaynaklandığı için çoğunlukla ihmal edilen aşamadır. Adsorbanın bulunduğu fazın hareketsiz olması durumunda ise bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olur.

2. Aşama; adsorbatın film tabakasını geçerek, adsorban gözenek içlerine doğru difuze olduğu aşama olup, adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında meydana gelir. Bu basamağın adsorpsiyon hızının belirlenmesinde katkısı vardır.

3. Aşama; tanecik içi difüzyon olarak bilinen adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği alanlara difüzyonunun gerçekleştiği ve ikinci basamağa göre daha uzun sürede meydana gelerek adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır.

4. Aşama; adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunduğu ve ölçülemeyecek kadar hızlı meydana geldiğinden çoğunlukla ihmal edilen basamaktır.

Adsorpsiyon kinetiğini ve mekanizmasını yorumlamak amacı ile uygulanan modellerden en yaygın kullanılanları, yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik model ile tanecik içi difüzyon modelidir.

1.9.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model

Birinci mertebeden kinetik model, adsorpsiyon işleminde denge halinin henüz meydana gelmediği ilk aşamalar için uygulanmaktadır. Bu adsorpsiyon hız eşitliği (Lagergren, 1898);

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1.11)$$

denklemini ile ifade edilir. Eşitlik $t=0$, $q=0$ ve $t=t$ ve $q=q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.12)$$

şeklini alır. Burada q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}) dengede ve herhangi bir t anında adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarlarını gösterir. k_1 (min^{-1}) ise yalancı birinci mertebeden hız sabitidir. $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizilerek, q_e ve k_1 değerleri bu grafiğin kesim noktasından ve eğimden bulunabilir.

1.9.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

İkinci dereceden kinetik model hız sınırlayıcı basamağın, adsorban ile adsorbat arasında elektronu alışverişi ya da ortaklaşa kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren kimyasal sorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğu varsayımına dayanır ve Eşitlik 1.13 ile verilmektedir (Ho ve Mckay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.13)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.14)$$

şeklini alır. k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), ikinci mertebeden hız sabitidir. $t/q_t - t$ arasında çizilen grafik bir doğru teşkil ederse, bu doğru kinetik verilerle ikinci mertebe kinetik modelin uyumluluğunu gösterir. q_e ve k_2 doğrunun eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilir.

1.9.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile tam olarak açıklanamayan difüzyon mekanizmalarında, Weber ve Morris tarafından geliştirilen tanecik içi difüzyon modeli kullanılabilmektedir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir (Weber ve Morriss, 1963);

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (1.15)$$

k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) tanecik içi difüzyon hız sabiti, C (mg g^{-1}) ise sınır tabaka kalınlığını ifade eden sabitlerdir. k_{id} ve C , q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktasından tayin edilebilir.

1.10. Adsorpsiyon Çalışmalarına İlişkin Literatür Bilgisi

Esmaceli ve Foroutan (2019), metilen mavisini (MB) sulu çözeltiden uzaklaştırmak için biyosorbent olarak palmye ağacı, okaliptüs ve limon ağacı talaşı gibi bazı tarımsal kalıntılar kullanmıştır. Adsorpsiyon verimi üzerine temas süresi, sıcaklık, pH, başlangıç MB konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi önemli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sonuçlar sulu çözeltiden MB adsorpsiyonu için en iyi koşulların 25°C sıcaklıkta, pH 8.0, adsorban miktarı 2 g L^{-1} , denge süresi 120 dakika ve 5 mg L^{-1} MB konsantrasyonu olduğu görülmüştür. Bu şartlarda belirlenen adsorpsiyon verimleri; palmye ağacı, okaliptüs ve limon ağacı talaşı için sırasıyla %95.8, %93.4 ve %92.8 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, denge çalışmaları, Freundlich izoterm modelinin, daha büyük bir korelasyon katsayısına (R^2) sahip olması nedeniyle adsorpsiyon davranışını daha iyi tahmin edebileceğini göstermiştir. Langmuir izoterm modeli kullanılarak palmye ağacı, okaliptüs ve limon ağacı talaşı için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 54, 53.5 ve 52.4 mg g^{-1} olarak elde edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon prosesinin kinetiğini, ikinci mertebe kinetik modelin birinci mertebe modelden daha iyi tanımlayabileceğini göstermiştir.

Shakoor ve Nasar (2018) *Terminalia arjuna* talaşını (TASd), sentetik atık sulardan kristal violet (CV) boyarmaddesinin giderilmesinde etkili bir adsorban olarak kullanmıştır. Adsorban; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağıtıcı X-Işını analizi (EDAX), termogravimetrik analiz (TGA), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ve Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Denge çalışmalarından elde edilen bulgular, 0.9964 korelasyon katsayısı değeri ile en uygun izoterm modelinin Freundlich olduğunu göstermiştir. Optimum denge süresi 120 dakika olarak tespit edilmiş ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 0.4 g L^{-1} adsorban miktarında ve pH 7.0'da 45.99 mg g^{-1} olduğu gözlenmiştir. Kinetik çalışmalar, TASd tarafından CV'nin adsorpsiyon işleminin birinci dereceden kinetik modele uyduğunu ve k_1 (hız sabiti) değerinin 0.013 dk^{-1} olduğunu göstermiştir.

Morão vd. (2017), *Aspidosperma polyneuron* ağacından elde edilen talaşın adsorpsiyon potansiyelini değerlendirmek için tekstil boyası olan Direct Red 23'ün (DR 23) atık sulardan uzaklaştırılma şartlarını incelemiştir. Talaş, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için farklı ön işlemlere (asit, alkali ve polietilenimin) tabi tutulmuştur. İzotermelerden elde edilen sonuçlara göre polietilenimin ile muamele edilen talaşın, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Kataria ve Garg (2019), manyetik talaş karbon nanokompozitlerinin, katyonik boyarmaddelerin sulu çözeltilerden giderilmesindeki etkinliğini araştırmıştır. EDTA ile modifiye edilmiş manyetik talaş karbon nanokompozitleri ($\text{EDTA@Fe}_3\text{O}_4/\text{SC}_{\text{nCS}}$) biyojenik yeşil azaltma ve çöktürme yaklaşımı ile hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin yüzey özellikleri, yapıları ve bileşimleri HRTEM, FESEM, XRD, EDX, BET ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Metilen mavisi (MB) ve Brilliant Green (BG) boyarmaddelerinin uzaklaştırılmasında çalkalama yöntemi uygulanmıştır. Maksimum giderim verimi pH 7.0'da 30 dakika içerisinde elde edilmiştir. $\text{EDTA@Fe}_3\text{O}_4/\text{SC}$ 'nin MB ve BG boyaları için adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 227.3 mg g^{-1} ve 285.7 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Boyarmaddelerin adsorpsiyon davranışları Freundlich izoterm modeliyle ve adsorpsiyon kinetiği ikinci mertebeden kinetik model ile iyi bir şekilde açıklanmıştır. Freundlich izoterm modeli sabiti $1/n$ değerleri MB ve BG için sırasıyla 0.355 ve 0.585 olarak elde edilmiştir. Ayrıca R_L değerleri $10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$ boyarmadde konsantrasyon aralığında, MB ve BG için sırasıyla $0.422\text{-}0.068$ ve $0.109\text{-}0.012$ aralığında tespit edilmiştir. Çalışmada nanokompozitlerin desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliği de değerlendirilmiştir.

Salazar-Rabago vd. (2017), katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisinin (MB) doğal beyaz çam talaşı (NS) (*Pinus durangensis*) üzerine adsorpsiyon mekanizmasını incelemiştir. NS için pH_{pzc} değeri 4.3 olarak belirlenmiştir. NS'nin MB adsorpsiyon kapasitesinin, pH değeri 3.0'dan 10.0'a yükseldiğinde 4.6 kat arttığı gözlemlenmiştir. Bu davranış, NS'nin negatif yüklü yüzeyi ile sulu çözeltide katyonik halde bulunan MB arasındaki elektrostatik etkileşim ile ilişkilendirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça artması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir. Çözeltide iyonik şiddetin artırılması adsorpsiyon kapasitesini büyük ölçüde azaltmıştır. Elde edilen sonuçlardan baskın adsorpsiyon mekanizmalarının, iyon değişimi değil, elektrostatik etkileşim ve kemisorpsiyon olduğu görülmüştür.

Deniz ve Kepekci (2017), tehlikeli bir sentetik gıda boyası olan Food Green 3'ün sulu ortamdan biyosorpsiyonu için, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiş çam, meşe, gürgen ve köknar talaşı biyokütlesinden oluşan kompozit biyosorbent kullanılmıştır. Biyosorpsiyon çalışmaları çalkalama yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve pH, boyarmadde konsantrasyonu, biyosorbent miktarı ve temas süresinin etkileri araştırılmıştır. Denge verileri Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich denklemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Freundlich izoterm modeli diğer modellerden daha iyi bir uyum sağlamıştır. Langmuir izotermine dayanarak biyosorbentin maksimum boyarmadde adsorplama kapasitesi 36.6 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyon kinetiğini aydınlatmak için birinci ve ikinci mertebeden kinetik model, Elovich ve parçacık içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Mekanizma çalışmaları Elovich kinetiğine uyan ve gözenek difüzyonunu içeren biyosorpsiyon sürecini önermiştir. Dubinin-Radushkevich izoterm modelinden elde edilen E değerinin $<8 \text{ kJ/mol}$ olduğu ve dolayısıyla biyosorpsiyon işleminin fiziksel olduğu sonucuna varılmıştır. Bu araştırma, CTAB ile modifiye edilmiş karışık talaş biyokütlesinin, bu tür sorunlu boyalar ile kirlenmiş sulu çözeltiler için ümit verici bir biyosorban olabileceğini göstermiştir.

Kaya (2018), Pyronin B'nin (PyB) boyarmaddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında, atık çay sapından (çay odun talaşı) elde edilen düşük maliyetli, bol miktarda bulunan, verimli ve çevre dostu biyo-atık adsorbentini (BWA) kullanarak mevcut pahalı yöntemlere bir alternatif sunmuştur. Çalışmada adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi gibi çeşitli faktörlerin etkileri incelenmiş ve optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterm modeline göre daha iyi uyum göstermiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3.85 mg g^{-1} olarak

hesaplanmıştır. Ayrıca BWA'nın yapısal ve morfolojik karakterizasyonu FTIR ve SEM teknikleri ile yapılmıştır. Lagergren modelinin, sistemin kinetiğini tahmin etmek için kullanılabileceği görülmüştür. Literatürde verilen diğer adsorbanlarla karşılaştırma sonucunda BWA'nın boyarmadde gideriminde kullanılacak düşük maliyetli seçenek olabileceği sonucuna varılmıştır.

Shen ve Gondal (2017), Rhodamin boyarmaddelerinin (Rhodamine B ve Rhodamine 6G) sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde öğütülmüş kahve tozunu (CGP) etkili adsorban olarak kullanmıştır. Hazırlanan adsorbanın morfolojisi, kimyasal yapısı ve yüzey özelliği, SEM ve FT-IR gibi analitik teknikler kullanılarak incelenmiştir. Rhodamine moleküllerinin CGP'ye adsorpsiyon kinetiği ve izoterm davranışları sırasıyla yalancı-1, yalancı-2 ve Langmuir/ Freundlich modelleri kullanılarak araştırılmıştır. Rh B ve Rh 6G'nin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, Langmuir izoterm modeli kullanılarak 5.255 ve 17.369 $\mu\text{mol g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın, iyonik şiddetin, çözelti hacminin ve yabancı iyonların sorpsiyon davranışı üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Ayrıca, boyarmaddelerin verimli bir şekilde uzaklaştırılmasından sorumlu olan adsorpsiyon mekanizması, elektrostatik ve moleküller arası kuvvetlerin neden olduğu adsorpsiyon işlemi açısından tartışılmıştır.

Ozdes vd. (2010), yeni bir biyosorbent olan badem kabuğu (*Prunus dulcis*) kullanarak, çalkalama (batch) tekniğiyle, sulu çözeltilerden Rhodamine 6G'nin (R6G) uzaklaştırılması için alternatif bir metodoloji sunmuştur. Biyosorbentin karakterizasyonu FTIR ve SEM teknikleri kullanılarak yapılmıştır. R6G'nin badem kabuğu (AS) üzerindeki biyosorpsiyon özellikleri; başlangıç sulu çözelti pH'ı, denge süresi, başlangıç R6G konsantrasyonu, AS konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca iyonik şiddetin biyosorpsiyon süreci üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Biyosorpsiyon kinetiğinin, çalışılan tüm başlangıç R6G konsantrasyonları için ikinci dereceden modeli takip ettiği ve deneysel verilerin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine iyi bir uyum gösterdiği tespit edilmiştir. AS'nin monolayer biyosorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak 32.6 mg g^{-1} olarak bulunmuştur.

Sadhasivam vd. (2007), Rhodamin 6G'nin uzaklaştırılmasında adsorban olarak miselyum atığı olan *Trichoderma harzianum*'u kullanmıştır. Çalkalama süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban miktarı ve pH'nin etkileri incelenmiştir. Adsorbe edilen boya miktarının çalkalanma süresi arttıkça arttığı ve 10–50 mg L^{-1} boya konsantrasyonları

için 120 dakika sonra dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. 50 mL çözelti için 1.0 g adsorban ve pH 8.0'da maksimum adsorpsiyon verimi gözlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin ise, ikinci dereceden kinetik modele iyi bir korelasyon sağladığı görülmüştür. Yazarlar yapılan çalışma sonucunda, fermantasyon endüstrilerinin atık akışında çamur olarak oluşan *T. harzianum* biyokütlesini kullanarak bir boya uzaklaştırma sistemi geliştirmenin mümkün olduğunu bildirmiştir.

