



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SENTETİK İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER
KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN
BAZI BOYAR MADDELER VE Cr (VI)
GİDERİMİ**

Deniz ÜMMETOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Deniz ÜMMETOĞLU tarafından hazırlanan “**Sentetik iyon değıştirici reçineler kullanılarak sulu çözeltilerden bazı boyar maddeler ve Cr (VI) giderimi**” adlı tez çalışması 22/10/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Danışman

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Üye

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 211016001 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Deniz ÜMMETOĞLU

22/10/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SENTETİK İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN BAZI BOYAR MADDELER VE Cr (VI) GİDERİMİ

Deniz ÜMMETOĞLU

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2021, 102 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Bu araştırmada, kuvvetli anyonik Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 iyon değiştirici reçineleri kullanılarak Brilliant Blue FCF ve Amaranth boya ve Cr (VI) giderimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reçineler, boyaların ve Cr (VI)'nın sulu çözeltilerden gideriminde ideal bir tutucudur. Brilliant Blue FCF, Amaranth ve Cr (VI) giderimi için temas süresi, başlangıç derişimi, pH ve iyon değiştirici reçine miktarı gibi belirli parametrelerin denge çalışmaları üzerine etkisi incelenmiştir. Her iki reçine ile Brilliant Blue FCF ve Amaranth boyalarının giderimi için optimum pH 2-4 aralığında ve reçine miktarları 0.05 g olarak bulunmuştur. Lewatit MP 600 reçinesi ile Brilliant Blue FCF boya gideriminde optimum temas süresi 150 dk ve Amaranth boyası için optimum temas süresi 120 dk olarak bulunmuştur. Lewatit SR 7 reçinesi ile Brilliant Blue FCF gideriminde optimum temas süresi 180 dk olarak belirlenirken Amaranth boyası için 150 dk olarak belirlenmiştir. Her iki reçine ile Cr (VI) giderimi için optimum pH 2-5 aralığında, temas süresi 90 dk ve reçine miktarları 0.05 g olarak bulunmuştur. Denge çalışmalarında kısa sürede dengeye ulaşılması ve sulu ortamdan hızlı bir şekilde boyalar ve Cr (VI) giderimi, reçinelerin bu maddeleri tutma etkinliğinin yüksek olduğunu göstermiştir. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin, boyaları ve Cr (VI) iyonlarını tutmasından önce ve sonrası için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile reçinelerin karakterizasyonu ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile yüzey morfolojisi incelenmiştir. Bu boyaların ve Cr (VI)'nın sulu ortamdan giderim miktarlarının bulunması ve reçinelerin kapasite tayini için, dengede kalan boya ve Cr (VI) derişimlerine karşı reçine tarafından tutulan boya ve Cr (VI) grafikleri çizilmiştir. Grafiklere Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich ve Scatchard adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanarak reçinelerin kapasite tayini yapılmıştır. Langmuir izoterm modelinin Brilliant Blue FCF, Amaranth ve Cr (VI) giderimleri için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu izoterm göre Lewatit MP 600 reçinesinin tutma kapasitesi Brilliant Blue FCF, Amaranth ve Cr (VI) için sırasıyla; 65.36, 51.81, ve 227.3 mg/g, Lewatit Sybron Ionac SR 7 reçinesinin tutma kapasitesi ise sırasıyla; 51.81, 65.79, ve 200.0 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik modellerle yapılarak kullanılan reçineler için uygun model seçilmiştir. Brilliant Blue FCF, Amaranth ve Cr (VI) giderimleri için yalancı-ikinci-derece kinetik model, yalancı-birinci-derece kinetik modele göre daha uygun olmuştur. Elde edilen sonuçlardan, bu reçinelerin sulu çözeltilerden boyar maddelerin ve Cr (VI) ağır metalinin uzaklaştırılması için uygun reçineler olduğu görülür ve arıtma tesislerinde kullanılması önerilir.

Anahtar Kelimeler: Boyar madde, krom (VI), iyon değiştirici reçine, denge, izoterm, kinetik

ABSTRACT

MS THESIS

SOME DYES and Cr (VI) REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING SYNTHETIC ION EXCHANGE RESINS

Deniz ÜMMETOĞLU

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2021, 102 Pages

**Jury
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ**

In this study, Brilliant Blue FCF and Amaranth dyes and Cr (VI) removal were carried out using strong anionic Lewatit MP 600 and Lewatit SR 7 ion exchange resins. The resins used are an ideal sorbent for the removal of dyes and Cr (VI) from aqueous solutions. For Brilliant Blue FCF, Amaranth and Cr (VI) removal, the effects of certain parameters such as contact time, initial concentration, pH and amount of ion exchange resin on equilibrium studies were investigated. The optimum pH for Brilliant Blue FCF and Amaranth dyes with both resin was found to be in the range of 2-4 and the amount of the resin was 0.05 g. The optimum contact time for Lewatit MP 600 resin and Brilliant Blue FCF dye removal was 150 min, and Amaranth dye, the optimum contact time was 120 min. While the optimum contact time for Brilliant Blue FCF removal with Lewatit SR 7 resin was determined as 180 min and it was determined as 150 min for Amaranth dye. The optimum pH for Cr (VI) removal with both resins was found to be in the range of 2-5, the contact time was 90 minutes and resin amounts were 0.05 g. In equilibrium studies, reaching the equilibrium in a short time and removing dyes and Cr (VI) from the aqueous medium quickly showed that the efficiency of the resins to sorp these substances is high. Characterization of resins by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and surface morphology by Scanning Electron Microscope (SEM) were investigated before and after Lewatit MP 600 and Lewatit SR 7 resins adsorb dyes and