Ratnamala vd. (2016), reaktif blue boyarmaddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için adsorban olarak Malezya tik ağacı talaşını kullanmıştır. Çalışma; boya konsantrasyonu, pH, çalkalama süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin araştırılmasını içermektedir. Adsorbanın pH_{pzc} değeri 7.5 olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verimi, çözelti pH'ı 2.0 olduğunda %90 iken pH 12'ye yükseldiğinde %32'ye düşmüştür. Optimum denge süresi 70 dakika olarak belirlenirken, aktifleştirilmiş talaşın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 111.1 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca boyarmadde konsantrasyonu 50-130 mg L^{-1} aralığında iken R_L değerlerinin 0.12 ve 0.05 aralığında değiştiği görülmüştür. Reaktif mavi boyarmaddesinin aktifleştirilmiş talaş ile adsorpsiyon kinetiği, Lagergren'in kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiş ve verilerin ikinci mertebe kinetik modeli takip ettiği tespit edilmiştir. Çalışma, reaktif mavi boyarmaddesinin atık sulardan gideriminde aktifleştirilmiş talaşın umut verici bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Akhouairi vd. (2019), anyonik bir boyarmadde olan Eriochrome Black T'nin (EBT); doğal, çevre dostu, yaygın bulunan ve düşük maliyetli bir sorbent olan talaşa sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu ele almıştır. Çalışmada odun endüstrisi atıklarına değer katmak amaçlanmıştır. Adsorban miktarı, sulu çözelti pH'ı ve başlangıç EBT konsantrasyonu gibi adsorpsiyon işlemini etkileyen çeşitli deneysel parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Kinetik ve denge adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla ikinci dereceden kinetik model ve Langmuir izoterm modeliyle uyum sağladığı görülmüştür. Maksimum EBT adsorpsiyonu 40.96 mg g^{-1} olarak (%80 oranında) pH 4.0'da gerçekleşmiştir. EBT adsorpsiyonunun adsorban ile boyarmadde arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimler tarafından kontrol edildiği sonucuna varılmıştır.

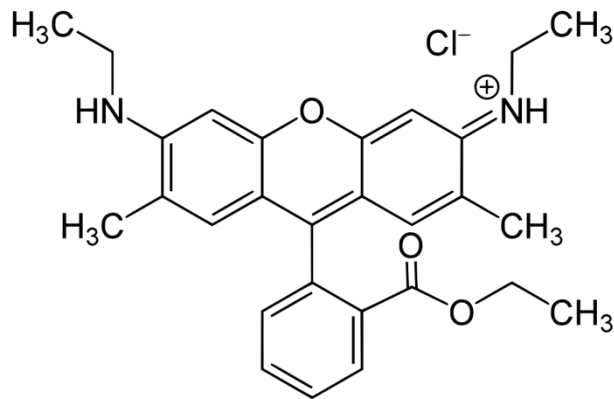
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Adsorbanlar ve Hazırlanışı

R6G boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi için adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan adsorbana karar verebilmek amacıyla dört farklı odun talaşı türüyle (karaağaç (KAT), akçaağaç (AAT), dut (DT) ve dişbudak (DBT)) belli deneysel şartlar altında denemeler yapılmıştır. İşlem maliyetini düşürmek ve kimyasal madde kullanımını en az seviyeye indirmek amacıyla odun talaşları, herhangi bir kimyasal ön işleme tabi tutulmamış olup, sadece öğütme işlemi yapılmış ve 150 µm'den daha küçük boyuttaki doğal odun talaşları, R6G boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden gideriminde kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Çalışmada adsorbat olarak; tekstil, kağıt ve deri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan ve sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunması halinde bile canlı metabolizmasında toksik etkilere neden olan, kompleks aromatik yapıya sahip Rhodamine 6G (R6G) kullanılmıştır. Molekül yapısı Şekil 2.1'de verilen R6G'nin kimyasal formülü; $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, mol kütlesi; 479.02 g mol⁻¹ ve maksimum absorbans değeri; 547 nm'dir.



Şekil 2.1. R6G'nin kimyasal yapısı

Çalışmada kullanılan R6G, Na₂CO₃, NaHCO₃, BaCl₂, NaCl, NaOH ve HCl gibi kimyasalların tamamı analitik saflıkta olup, Fluka (Buch, Switzerland) veya Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir. 5000 mg L⁻¹ konsantrasyonunda stok R6G çözeltisi hazırlamak için, katı halde bulunan R6G'den 1.250 g tartılıp, balon jojede saf suyla 250 mL'ye tamamlanmıştır. Çalışma çözeltilerinin hazırlanması için bu stok çözelti kullanılmıştır. Daha sonra 100 mg L⁻¹ konsantrasyonunda ara stok çözeltisi hazırlanmış ve 1.0, 5.0, 10.0 ve 20.0 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki kalibrasyon çözeltileri bu çözeltinin belli oranlarda seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. R6G'nin adsorpsiyonu üzerine ortamda bulunacak diğer türlerin etkisinin irdelenmesi amacıyla BaCl₂ ve NaCl tuzları kullanılmıştır. Bu amaçla BaCl₂ ve NaCl'den sırasıyla 52.08 ve 14.62 g tartılıp, son hacmin saf suyla 250 mL'ye tamamlanmasıyla bahsi geçen tuzların 1.0 M konsantrasyonunda stok çözeltileri hazırlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda tuz çözeltileri de stok çözeltilerin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözelti ortamındaki R6G derişimini belirlemede Perkin Elmer Lambda 25 model UV-Vis spektrofotometre, istenilen pH'larda çözelti hazırlanması ve çözeltilerin pH değerlerinin belirlenmesi amacıyla, her kullanımdan önce standart tampon çözeltilerle kalibre edilen Hanna pH-2221 model masaüstü pH metre, adsorbanların nem miktarlarının tayini için Santen SE 125 model etüv, adsorpsiyon deneyleri için BOECO PSU-15i model mekanik çalkalayıcı, odun talaşını çözeltiden çöktürmek için BOECO S-8 model santrifüj cihazı, adsorban ve diğer kimyasalların tartımları için Sartorius BP1106 model analitik terazi ve manyetik karıştırıcı olarak ta IKA RCT Basic model cihazlar kullanılmıştır.

2.3. Adsorbanların Karakterizasyonu

R6G'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için, giderim verimlerinin yüksek olması nedeniyle kullanılmasına karar verilen karaaağaç (KAT) ve dut (DT) talaşlarının karakterizasyonunda; nem miktarı, Boehm titrasyonu ve pH_{pzc} analizlerinden yararlanılmıştır.

Nem miktarı tayini için boş bir petri kabı hassas terazide tartılarak tartım sonucu not edilmiştir. Daha sonra aynı petri kabına 0.200 g civarında adsorban konularak tekrar tartılıp tartım sonucu kaydedilmiştir. Numune içerikli petri kabı, etüvde 105°C'de 4 saat süreyle bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda etüvden çıkarılıp soğutulmuş ve tartılıp sonuç

tekrar kaydedilmiştir. Elde edilen tartım sonuçları kullanılarak Eşitlik 2.1'e göre adsorbanların nem yüzdesi hesaplanmıştır:

$$NM(\%) = [(C - D) / (C - B)] \times 100 \quad (2.1)$$

NM(%); nem miktarı, C (g); petri kabı ve numune kütlesi toplamı, D (g); petri kabı ile geride kalan madde kütlesi toplamı ve B (g); petri kabının kütlesidir.

KAT ve DT'nin pH_{pzc} yani nötral yük noktasındaki pH değerlerinin tayini için başlangıç pH değerleri 2.0–8.0 aralığında olan 0.1 mol L^{-1} konsantrasyonunda bir seri KCl çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanmasında 0.1 mol L^{-1} NaOH ve 0.1 mol L^{-1} HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. Daha sonra 0.1 g adsorban polietilen santrifüj tüplerine tartılarak, farklı pH değerlerine sahip KCl çözeltileriyle 24 saat süreyle ayrı ayrı muamele edilmiştir. Bu süre sonunda adsorbanla çözelti santrifüj yoluyla birbirinden ayrılmış ve pH metre kullanılarak çözeltilerin denge pH değerleri ölçülmüştür. x eksenine başlangıç pH değerleri, y eksenine de başlangıç pH değerlerinden denge pH değerlerinin çıkartılmasıyla (ΔpH) elde edilen veriler yazılıp bir grafik çizilmiştir. Grafiğin x eksenini, y'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta pH_{pzc} olarak kaydedilmiştir (Noh ve Schwarz, 1989; Dash vd., 2018).

Odun talaşının yüzeyindeki asidik gruplar çoğunlukla laktonik, fenolik ve karboksilik gruplardan meydana gelmektedir. Boehm titrasyonu uygulanarak bu grupların miktarı mmol cinsinden belirlenebilmektedir. Bu amaçla 0.1 M 50 mL NaOH, $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3 çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler 0.200 g adsorban ile 400 rpm karıştırma hızında 24 saat süreyle ayrı ayrı muamele edilmiştir. Belirtilen sürenin sonunda süzme işlemi yapılarak adsorban ayrılmış ve elde edilen süzöntü 0.1 M HCl ile titre edilmiştir. Adsorban yüzeyindeki laktonik, fenolik ve karboksilik grupların tamamı NaOH ile, laktonik ve karboksilik gruplar Na_2CO_3 ile ve sadece karboksilik gruplar da $NaHCO_3$ ile nötralleştirilerek belirlenmiştir (Boehm, 1966; Singh vd., 2011).

Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Boehm vd., 1966);

$$YAFG = (N \times (T_k - T) \times 2.5) / m \quad (2.2)$$

Eşitlikte YAFG (mmol g^{-1}); yüzey asidik fonksiyonel gruplarını, M (mL); titrant (HCl) molaritesini, T_k (mL); tanık deneyler için titrant sarfiyatını, T (mL); farklı çözeltiler için titrant sarfiyatını ve m (g); adsorban miktarını ifade etmektedir.

2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında maksimum giderim verimi elde edebilmek amacıyla sulu çözelti pH'ı ve denge süresi gibi çeşitli deneysel parametrelerin optimizasyonu gereklidir. Başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi bazı parametreler ise optimizasyon gerektirmeyen ancak değişimleri sonucunda giderim verimlerinin nasıl değiştiği konusunda yorum yapılması gereken parametrelerdir. Bu nedenle, bu tez kapsamında R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonla giderim verimi üzerine sulu çözelti pH'ı, denge süresi, başlangıç R6G konsantrasyonu, adsorban miktarı ve tuz etkisi gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi için çeşitli kinetik ve izoterm modellerinden faydalanılmıştır. Denge süresi optimizasyonu çalışması sonucunda elde edilen veriler birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modeline uygulanarak adsorpsiyon kinetiği değerlendirilmiştir. Başlangıç R6G konsantrasyonunun incelendiği deneylerden elde edilen verilere ise Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır. Her bir izoterm ve kinetik modelle ilgili sabitler hesaplanarak elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri çalkalama yöntemi (batch) ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 15 mL hacimli kapaklı polipropilen santrifüj tüplerine 0.01-0.20 g aralığında KAT ve DT'den tartıldıktan sonra üzerlerine pH değerleri 0.1 mol L^{-1} HNO_3 ve 0.1 mol L^{-1} NaOH ile 7.0'a ayarlanmış 50-1000 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyon aralığındaki R6G çözeltilerinden 10'ar mL ilave edilmiş ve elde edilen karışımlar 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde 1-240 dakika zaman aralıklarında çalkalanmıştır. Belirlenen süreler sonunda adsorbat çözeltileri adsorbandan 3500 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan R6G konsantrasyonu UV-Vis Spektrofotometre ile 547 nm dalga boyunda analiz edilerek belirlenmiştir. 1 g KAT veya DT'nin adsorpladığı R6G miktarları mg g^{-1} ve % adsorpsiyon oranı olarak sırasıyla eşitlik 2.3 ve 2.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2.3)$$

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2.4)$$

Eşitlikte q_e (mg g^{-1}); 1 g KAT veya DT'nin adsorpladığı R6G miktarını, C_o (mg L^{-1}); başlangıç R6G konsantrasyonunu, C_e (mg L^{-1}); dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan R6G miktarını, V (mL); çözelti hacmini ve m (g); adsorban miktarını ifade etmektedir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

KAT veya DT'nin karakterizasyonu için pH_{pzc} ve nem miktarı tayini ile yüzey asidik grupların belirlenmesi amacıyla Boehm titrasyonu yapılmış olup sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

KAT ve DT'nin pH_{pzc} değerleri birbirine yakın olup sırasıyla 5.4 ve 5.2 olarak hesaplanmıştır. Her iki adsorban için de pH_{pzc} değerinin 7.0'dan düşük olması yapılarında bulunan asidik grupların bazik gruplara oranla daha baskın olmasıyla ilişkilendirilmektedir. Bilindiği gibi sularda ve atık sularda bulunan kirleticilerin, bir kısmı anyonik bir kısmı da katyonik formda bulunmaktadır. Bu tür kirleticiler için hangi pH değerinde çalışılmasıyla maksimum giderim verimi elde edileceği konusunda fikir sunmak açısından pH_{pzc} değerlerinin bilinmesi önemlidir. Şöyle ki, çözelti pH'ının adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha küçük olması durumunda ($pH_{\text{çözelti}} < pH_{pzc, \text{adsorban}}$) adsorbanın net yüzey yükü pozitif olur. Böyle bir ortamda; Kongo kırmızısı, Acid Blue 117, Acid Yellow 36, İndigokarmin gibi sulu çözeltide anyonik yapıda bulunan boyarmaddelerin daha iyi adsorplanacağı düşünülmektedir. Tersisi durumda yani çözelti pH'ının adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha büyük olması durumunda ($pH_{\text{çözelti}} > pH_{pzc, \text{adsorban}}$) adsorbanın net yüzey yükü negatif olur ve bu şartların da Rodamine 6G, metilen mavisi, malahit yeşili gibi katyonik yapıda bulunan boyarmaddelerin giderimi için daha elverişli olacağı söylenilebilir (Li vd., 2013; Ratnamala vd., 2016).

KAT ve DT'nin toplam yüzey asidik grupları sırasıyla 5.70 ve 5.47 mmol/g olarak ve nem miktarı da sırasıyla %6.8 ve %7.8 olarak tespit edilmiştir.

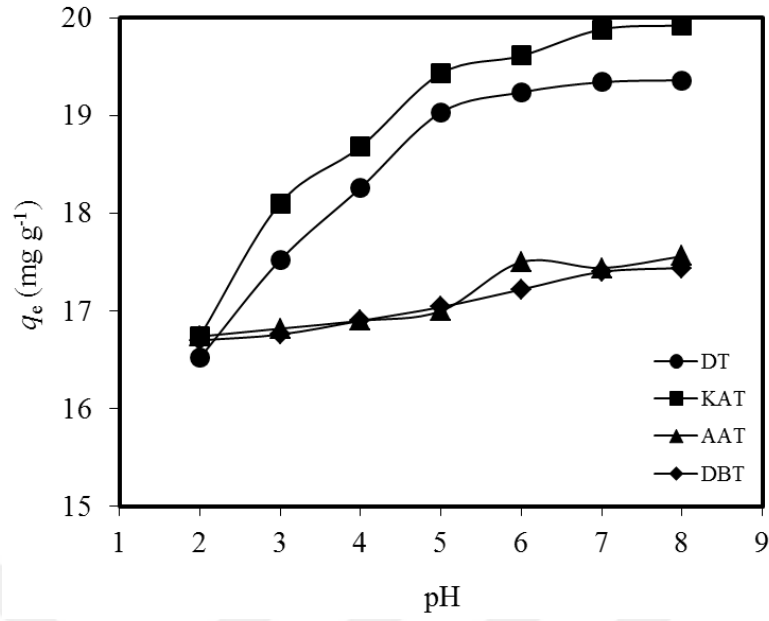
Tablo 3.1. Adsorbanlara ait bazı karakterizasyon parametreleri

Parametre	Adsorbanlar	
	KAT	DT
pH _{pzc}	5.4	5.2
Nem Miktarı (%)	6.8	7.8
Yüzey asidik gruplar		
Laktonik gruplar (mmol/g)	2.28	3.04
Karboksilik gruplar (mmol/g)	0.76	0.76
Fenolik gruplar (mmol/g)	2.66	1.67
Toplam asidik gruplar (mmol/g)	5.70	5.47

3.2. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç pH Etkisi

Yapılan tez çalışmasında, R6G'nin sulu çözeltilerden en yüksek verimle hangi adsorbanla uzaklaştırılacağına karar verebilmek için dört farklı adsorbanla (karaağaç (KAT), akçaağaç (AAT), dut (DT) ve dişbudak (DBT)) değişik başlangıç pH değerlerinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, başlangıç R6G konsantrasyonları 100 mg L⁻¹ olan ve başlangıç pH değerleri 2.0–8.0 aralığında bir seri boyarmadde çözeltisi hazırlanmıştır. 0.05 g KAT, AAT, DT ve DBT talaşı, 15 mL hacmindeki kapaklı polietilen tüplere ayrı ayrı tartılmış ve farklı pH'larda hazırlanan R6G çözeltilerinin her birinden 10'ar mL alınarak ayrı ayrı tüplere konulmuştur. 4 saatlik çalkalamadan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan R6G konsantrasyonu (C_e) UV-Vis Spektrofotometre ile belirlenmiştir. Daha sonra 1 g adsorban üzerinde adsorplanan R6G miktarı (mg g⁻¹) hesaplanarak elde edilen verilerden pH'ya karşı q_e (mg g⁻¹) grafiği çizilmiştir (Şekil 3.1).

Elde edilen veriler incelendiğinde, pH 2.0'dan 8.0'a artırıldığında q_e değerleri KAT için 16.7'den 19.9 mg g⁻¹'a, AAT için 16.7'den 17.6 mg g⁻¹'a, DT için 16.5'den 19.4 mg g⁻¹'a ve DBT için 16.7'den 17.4 mg g⁻¹'a yükseldiği görülmektedir. Her dört adsorban da nispeten önemli oranda R6G giderimi sergilese de, tez çalışması için en yüksek verimin elde edildiği KAT ve DT seçilmiştir. Sonraki çalışmalar bu iki adsorbanın kullanılmasıyla yürütülmüştür.



Şekil 3.1. R6G adsorpsiyonu üzerine başlangıç sulu çözelti pH'sının etkisi (Başlangıç R6G kons.: 100 mg L^{-1} , adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 180 dakika)

Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi R6G adsorpsiyonu çalışılan her adsorban türü için sulu çözelti pH'ı arttıkça artmaktadır. Anyonik ya da katyonik formda bulunan kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu, pH genellikle iki şekilde etkilemektedir: i) Kirletici türler ile pozitif ya da negatif yüklenmiş olan adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim ii) Ortamın pH değerine bağlı olarak adsorpsiyon ortamında miktarı artan H_3O^+ veya OH^- iyonlarının adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerine tutunmak için kirletici türlerle yarışması (Senturk vd., 2010; Munteana vd., 2019). R6G katyonik yapıda bir boyarmaddedir. Düşük pH değerlerinde KAT, AAT, DT ve DBT talaşının çevresi H_3O^+ iyonlarıyla çevrilmiş olmasından dolayı yüzey fonksiyonel grupları pozitif yüklüdür. Bu nedenle, hem katyonik yapıdaki R6G molekülleri ile pozitif yüklenmiş adsorban yüzeyleri arasındaki itme nedeniyle, hem de H_3O^+ iyonlarının R6G moleküllerinin adsorban yüzeyine yaklaşmasını engellemesi sonucu düşük pH değerlerinde adsorpsiyon verimi düşüktür. Başlangıç pH değerinin yükselmesiyle, adsorbanlar yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğu azalıp, negatif yük yoğunluğu artmaya başlar ve böylece R6G molekülleri ile KAT, AAT, DT ve DBT talaşının yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim artmaktadır. Ayrıca H_3O^+ iyonlarının da R6G molekülleriyle adsorbanların aktif bölgelerine tutunmak için yarışmalı etkisi de ihmal edilirse seviyeye gelmektedir (Esmaili ve Foroutan, 2019). Tüm bu nedenlerden dolayı başlangıç sulu

çözelti pH'ının artmasıyla R6G'nin KAT, AAT, DT ve DBT talaşı yüzeyine adsorpsiyon verimi artmaktadır.

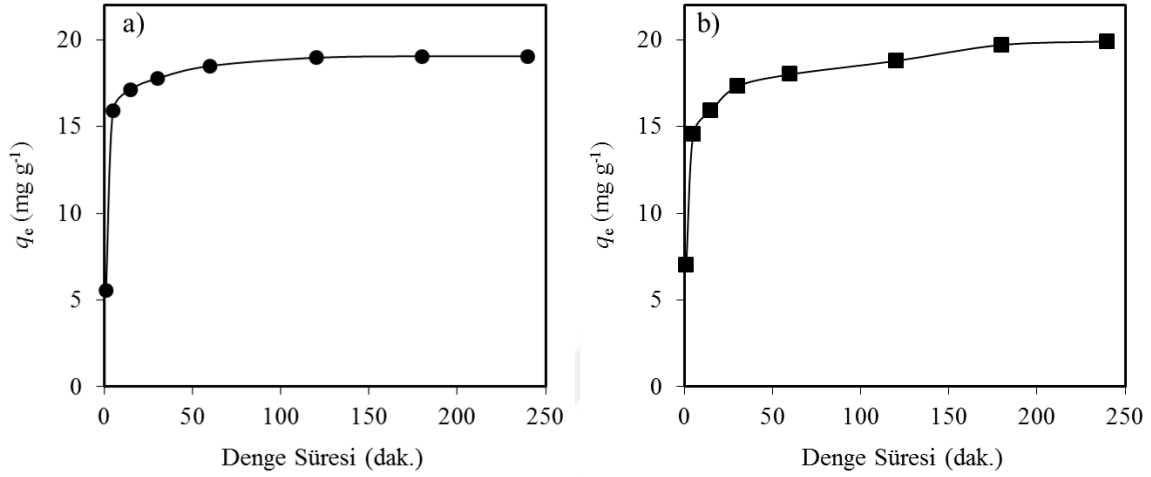
R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi, adsorbanların pH_{pzc} değeri ile de açıklanabilir. Daha önce de belirtildiği gibi $pH_{\text{çözelti}} < pH_{pzc}$, adsorban olması durumunda adsorbanın net yüzey yükü pozitif olup, anyonik yapıdaki kirleticilerin giderim verimi yüksek olurken, $pH_{\text{çözelti}} > pH_{pzc}$, adsorban olması durumunda adsorbanın net yüzey yükü negatif olup, katyonik yapıdaki kirleticilerin giderim veriminin yüksek olması beklenmektedir (Tian vd., 2014; Zbair vd., 2018). KAT ve DT'nin pH_{pzc} değerleri sırasıyla 5.4 ve 5.2 olarak tespit edilmiş olup, sulu çözeltide katyonik yapıda olan R6G'nin bu değerlerden daha yüksek pH değerlerinde en yüksek verimle uzaklaştırılması beklenmektedir. Şekil 3.1 incelendiğinde, gerçekten de bu pH değerlerinden sonra adsorpsiyon veriminin daha da arttığı görülmektedir. Sonraki deneysel çalışmalarda R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonu için optimum pH değeri 7.0 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.1).

3.3. R6G'nin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında sulu çözelti pH'ından sonra optimize edilmesi gereken ikinci parametre denge süresidir. Geliştirilen adsorpsiyon yönteminden endüstriyel boyutta faydalanılacağı düşünüldüğünde, hem işlem maliyetinin minimum olması hem de kısa sürede tamamlanması açısından denge süresinin düşük olması istenilen durumdur. Bu nedenle KAT ve DT üzerine R6G adsorpsiyonu için denge süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla KAT ve DT'den polietilen tüplere ayrı ayrı 0.05 g (5.0 g L^{-1}) tartıldıktan sonra üzerlerine pH değeri 7.0'a ayarlanmış başlangıç konsantrasyonu 100 mg L^{-1} olan R6G çözeltisinden 10'ar mL konulmuş, 1-240 dakika zaman aralığında değişik sürelerde çalkalamalar yapıldıktan sonra adsorbat ve adsorban karışımları birbirinden santrifüjle ayrılmış ve çözeltide adsorplanmadan kalan R6G konsantrasyonları UV-Vis Spektrofotometre ile belirlendikten sonra 1 g KAT ve DT'nin değişik zaman aralıklarında adsorpladığı R6G miktarları (q_t) hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon işleminin ilk 30 dakikasına kadar hem KAT hem de DT üzerindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin tamamen açık olmasından R6G adsorpsiyonu oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Daha sonra gözeneklerin dolmasıyla adsorpsiyon hızı azalmış ve her iki adsorban için de 180 dakikadan sonra adsorpsiyon yüzeylerinin tamamen

doymunluğa ulaşması nedeniyle denge meydana gelmiştir (Ozdes vd., 2014). Bu aşamadan sonra önemsenmeyecek seviyede R6G adsorplanmaktadır. Sonuç olarak, R6G'nin hem KAT hem de DT üzerine adsorpsiyonu için gerekli süre sonraki çalışmalarda sırasıyla 180 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 3.2 (a) ve (b)).

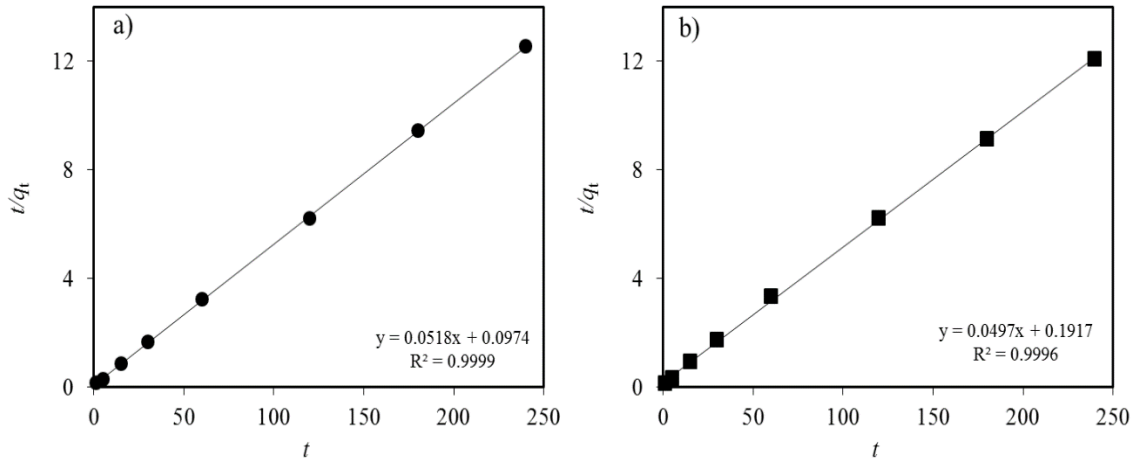


Şekil 3.2. R6G'nin (a) KAT (b) DT üzerine adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (Baş. R6G kons.:100 mg L⁻¹, adsorban miktarı: 0.05 g, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0)

3.3.1. Adsorpsiyon Kinetiğı

Boyarmaddeler gibi organik kökenli veya ağır metaller gibi inorganik karakterli kirleticilerin sulardan ve atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılma mekanizmaları hakkında fikir edinebilmek için denge çalışması optimizasyonundan elde edilen verilere çeşitli kinetik modeller uygulanmaktadır. Bu çalışmada da R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyon hızının belirlenmesi ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi için elde edilen verilere yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik model ile tanecik içi difüzyon modeli uygulanmıştır.

Yalancı birinci mertebe kinetik model için $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşılık t grafikleri çizilmiş ve bu grafiğın eğiminden k_1 ve ordinat eksenini kestiğı noktadan $q_{e \text{ hes}}$ değeri; yalancı ikinci mertebeden kinetik model için de t/q_t 'ye karşılık t grafikleri çizilerek (Şekil 3.3 (a) ve (b)) k_2 ve $q_{e \text{ hes}}$ değeri, sırasıyla grafiğın eğiminden ve ordinat eksenini kesim noktasından tespit edilmiştir. Elde edilen sabitler ilgili korelasyon katsayıları ile birlikte Tablo 3.2'de verilmiştir.



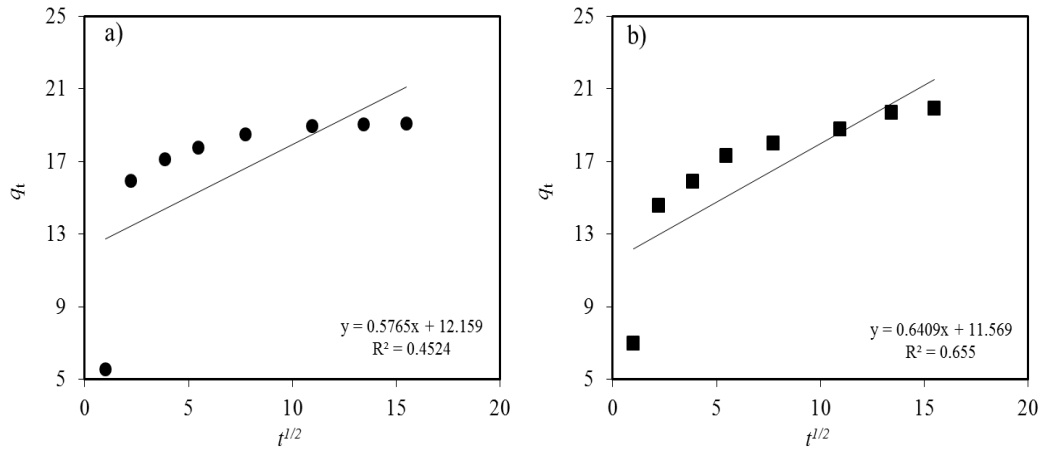
Şekil 3.3. R6G'nin (a) KAT (b) DT üzerine adsorpsiyonu için ikinci mertebeden kinetik model grafikleri

R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyon mekanizmasının yorumlanması için kullanılacak olan kinetik modelin uygunluğuna karar verebilmek; modellere ait eşitliklerden faydalanılarak çizilen grafiklerin korelasyon katsayılarının (R^2) büyüklüğü ve modellerin uygulanmasıyla hesaplanan adsorpsiyon miktarlarının ($q_{e \text{ hes}}$) deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon miktarlarına ($q_{e \text{ den}}$) yakınlığı dikkate alınmaktadır (Popescu ve Suflet, 2016). $q_{e \text{ den}}$ değerleri, optimum denge süresi olan 180 dakika sonunda, KAT ve DT için sırasıyla 19.1 ve 19.9 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Yalancı birinci mertebeden kinetik modelin deneysel verilere uygulanması sonucu q_e hes değerleri KAT ve DT için sırasıyla 4.33 ve 6.79 mg g^{-1} ve korelasyon katsayıları sırasıyla 0.9061 ve 0.9124 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde yalancı ikinci mertebeden kinetik uygulanmasıyla da $q_{e \text{ hes}}$ değerleri KAT ve DT için sırasıyla 19.3 ve 20.1 mg g^{-1} ve korelasyon katsayıları sırasıyla 0.9999 ve 0.9996 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin deneysel verilere uygulanmasıyla elde edilen $q_{e \text{ hes}}$ değerlerinin, her durumda $q_{e \text{ den}}$ değerlerine oldukça yakın olduğu ve ayrıca yalancı ikinci mertebeden kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayılarının 0.99'dan daha büyük olduğu görülmektedir (Tablo 3.2). Bu nedenle, R6G'nin hem KAT hem de DT üzerine adsorpsiyonunun ikinci mertebeden kinetik model ile uyum içerisinde olduğu ve dolayısıyla kimyasal adsorpsiyonun (kemisorpsiyon) baskın olduğu düşünülmektedir (Foo ve Hameed, 2012; Tian vd., 2018).

Tanecik içi difüzyon modeli, diğer kinetik modellerle kıyaslandığında adsorpsiyon mekanizmasının daha ayrıntılı incelenmesine olanak sağlar. Bu amaçla R6G'nin hem KAT

hem de DT üzerine adsorpsiyonu için $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafikleri (Şekil 3.4 (a) ve (b)) çizilmiştir. Grafikler incelendiğinde, R6G'nin hem KAT hem de DT üzerine adsorpsiyonunun; film difüzyonu, tanecik içi difüzyon ve denge hali olmak üzere 3 aşamadan meydana geldiği göze çarpmaktadır. Film difüzyonu denilen ilk aşamada R6G'nin KAT ve DT yüzeyine adsorpsiyonu meydana gelmektedir. Tanecik içi difüzyon denilen ikinci aşamada KAT ve DT'nin gözenek içlerine doğru adsorpsiyon gerçekleşirken, denge hali denen son aşamada da KAT ve DT yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin doymuşluğa ulaşmasından dolayı önemsizlenecek seviyede R6G giderimi gözlenmektedir. Mekanizma hakkında yorum yapabilmek için bu aşamalardan hangisi ya da hangilerinin adsorpsiyon üzerinde etkili olduğunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla her bir aşama için hız sabiti değerlerine bakılır ve hangi aşamada hız sabiti en küçük değere sahipse o aşamanın etkili olduğu düşünülmektedir. Ancak bu noktada değerlendirilmesi gereken bir başka parametre de C sabitidir. C sabitinin sıfır olması yani doğrunun orijinden geçmesi durumunda, sadece tanecik içi difüzyonun etkili olduğu söylenir. Aksi durumda yani C sabiti sıfırdan farklı bir değerdeyse adsorpsiyon işleminde birden fazla mekanizma etkili olmaktadır (Chang vd., 2011).

R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonunda film difüzyonu veya tanecik içi difüzyon aşamalarından hangisinin daha etkili olduğuna karar verebilmek için modelin uygulanmasıyla hesaplanan hız sabiti (k_{id}) değerleri ilgili korelasyon katsayılarıyla birlikte Tablo 3.3'te verilmiştir. Denge hali olan son aşama çok hızlı gerçekleştiğinden hız sabiti büyük değerlere sahip olur. Bu nedenle bu aşamanın mekanizma üzerinde etkisi ihmal edilmektedir. R6G'nin KAT üzerine adsorpsiyonunda $k_{id,1}$ ve $k_{id,2}$ değerleri sırasıyla 0.4516 ve 0.0303 $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$ olarak ve DT üzerine adsorpsiyonunda yine sırasıyla 0.6353 ve 0.2507 $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Her iki durumda da tanecik içi difüzyon aşamasında elde edilen hız sabiti değerlerinin, film difüzyonu aşamasında hesaplanan hız sabiti değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla R6G'nin hem KAT hem de DT üzerine adsorpsiyon mekanizmasında tanecik içi difüzyonun etkili olduğu düşünülebilir. Ancak C sabiti her iki adsorban için de sıfırdan farklıdır. Bu nedenle R6G'nin hem KAT hem de DT üzerine adsorpsiyonunda film difüzyonu ve tanecik içi difüzyonun birlikte etkili olduğu söylenilebilir (Bensalah vd., 2017).



Şekil 3.4. R6G'nin (a) KAT (b) DT üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeli grafikleri

Tablo 3.2. R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonunda kinetik parametreler

R6G							
Yalancı birinci merteye model				Yalancı ikinci merteye model			
Adsorban	q_e den (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	q_e hes (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e hes (mg g ⁻¹)	R^2
KAT	19.1	0.0267	4.33	0.9061	0.0276	19.3	0.9999
DT	19.9	0.0187	6.79	0.9124	0.0129	20.1	0.9996

Tablo 3.3. R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon model parametreleri

Parçacık içi difüzyon modeli					
R6G					
Adsorban	$k_{id,1}$ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2	$k_{id,2}$ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2	C
KAT	0.4516	0.9569	0.0303	0.9921	12.2
DT	0.6353	0.9502	0.2507	0.9091	11.6

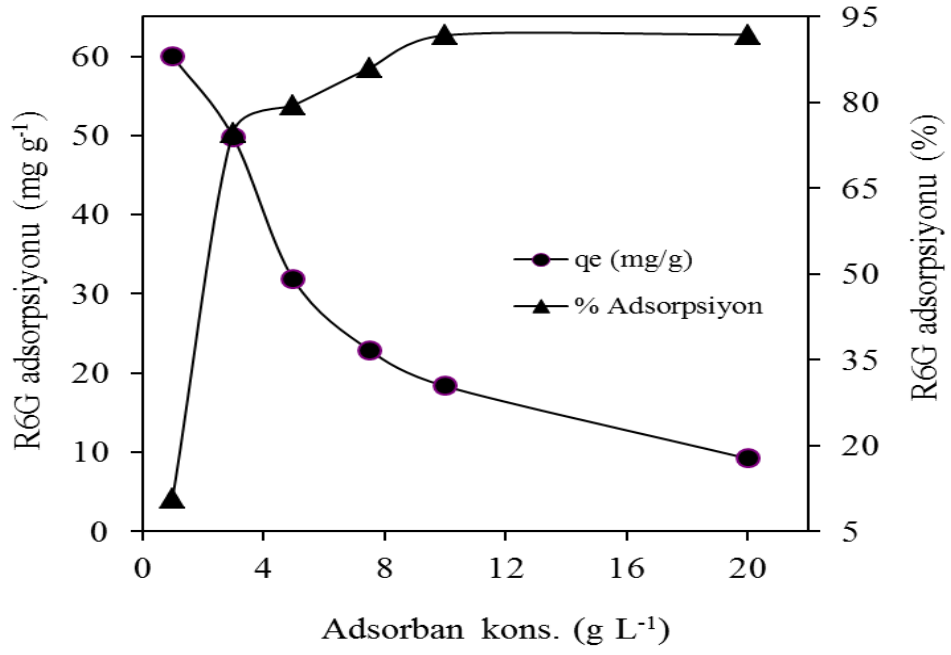
3.4. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi

R6G'nin adsorpsiyonla sulu çözeltilerden giderim verimine adsorban olarak kullanılan KAT ve DT miktarının etkisinin araştırılması amacıyla; 15 mL hacimli kapaklı polietilen santrifüj tüplerine 0.01-0.20 g (1.0-20.0 g L⁻¹) aralığında KAT ve DT tartılıp, üzerlerine 200 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda ve pH değeri 7.0 olan R6G çözeltisinden 10'ar mL ayrı ayrı ilave edilmiştir. Çalkalama işlemi optimum denge süresi olan 180 dakika boyunca yapıldıktan sonra sulu çözeltide adsorplanmadan kalan R6G

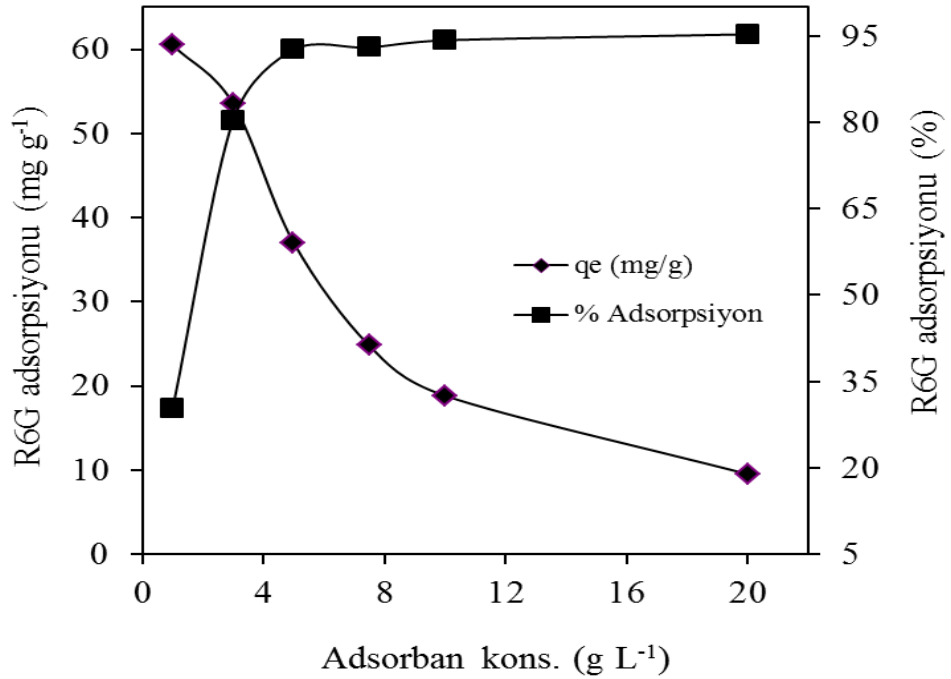
miktarları UV-Vis Spektrofotometre ile analiz edilerek belirlenmiştir. KAT ve DT miktarlarının değişimine bağlı olarak gram adsorban başına adsorplanan R6G miktarları (mg g^{-1}) ve adsorpsiyon yüzdesinin (%) değişimi Şekil 3.5 ve Şekil 3.6’de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; KAT miktarının 1.0 g L^{-1} ’den 20.0 g L^{-1} ’ye artırılmasıyla adsorpsiyon miktarının 60.0 mg g^{-1} ’den 9.18 mg g^{-1} ’a azaldığı, adsorpsiyon yüzdesinin ise %30.0’den %91.9’a arttığı görülmektedir (Şekil 3.5). Benzer şekilde DT miktarının 1.0 g L^{-1} ’den 20.0 g L^{-1} ’ye artırılmasıyla adsorpsiyon miktarının 60.5 mg g^{-1} ’den 9.53 mg g^{-1} ’a azaldığı, adsorpsiyon yüzdesinin ise %30.2’den %95.3’e arttığı görülmektedir (Şekil 3.6). Başlangıç R6G konsantrasyonu sabit tutulup, KAT ve DT miktarlarının artırılması gram adsorban başına adsorplanan R6G miktarının (mg g^{-1}) azalmasına ve adsorpsiyon yüzdesinde artışlara neden olmaktadır.

Başlangıç R6G konsantrasyonu sabit tutulup, KAT ve DT miktarlarının artırılması, adsorban yüzeyinde R6G adsorplanamamış dolayısıyla yeterince doygunluğa ulaşmamış adsorpsiyon yüzeylerinin oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca sulu çözeltide KAT ve DT’nin fazla miktarda bulunması topaklanmaların meydana gelmesine ve toplam yüzey alanında azalmaya neden olur (Tian vd., 2014; Ratnamala vd., 2016). Tüm bu durumlar adsorpsiyon miktarının (mg g^{-1}) azalmasına neden olurken; sabit başlangıç R6G konsantrasyonunda KAT ve DT miktarlarının artırılması aynı zamanda aktif adsorpsiyon yüzeylerinin artmasına neden olacağından adsorpsiyon yüzdesi (%) artmaktadır.



Şekil 3.5. R6G'nin KAT üzerine adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Baş. R6G kons.:200 mg L⁻¹, denge süresi: 180 dakika, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0)

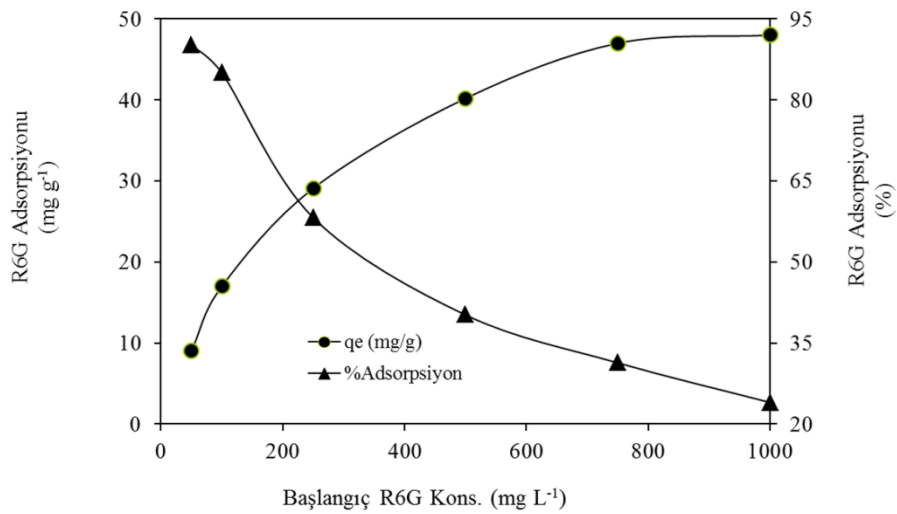


Şekil 3.6. R6G'nin DT üzerine adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Baş. R6G kons.:200 mg L⁻¹, denge süresi: 180 dakika, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0)

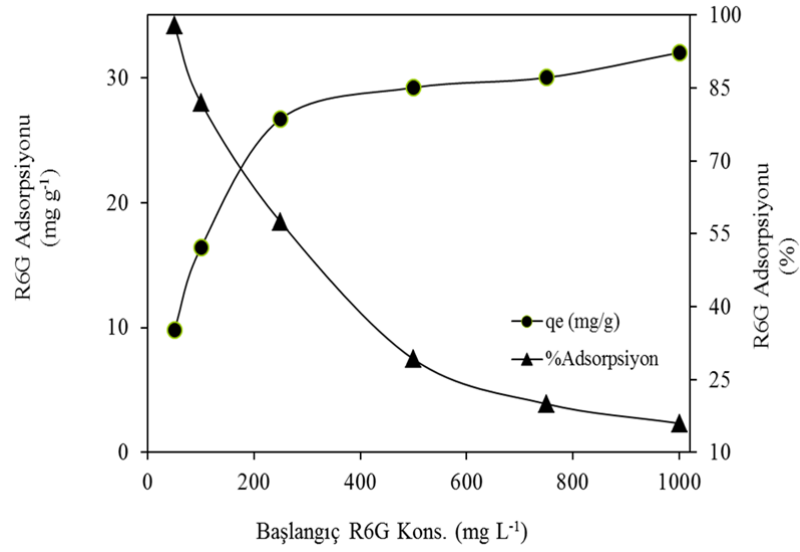
3.5. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi

R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyon verimine, başlangıç R6G konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla başlangıç konsantrasyonları 50-1000 mg L⁻¹ arasında olan, pH değerleri 7.0'a ayarlanmış bir seri R6G çözeltisi, 0.05 g KAT ve DT içeren santrifüj tüplerine ayrı ayrı ilave edilmiş ve elde edilen karışımlar 180 dakika boyunca çalkalanmıştır. Karışım santrifüjlendikten sonra çözeltide adsorplanmadan kalan R6G konsantrasyonları tayin edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları kullanılarak, başlangıç R6G konsantrasyonlarına karşı adsorplanan adsorbat miktarları (q_e) ve adsorpsiyon yüzdeleri (%) arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler çizilmiştir (Şekil 3.7 ve Şekil 3.8)

R6G konsantrasyonunun 50 mg L⁻¹'den 1000 mg L⁻¹'ye artırılmasıyla; sabit KAT miktarında adsorpsiyon miktarının 9.0 mg g⁻¹'den 48.0 mg g⁻¹'e arttığı, adsorpsiyon yüzdesinin %90.2'den %24.0'a azaldığı (Şekil 3.7) ve sabit DT miktarında adsorpsiyon miktarının 9.8 mg g⁻¹'den 32.0 mg g⁻¹'e arttığı, adsorpsiyon yüzdesinin ise %97.9'dan %16.0'a azaldığı (Şekil 3.8) görülmektedir. KAT ve DT miktarları sabit tutularak, R6G konsantrasyonunun artırılması, konsantrasyon gradiyentinin oluşmasına neden olur. Bu da adsorpsiyon için itici bir güç olduğundan, gram adsorban başına adsorplanan R6G miktarı (q_e) artar. Diğer taraftan yüksek R6G konsantrasyonlarında KAT ve DT yüzeyindeki aktif adsorpsiyon yüzeylerinin aşırı doygunluğa erişmesi nedeniyle adsorpsiyon yüzdesi düşmektedir (Darweesh ve Ahmed, 2017; Haroon vd., 2018).



Şekil 3.7. R6G'nin KAT üzerine adsorpsiyonuna başlangıç R6G konsantrasyonunun etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 180 dakika, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0)



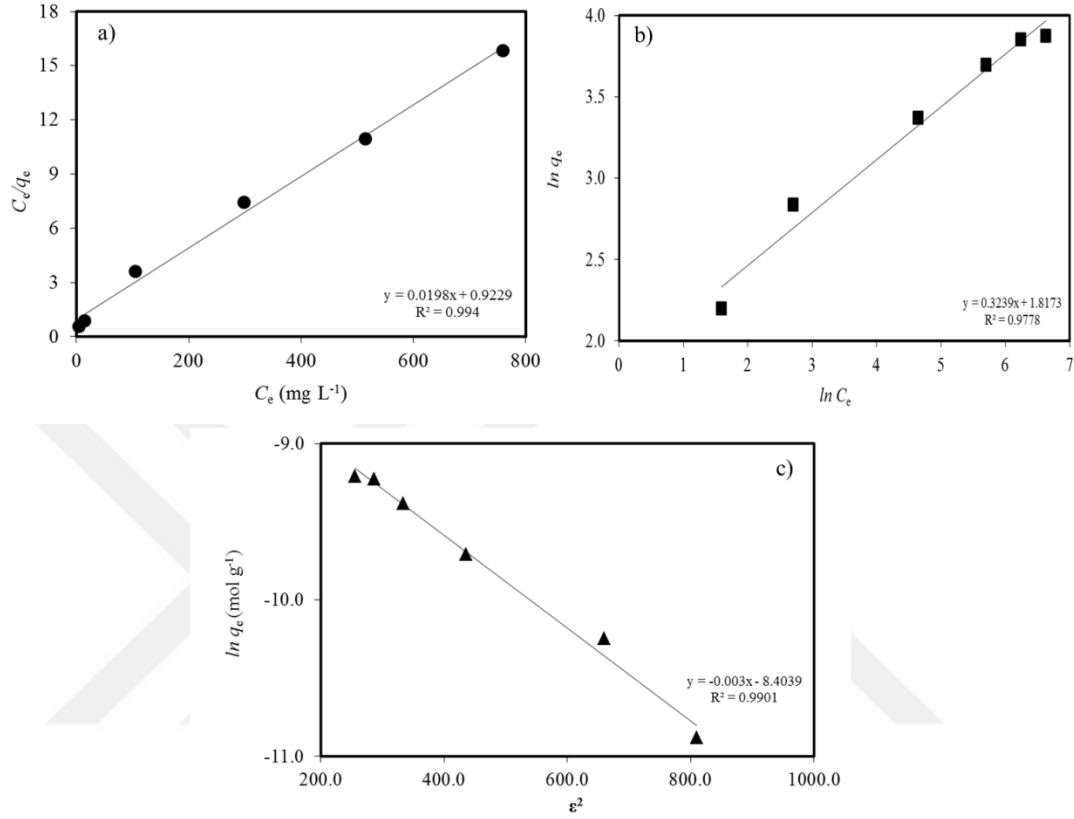
Şekil 3.8. R6G'nin DT üzerine adsorpsiyonuna başlangıç R6G konsantrasyonunun etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 180 dakika, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0)

3.5.1. Adsorpsiyon İzotermeleri

Sulu çözeltilerde bulunan organik ya da inorganik karakterli kirleticilerin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde, adsorpsiyon mekanizmalarının yorumlanması için daha önce bahsi geçen kinetik modellerin yanı sıra çeşitli izoterm modellerinden de faydalanılmaktadır. R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla, başlangıç R6G konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmalardan elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır. Bu modellerin lineer eşitlikleri kullanılarak çizilen grafikler; R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonu için sırasıyla Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da gösterilmiştir.

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri adsorbanların yüzey yapısı ile ilgili bilgi veren önemli izoterm türleri arasında yer almaktadır (Chang vd., 2015). C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafiği (Langmuir izotermi için) ve $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ grafiği (Freundlich izotermi için) çizilerek, her iki izoterm modeline ait sabitler; grafiklerin eğiminden ve ordinat eksenini kestiği noktadan hesaplanmış ve Tablo 3.4'te verilmiştir. Hangi modelin daha uygun olduğuna karar verebilmek için çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon katsayıları karşılaştırılmaktadır. R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonu için hem

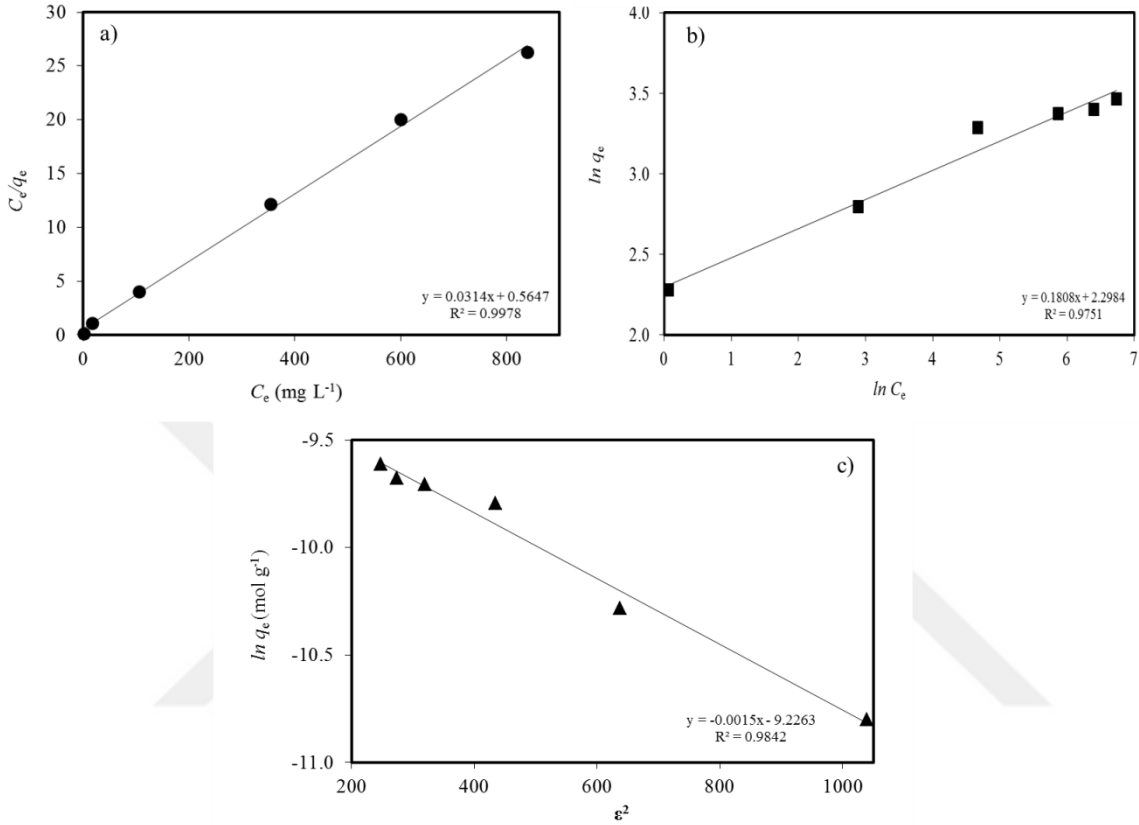
Langmuir hem de Freundlich izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayılarının 0.95'ten büyük olması her iki adsorban türünün yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin hem homojen hem de heterojen dağılım gösterdiğini işaret etmektedir.



Şekil 3.9. R6G'nin KAT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) D-R izoterm modeli

Adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanmasında Langmuir izoterm modelinden yararlanılmaktadır. Bu modelin uygulanmasıyla KAT ve DT'nin maksimum R6G adsorplama kapasitesi sırasıyla 50.5 ve 31.8 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. KAT ve DT'nin maksimum R6G adsorpsiyon kapasitesi, literatürde daha önce R6G uzaklaştırılmasında kullanılan; aktif karbon (Annadurai vd., 2001), palmye kabuğu tozu (Sreelatha ve Padmaja, 2008), badem kabuğu (*Prunus dulcis*) (Senturk vd., 2010), kitosan-g- (N-vinilpirolidon)/montmorillonit kompozit (Vanamudan vd., 2014), kahve telvesi (Shen ve Gondal, 2017), manyetik ceviz kabuğu (Ashrafi vd., 2017), biyolojik çamur (Annadurai vd., 2003), aktif karbon (Jarrah, 2017), *Trichoderma harzianum* miselyal atığı (Sadhasivam vd., 2007), Framboyid vaterit (Saikia ve Das, 2014), grafen oksit (GO)/poliakrilamid (PAM) kompozit hidrojel (Yang vd., 2017), hekzadesil ile modifiye

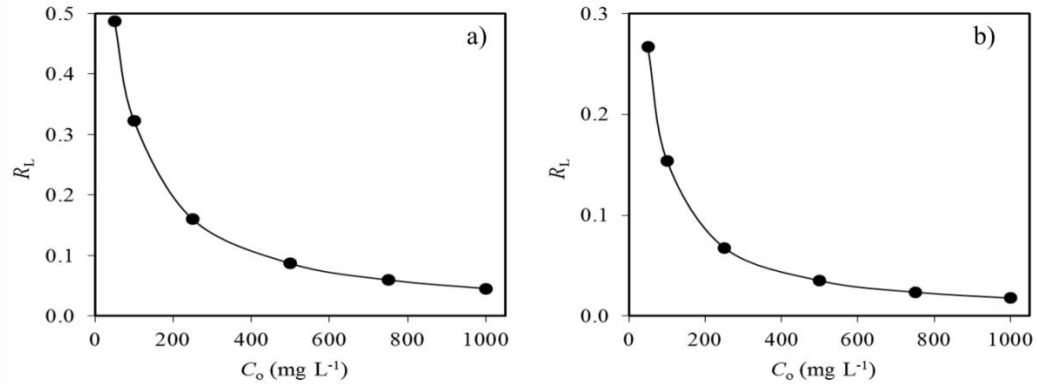
edilmiş manyetik silika nanopartikül (Chang vd., 2011) gibi adsorbanlarla karşılaştırılmıştır (Tablo 3.5). Tablo 3.5'ten de görüldüğü gibi KAT ve DT'nin maksimum R6G adsorpsiyon kapasitesi literatürde verilen pek çok adsorbandan daha iyidir.



Şekil 3.10. R6G'nin DT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) D-R izoterm modeli

Geliştirilen adsorpsiyon sisteminin uygunluğu hakkında fikir vermek için yine Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden faydalanılmaktadır. Bu amaçla adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygun olup olmadığına işaret eden R_L değerleri, Langmuir izoterm sabiti olan b değerleri kullanılarak hesaplanmış ve çizilen R_L-C_0 grafikleri Şekil 3.10 (a) ve (b)'de verilmiştir. Başlangıç R6G konsantrasyonunun 50 mg L⁻¹'den 1000 mg L⁻¹'ye artırılmasıyla KAT ve DT için R_L değerleri sırasıyla 0.49-0.04 ve 0.27-0.02 aralığında değişim göstermiştir (Şekil 3.11 (a) ve (b)). Başlangıç R6G konsantrasyonu artarken, R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ sınırları arasında kalması çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu göstermektedir (Sadhasivam vd., 2009). Ayrıca Freundlich izoterm modelinin uygulanmasıyla elde edilen n değerleri; R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonu için sırasıyla 3.09 ve 5.53 olarak tespit edilmiştir. n

değerlerinin 1-10 aralığında olması R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonun uygunluğu sonucunu desteklemektedir (Khasri ve Ahmad, 2018).



Şekil 3.11. R6G'nin (a) KAT (b) DT üzerine adsorpsiyonu için R_L değerleri değişimi

İn q_e 'ye karşılık ε^2 grafikleri çizilerek, D-R izoterm modeli sabitleri olan β ve q_m değerleri sırasıyla grafiğin eğiminden ve ordinatı kestiği noktadan hesaplanmıştır. Daha sonra β değerinden faydalanılarak, adsorpsiyonun kimyasal ya da fiziksel olup olmadığına karar vermede faydalanılan, ortalama adsorpsiyon enerjisi olan E değerleri hesaplanmıştır. R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonu için E değerleri sırasıyla 12.91 ve 18.26 kJ mol⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyon mekanizmasında kimyasal adsorpsiyonun etkili olduğunu göstermektedir (Bulgariu vd., 2007; Calagui vd., 2014).

Tablo 3.4. R6G'nin adsorpsiyon izoterm parametreleri

	R6G	
	KAT	DT
Langmuir izoterm modeli		
$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	50.5	31.8
$b (\text{L mg}^{-1})$	0.021	0.055
R^2	0.9940	0.9978
Freundlich izoterm modeli		
$K_f(\text{mg g}^{-1})$	6.15	9.96
n	3.09	5.53
R^2	0.9778	0.9751
D-R izoterm modeli		
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	10.36	6.87
$\beta (\text{kJ}^2 \text{mol}^{-2})$	0.003	0.0015
$E (\text{kJ mol}^{-1})$	12.91	18.26
R^2	0.9901	0.9842

Tablo 3.5. Literatürdeki mevcut adsorbanların R6G adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

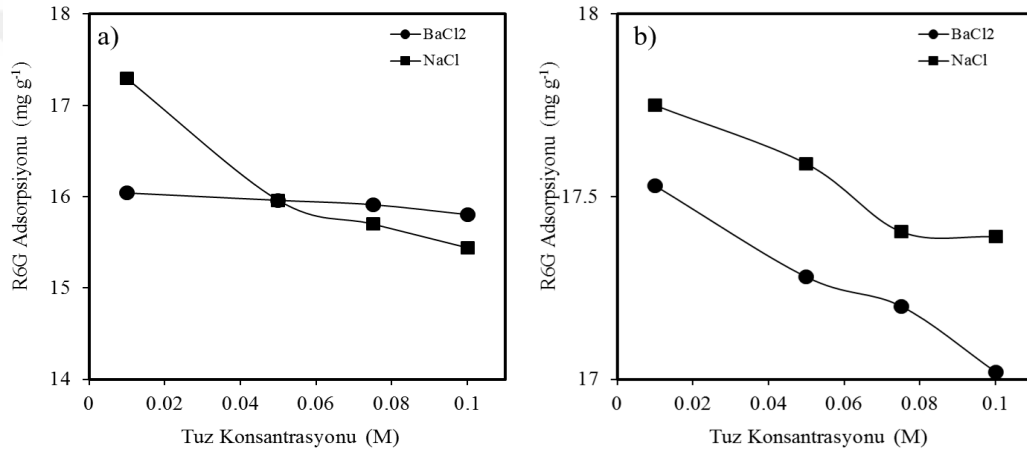
Adsorban	Ads. kapasitesi (mg g ⁻¹)	Referans
Aktif karbon	44.7	Annadurai vd., 2001
Palmiye kabuğu tozu	19.65	Sreelatha ve Padmaja, 2008
Badem kabuğu (<i>Prunus dulcis</i>)	32.6	Senturk vd., 2010
Kitosan-g- (N-vinilpirolidon) / montmorillonit kompozit	36.6	Vanamudan vd., 2014
Kahve telvesi	17.37	Shen ve Gondal, 2017
Manyetik ceviz kabuğu	78.53	Ashrafi vd., 2017
Biyolojik çamur	16.3	Annadurai vd., 2003
Aktif karbon (Akaryakıt kalıntılarından hazırlanmış)	64.3	Jarrah, 2017
<i>Trichoderma harzianum</i> miselyal atığı	3.4	Sadhasivam vd., 2007
Framboyid vaterit	31.45	Saikia ve Das , 2014
Grafen oksit (GO)/poliakrilamid (PAM) kompozit hidrojel	288	Yang vd., 2017
Hekzadesil ile modifiye edilmiş manyetik silika nanopartikül	35.6	Chang vd., 2011
Karaağaç talaşı	50.5	Bu çalışma
Dut talaşı	31.8	Bu çalışma

3.6. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Tuz Etkisi

Sulu çözeltilerde organik ya da inorganik kirleticilerle birlikte bulunabilecek tuzlar giderim verimini artırarak veya azaltarak adsorpsiyon işlemini etkilemektedir. R6G'nin KAT ve DT üzerinde adsorpsiyonla giderim verimine endüstriyel atık sularda boyarmaddelerle birlikte bulunabilecek tuzların etkisini değerlendirmek amacıyla model olarak NaCl ve BaCl₂ tuzları seçilmiştir. Bu amaçla; 0.05 g KAT ve DT içeren 100 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki pH değeri 7.0'a ayarlanmış R6G çözeltileriyle 0.01-0.1 M konsantrasyon aralığındaki NaCl ve BaCl₂ çözeltileri, 180 dakika boyunca ayrı ayrı muamele edilmiştir. Çözeltide adsorplanmadan kalan R6G konsantrasyonu belirlendikten sonra elde edilen verilerle, NaCl ve BaCl₂ konsantrasyonuna karşı gram KAT ve DT başına adsorplanan R6G miktarı (q_e) grafiği çizilmiştir (Şekil 3.12 (a) ve (b)).

NaCl konsantrasyonunun 0.01 M'dan 0.1 M'a artırılmasıyla; KAT ve DT üzerine R6G adsorpsiyon veriminin sırasıyla 17.3 mg g⁻¹'den 15.4 mg g⁻¹'a ve 17.7 mg g⁻¹'den 17.4 mg g⁻¹'a azaldığı gözlenmiştir. Yine BaCl₂ konsantrasyonunun 0.01 M'dan 0.1 M'a artırılmasıyla; KAT ve DT üzerine R6G adsorpsiyon veriminin sırasıyla 16.0 mg g⁻¹'den

15.8 mg g⁻¹'a ve 17.5 mg g⁻¹'dan 17.0 mg g⁻¹'a azaldığı tespit edilmiştir. Her iki tuzun kullanılması durumunda, tuz konsantrasyonu arttıkça az da olsa adsorpsiyon miktarının düştüğü görülmektedir. Tuz konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak R6G giderim veriminde meydana gelen bu düşüşün sebebi; sulu çözeltide katyonik halde bulunan R6G moleküllerinin adsorpsiyonunda, Na⁺ ve Ba²⁺ tuz katyonlarının KAT ve DT yüzeyindeki aktif adsorpsiyon yüzeylerine tutunmak için R6G molekülleri ile yarışma halinde olmaları ve ayrıca sulu çözeltide adsorbatın dışında iyonların bulunması, KAT ve DT üzerindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri ile R6G molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimi kısmen engellemesi nedenleriyle olabileceği düşünülmektedir (Shen ve Gondal, 2017).



Şekil 3.12. R6G'nin (a) KAT (b) DT üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, başlangıç R6G kons.: 100 mg L⁻¹, dengesi: 180 dakika, başlangıç sulu çözelti pH'ı: 7.0)

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Son yıllarda hızla artan dünya nüfusunun ihtiyaç ve beklentilerini karşılamak üzere gelişen teknolojik gelişmeler ve endüstriyel faaliyetler hem canlı sağlığını hem de yaşanılan çevreyi tehdit eden bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Su kirliliği ise çevre sorunlarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Günümüzde en çok tekstil olmak üzere pek çok sektörde boyarmadde kullanılmaktadır. Dolayısıyla suların boyarmaddeler tarafından kirlenmesi kaçınılmazdır. Göl, deniz ve nehir sularına bulaşan boyarmaddeler en başta suda yaşayan canlılara zarar vermektedir. İnsanlarda ise pek çok sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle, hem canlı sağlığını hem de çevreyi korumak için özellikle endüstriyel atık sulardaki boyarmaddeler alıcı ortama verilmeden önce sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Boyarmaddeler, güçlükle parçalanmış karmaşık organik yapılar içerdiğinden endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılmaları zor ve zaman alıcıdır. Atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir. Uygun bir adsorban kullanımıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon tekniği, etkili ve ekonomik uzaklaştırma yöntemlerinden biri olarak görüldüğünden, yaygın olarak uygulanmaktadır. Adsorpsiyon işleminde, ekonomik değeri bulunmayan orman endüstri ve tarımsal atıkların kullanılmasıyla çeşitli boyarmaddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılma potansiyellerinin incelendiği çalışmalar son yıllarda pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir.

Bu tez kapsamında, tekstil atık sularında yaygın olarak bulunan toksik boyarmaddelerden R6G'nin sulardan ve atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak doğal karaağaç (KAT) ve dut (DT) talaşının kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada öncelikle adsorbanlar Boehm titrasyonu, nem miktarı ve pH_{pzc} analizleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra R6G'nin giderim verimi üzerine başlangıç sulu çözelti pH' 1, denge süresi, KAT ve DT miktarı ve başlangıç R6G konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin etkileri incelenmiş ve ayrıca endüstriyel atık sularda boyarmaddeler ile birlikte bulunabilecek NaCl ve $BaCl_2$ gibi bazı tuzların R6G'nin giderim verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması, deneysel çalışmalarla elde edilen verilere çeşitli kinetik (yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik

model ile parçacık içi difüzyon modeli) ve izoterm modeller (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich) uygulanarak yorumlanmaya çalışılmıştır.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonunda optimum sulu çözelti pH'ı 7.0 ve optimum denge süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir.
- R6G'nin hem KAT hem DT üzerine adsorpsiyonunun ikinci mertebeden kinetik model ile uyum içerisinde olduğu ve adsorpsiyon mekanizmasında hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyonun etkili olduğu tespit edilmiştir.
- Başlangıç R6G konsantrasyonunun artırılmasıyla, gram KAT ve DT başına adsorplanan R6G miktarının arttığı ve adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı görülmüştür.
- KAT ve DT konsantrasyonunun artması, gram adsorban başına adsorplanan R6G miktarının azalmasına ve adsorpsiyon yüzdesinin artmasına neden olmuştur.
- R6G'nin KAT ve DT üzerine adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modeliyle uyum sağladığı görülmüştür. Bu sonuç, KAT ve DT yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin hem homojen hem de heterojen dağılıma sahip olduğunu göstermiştir.
- KAT ve DT'nin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin literatürde yer alan pek çok pahalı ve hazırlanışı zor adsorbandan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Artan başlangıç R6G konsantrasyonuna karşın azalan R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ sınırları arasında olması her iki adsorpsiyon prosesinin de mevcut şartlarda uygun olduğunu göstermiş olup, Freundlich izoterm modelinden elde edilen n değerlerinin tamamının 1-10 aralığında olması bu sonucu desteklemiştir.
- İyonik şiddetin varlığı R6G adsorpsiyon veriminde az da olsa azalmaya neden olmuştur.

Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde doğal karaağaç ve dut talaşının Rhodamine 6G'nin sulardan ve atık sulardan gideriminde ucuz ve etkili adsorbanlar olarak kullanılabileceği görülmektedir. Karaağaç ve dut talaşı ilk defa bu tez çalışmasında R6G boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Böylece yapılan özgün çalışma ile atıl durumda olup hiçbir ekonomik değeri olmayan, hatta çoğunlukla depolama sorunu oluşturan odun talaşları adsorban olarak değerlendirilmiş olup, kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla yüksek maliyetle hazırlanan ve hazırlanışları sırasında sayısız kimyasal madde kullanımı gerektiren diğer pek çok adsorbana yeni

alternatifler sunulmaya çalışılmıştır. Sonraki çalışmalarda karaağaç ve dut talaşının diğer boyarmaddeleri ve ayrıca inorganik karakterli kirleticilerin gideriminde kullanılma potansiyelleri araştırılabilir.



5. KAYNAKLAR

- Abid, M.F., Zablouk, M.A. ve Abid-Alameer, A.M., 2012. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration, Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, 9(17).
- Aftab, T., Bashir, F., Khan, B., Iqbal, J. ve Khan, R.A., 2017. Equilibrium and kinetics of color adsorption on agriculture by-products/wastes (Sugarcane bagasse, corncob, sawdust), Desalination and Water Treatment, 65, 109-116.
- Ak, N., 2019. Ova Karaağacının (Ulmus Minor Miller Subsp. Minor) Tohum Özellikleri, Farklı Yetiştirme Ortamlarının Çimlenme ve Fidecik Gelişimi Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon.
- Akhouairi, S., Ouachtak, H., Addi, A.A., Jada, A. ve Douch, J., 2019. Natural Sawdust as Adsorbent for the Eriochrome Black T Dye Removal from Aqueous Solution, Water, Air, & Soil Pollution, 230, 181.
- Alioğlu, E., 2013. Katyonik Boyarmaddelerin Aktif Kömür Üzerinde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Annadurai, G., Juang, R.S. ve Lee, D.J., 2001. Adsorption of Rhodamine 6G from Aqueous Solutions on Activated Carbon, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 36, 715-725.
- Annadurai, G., Juang, R.S., Yen, P.S. ve Lee, D.J., 2003. Use of thermally treated waste biological sludge as dye absorbent, Advances in Environmental Research, 7, 739-744.
- Anşin, R. ve Özkan, Z.C., 1993. Tohumlu Bitkiler, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, 19, 255-260.
- Ashrafi, M., Chamjangali, M.A., Bagherian, G. ve Goudarzi, N., 2017. Application of linear and non-linear methods for modeling removal efficiency of textile dyes from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄ impregnated onto walnut shell, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 171, 268-279.
- Attademo, L., Bernardini, F., Garinella, R. ve Compton, M.T., 2017. Environmental pollution and risk of psychotic disorders: A review of the science to date, Schizophrenia Research, 181, 55-59.

- Ay, N. ve Şahin, H., 2002. Karaağaç Odunun Bazı Fiziksel ve Mekanik Özellikleri, Çevre ve Orman Bakanlığı, Güneydoğu Anadolu Ormancılık Araştırma Enstitüsü, 4,103-118.
- Azizullah, A., Muhammad, N.K., Peter, R. ve Donat-Peter, H., 2011. Water pollution in Pakistan and its impact on public health - A review, Environment International, 37, 479–497.
- Azzaz, A.A., Jellali, S., Akrou, H., Assadi, A.A. ve Bousselmi, L., 2017. Optimization of a cationic dye removal by a chemically modified agriculture by-product using response surface methodology: biomasses characterization and adsorption properties, Environmental Science and Pollution Research, 24(11), 9831-9846.
- Bensalah, H., Bekheet, M.F., Younssi, S.A., Ouammou, M. ve Gurlo, A., 2017. Removal of cationic and anionic textile dyes with Moroccan natural phosphate, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 2189–2199.
- Boehm, H.P., 1966a. Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis, 16, 179–274.
- Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W. ve Sappok, R., 1966b. Identification of Functional Groups in Surface Oxides of Soot and Other Carbons, Chemie International Edition, 3, 669–675.
- Bulgariu, L., Cojocaru, C., Robu, B. ve Macoveanu, M., 2007. Equilibrium isotherms studies for sorption of lead ions from aqueous solutions using romanian peat sorbent, Environmental Engineering and Management Journal, 6, 425–430.
- Calagui, M.J.C., Senoro, D.B., Kan, C.C., Salvacion, J.W.L., Futralan, C.M. ve Wan, M.W., 2014. Adsorption of indium(III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads, Journal of Hazardous Materials, 277, 120–126.
- Can, M., 2015. Equilibrium, kinetics ve process design of acid yellow 132 adsorption onto red pine sawdust, Water Science and Technology, 71(12), 1901-1911.
- Chang, S., Lu, C. ve Lin, K.-Y.A., 2015. Comparisons of kinetics, thermodynamics and regeneration of tetramethylammonium hydroxide adsorption in aqueous solution with graphene oxide, zeolite and activated carbon, Applied Surface Science, 326, 187–194.
- Chang, Y.-P., Ren, C.-L., Yang, Q., Zhang, Z.-Y., Dong, L.-J., Chen, X.-G. ve Xue, D.-S., 2011. Preparation and characterization of hexadecyl functionalized magnetic silica nanoparticles and its application in Rhodamine 6G removal, Applied Surface Science, 257, 8610–8616.
- Chen, C.H., Lung, W.S., Li, S.W. ve Lin, C.F., 2012. Technical challenges with BOD/DO modeling of rivers in Taiwan, Journal of Hydro-environment Research, 6, 3–8.

- Çalışkan, M., 2018. Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon ve Denge Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Darweesh, T.M. ve Ahmed, M.J., 2017. Batch and fixed bed adsorption of levofloxacin on granular activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stones by KOH chemical activation, Environmental Toxicology and Pharmacology, 50, 159–166.
- Dash, S., Chaudhuri, H., Gupta, R. ve Nair, U.G., 2018. Adsorption study of modified coal fly ash with sulfonic acid as a potential adsorbent for the removal of toxic reactive dyes from aqueous solution: Kinetics and thermodynamics, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6, 5897–5905.
- Datta, R.K., 2002. Mulberry cultivation and utilization in India, Mulberry for animal production, FAO Animal Production and Health Paper, 147, 45-62.
- Davidheiser, L.Y., 2013, The adsorption of ammonia by silica gel, Nabu Press, 120p.
- Davis, P.H., 1982, Ulmaceae, Flora of Turkey and the East Aegean Islands, 7, 645-647.
- De Candolle, A., 1967. Origin of Cultivated Plants New York and London p149- 153.
- Deniz, F. ve Kepekci, R.A., 2017. Biosorption of Food Green 3 by a novel green generation composite biosorbent from aqueous environment, International Journal of Phytoremediation, 19(6), 579-586.
- Dos Santos, J.M., Felsner, M.L., Almeida, C.A.P. ve Justi, K.C., 2016. Removal of Reactive Orange 107 Dye from Aqueous Solution by Activated Carbon from *Pinus elliottii* Sawdust: a Response Surface Methodology Study, Water, Air and Soil Pollution, 227(9), 300.
- Dubinin, M.M. ve Radushkevich, L.V., 1947. Equation of the characteristics curve of activated charcoal, Chemisches Zentralblatt, 1, 875.
- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A. ve Senturk, H.B., 2011a. Kinetics and Isotherm Analysis of Basic Dyes Adsorption onto Almond Shell (*Prunus dulcis*) as a Low Cost Adsorbent, Journal of Chemical Engineering Data, 56, 2136-2147.
- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Imamoglu, M. ve Senturk, H.B., 2011b. Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium, Analytica Chimica Acta, 688, 75–83.
- Erdoğan, S.İ., 2010. Tekstil Atık Suyundaki Boyarmaddelerin Lignin ile Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Denizli.
- Erdoğan, Ü. ve Pırlak, L., 2005. Ülkemizde dut (*Morus spp.*) üretimi ve değerlendirilmesi, Alatarım, 4(2),38-43.

- Erkan, M., 2013. Erzincan ve Ordu Bentonitleri Yüzeyine Katyonik Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Erzincan.
- Esmaili, H. ve Foroutan, R., 2019. Adsorptive Behavior of Methylene Blue onto Sawdust of Sour Lemon, Date Palm, and Eucalyptus as Agricultural Wastes, Journal of Dispersion Science and Technology, 40 (7), 990–999.
- Fakı, A., 2007. Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Foo, K.Y. ve Hameed, B.H., 2012. Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue, Fuel Processing Technology, 99, 103–109.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, 385-470.
- Gisi, S.D., Lofrano, G., Grassi, M. ve Notarnicola, M., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review, Sustainable Materials and Technologies, 9, 10–40.
- Gupta, V., Agarwal, A., Singh, M.K. ve Singh, N.B., 2016. Removal of torque blue dye from aqueous solution by Kail Sawdust, Asian Journal of Water, Environment and Pollution, 13(4), 59-67.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., 1994, Su Kirliliği, Aydoğdu Ofset, Ankara, 113p.
- Gündoğdu, A., 2010., Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. ve Vermeulen, T., 1966. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5,212–223.
- Han, R., Zhang, Y. ve Xie, Y., 2020. Application of Mn₃O₄ nanowires in the dye waste water treatment at room temperature, Separation and Purification Technology, 234, 116119.
- Haroon, M., Wang, L., Yu, H., Ullah, R.S., Abdin, Z.-ul, Khan, R.U., Chen, Q. ve Liu, J., 2018. Synthesis of carboxymethyl starch-g polyvinylpyrrolidones and their properties for the adsorption of Rhodamine 6G and ammonia, Carbohydrate Polymers, 186, 150–158.
- Ho, Y.S. ve McKay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, Process Biochemistry, 34, 451-465.

- Ibrahim, M., Labaki, M., Giraudon, J.-M. ve Lamonier, J.-F., 2020. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review, Journal of Hazardous Materials, 383, 1211392.
- Jarrah, N., 2017. Competitive adsorption isotherms of rhodium 6G and methylene blue on activated carbon prepared from residual fuel oil, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 4319–4326.
- Kang, S.F. ve Chang, H.M., 1997. Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent, Water Science and Technology, 36(12), 215-222.
- Karaoğlu, H.M., 2007. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Kataria, N. ve Garg, V.K., 2019. Application of EDTA modified Fe₃O₄/sawdust carbon nanocomposites to ameliorate methylene blue and brilliant green dye laden water, Environmental Research, 172, 43–54.
- Kaya, M., 2018. Evaluation of a novel woody waste obtained from tea tree sawdust as an adsorbent for dye removal, Wood Science and Technology, 52, 245–260.
- Khasri, A. ve Ahmad, M.A., 2018. Adsorption of basic and reactive dyes from aqueous solution onto *Intsia bijuga* sawdust-based activated carbon: batch and column study, Environmental Science and Pollution Research, 25, 31508–31519.
- Kocabaş, B.B., 2015. Yumurta Kabuğu-Kitosan Modifiye Ürünü Kullanılarak Atık Sulardan Brilliant Blue R Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Yöntemi ile Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çorum.
- Kocabıyık, B., 2013. Atık Biyomateryallerden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Eğitimi Anabilim Dalı, İstanbul.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1.
- Kovo, A. ve Alaya, S., 2014, Synthesis of Zeolite a for Adsorption Studies of Methylene Blue, Lap Lambert Academic Publishing, 124p.
- Köylü, E., 2015. Organik Kökenli Atıklar ile Boyarmadde Adsorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.

- Krüssmann, G., 1986, Manual of Cultivated broad-leaved trees and shrubs III, London.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substance, Kung Sven. Vetén. Hand., 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361–1403.
- Li, R., Liu, L. ve Yang, F., 2013. Preparation of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite and its application in adsorption of aqueous Hg(II), Chemical Engineering Journal, 229, 460–468.
- Liu, D., Sun, D. ve Li, Y., 2010. Removal of Cu(II) and Cd(II) From Aqueous Solutions by Polyaniline on Sawdust, Separation Science and Technology, 46:2, 321-329.
- Mahboob, S., Al-Ghanim, K.A., Al-Misned, F., Shahid, T., Sultana, S., Sultan, T., Hussain, B. ve Ahmed, Z., 2019. Impact of Water Pollution on Trophic Transfer of Fatty Acids in Fish, Microalgae, and Zoobenthos in the Food Web of a Freshwater Ecosystem, Biomolecules, 9, 231.
- Masel, R.I., 1996, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Wiley-Interscience.
- Morão, L.G., Dilarri, G. ve Corso, C.R., 2017. An approach to textile dye removal using sawdust from *Aspidosperma polyneuron*, International Journal of Environmental Studies, 74 (1), 75–85.
- Morshedi, D., Mohammadi, Z., Akbar Boojari, M.M. ve Aliakbari, F., 2013. Using protein nanofibrils to remove azo dyes from aqueous solution by the coagulation process, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 112, 245-254.
- Muntean, S.G., Nistor, M.A., Ianoş, R., Păcurariu, C., Căpraru, A. ve Surdu, V.-A., 2019. Combustion synthesis of Fe₃O₄/Ag/C nanocomposite and application for dyes removal from multicomponent systems, Applied Surface Science, 481, 825–837.
- Noh, J.S. ve Schwarz, J.A., 1989. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration, Journal of Colloid Interface Science, 130, 157–64.
- Noreen, U., Ahmed, Z., Khalid, A., Serafino, A.D., Habiba, U., Ali, F. ve Hussain, M., 2019. Water pollution and occupational health hazards caused by the marble industries in district Mardan, Pakistan, Environmental Technology & Innovation, 16, 100470.
- Ozdes, D., Duran, C., Senturk, H.B., Avan, H. ve Bicer, B., 2014. Kinetics, Thermodynamics and Equilibrium Evaluation of Adsorptive Removal of Methylene Blue onto Natural Illitic Clay Mineral, Desalination and Water Treatment, 52, 208–218.

- Ozdes, D., Gundogdu, A., Duran, C. ve Senturk, H.B., 2010. Evaluation of Adsorption Characteristics of Malachite Green onto Almond Shell (*Prunus dulcis*), Separation Science and Technology, 45 (14), 2076-2085.
- Özgen, M., 2010, Karadut Yetiştiriciliği, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Yayın Dairesi Başkanlığı Çiftçi Eğitim Serisi 85, Ankara.
- Petriciolet, A.B. ve Castillo, D.I.M., 2017, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Springer, 256p.
- Popescu, I. ve Suflet, D.M., 2016. Poly(N-vinyl caprolactam-co-maleic acid) microparticles for cationic dye removal, Polymer Bulletin, 73, 1283–1301.
- Rao, W., Liu, H., Lv, G., Wang, D. ve Liao, L., 2018. Effective Degradation of Rh 6G Using Montmorillonite-Supported Nano Zero-Valent Iron under Microwave Treatment, Materials, 11, 2212.
- Ratnamala, G.M., Deshannavar, U.B., Munyal, S., Tashildar, K., Patil, S. ve Shinde, A., 2016. Adsorption of Reactive Blue Dye from Aqueous Solutions Using Sawdust as Adsorbent: Optimization, Kinetic, and Equilibrium Studies, Arabian Journal for Science and Engineering, 41, 333–344.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, Bioresource Technology, 77, 247-255.
- Rozzi, A., Antonelli, M. ve Arcari, M., 1999. Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse, Water Science and Technology, 40(4-5), 409-416.
- Sadhasivam, S., Savitha, S. ve Swaminathan, K., 2007. Exploitation of *Trichoderma harzianum* mycelial waste for the removal of rhodamine 6G from aqueous solution, Journal of Environmental Management, 85, 155–161.
- Sadhasivam, S., Savitha, S., Swaminathan, K. ve Lin, F.-H., 2009. Metabolically inactive *Trichoderma harzianum* mediated adsorption of synthetic dyes: Equilibrium and kinetic studies, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 40, 394–402.
- Saikia, J. ve Das, G., 2014. Framboidal vaterite for selective adsorption of anionic dyes, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 1165–1173.
- Salazar-Rabago, J.J., Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Perez, R. ve Cerino-Cordova, F.J., 2017. Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions, Sustainable Environment Research, 27, 32-40.
- Senturk, H.B., Ozdes, D. ve Duran, C., 2010. Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond Shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent, Desalination, 252, 81–87.

- Seow, T.W. ve Lim, C.K., 2016. Removal of dye by adsorption: A review, International Journal of Applied Engineering Research, 11(4), 2675-2679.
- Sewekow, U., 1993. Treatment of Reactive Dye Effluents with Hydrogen Peroxide/Iron(II) Sulphate, Melliand Textilberichte, 74, 153-156.
- Shakoor, S. ve Nasar, A., 2018. Adsorptive decontamination of synthetic wastewater containing crystal violet dye by employing *Terminalia arjuna* sawdust waste, Groundwater for Sustainable Development 7, 30–38.
- Sharma, S.K., 2015, Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications, Wiley-Scrivener.
- Shen, K. ve Gondal, M.A., 2017. Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground, Journal of Saudi Chemical Society, 21, 120–127.
- Singh, J., Mishra, N.S., Uma, Banerjee, S. ve Sharma, Y.C., 2011. Comparative studies of physical characteristics of raw and modified sawdust for their use as adsorbents for removal of acid dye, BioResources, 6(3), 2732–2743.
- Slokar, Y.M. ve Marechal, A.M.L., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments, 37(4), 335-356.
- Somsesta, N., Sricharoenchaikul, V. ve Aht-Ong, D., 2020. Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies, Materials Chemistry and Physics, 240, 122221.
- Sreelatha, G. ve Padmaja, P., 2008. Study of Removal of Cationic Dyes using Palm Shell Powder as Adsorbent, Journal of Environmental Protection Science, 2, 63–71.
- Sümer, S., 1983. Karaağaç Ölümü Hastalığının Türkiye Karaağaçlarının Yayılış Yörelerindeki Durumu, İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, 33,141-151.
- Sümerli, S., 2018. Batman Merkez İlçede Yetiştirilen Farklı Dut Türlerinin (M. Alba, M. Nigra ve M. Rubra) Fenolojik, Pomolojik ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Van.
- Şenol, H., 2015. Boyarmadde ve Ağır Metallerin Bentonit ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.
- Tian, D., Zhang, X., Lu, C., Yuan, G., Zhang, W. ve Zhou, Z., 2014. Solvent-free synthesis of carboxylate-functionalized cellulose from waste cotton fabrics for the removal of cationic dyes from aqueous solutions, Cellulose, 21, 473–484.

- Tian, H., Peng, J., Lv, T., Sun, C. ve He, H., 2018. Preparation and performance study of MgFe_2O_4 /metal–organic framework composite for rapid removal of organic dyes from water, Journal of Solid State Chemistry, 257, 40–48.
- Tien, C., 2018, Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications, Elsevier.
- Uçar, B., 2009. Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Uzunoglu, D., 2014. Levrek Balığı (*Dicentrarchus Labrax*) Pulu ve Ticari Hidroksiapatit ile Acid Blue 121 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.
- Vanamudan, A., Bandwala, K. ve Pamidimukkala, P., 2014. Adsorption property of Rhodamine 6G onto chitosan-g-(N-vinylpyrrolidone)/montmorillonite composite, International Journal of Biological Macromolecules, 69, 506–513.
- Vázquez, G., González, J.A., Freire, S., López-Lorenzo, M. ve Antorrena, G., 2002. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated Pinus pinaster bark: kinetics and isotherms, Bioresource Technology, 82, 247–251.
- Wang, H., Yuan, X., Wu, Z., Leng, L. ve Zeng, G., 2014. Removal of Basic Dye from Aqueous Solution using Cinnamomum camphora Sawdust: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics, and Mass-Transfer Processes, Separation Science and Technology (Philadelphia), 49(17), 2689-2699.
- Weber Jr, W.J. ve Morriss, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, 89, 31–60.
- Xiao, X., Sun, Y., Sun, W., Wu, H. ve Liu, C., 2017. Advanced treatment of actual textile dye wastewater by Fenton-flocculation process, Canadian Journal of Chemical Engineering, 95(7), 1245-1252.
- Yang, M., Liu, X., Qi, Y., Sun, W. ve Men, Y., 2017. Preparation of κ -carrageenan/graphene oxide gel beads and their efficient adsorption for methylene blue, Journal of Colloid and Interface Science, 506, 669-677.
- Yang, R.T., 2003, Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience, 424p.
- Yang, R.T., 2007, Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience.
- Yang, Y., Song, S. ve Zhao, Z., 2017. Graphene oxide (GO)/polyacrylamide (PAM) composite hydrogels as efficient cationic dye adsorbents, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 513, 315–324.
- Yıldırım, E., 2003. Tekstil Atık Sularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Yıldırım, Z., Öncül, N. ve Yıldırım, M., 2016. Kitosan ve Antimikrobiyal Özellikleri, Nigde University Journal of Engineering Sciences, 5 (1), 19-36.
- Zbair, M., Anfar, Z., Khallok, H., Ahsaine, H.A., Ezahri, M. ve Elalem, N., 2018. Adsorption kinetics and surface modeling of aqueous methylene blue onto activated carbonaceous wood sawdust, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 26 (7), 433–442.



ÖZGEÇMİŞ

Trabzon'da Ortahisar'da 15/05/1981 yılında doğdu. İlkokulu Çağlayan'da, orta ve lise öğrenimini Trabzon Kanuni Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2010 yılında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimini tamamlayarak mezun oldu. Askeri hizmetini tamamladıktan sonra 2011 yılında mensup olduğu özel bir şirket bünyesinde İstanbul'da Üsküdar, Beyoğlu ve Kağıthane İlçe Belediyelerinde katı atık yönetimi hizmeti verdi. 2017 yılından beri Gümüşhane İli Koza Altın Madeni Mastra İşletmesi Çevre Bölümünde çevre mühendisi olarak görevine devam etmektedir. 2017 yılı Güz döneminde Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalında halen devam ettiği yüksek lisans eğitimine başladı.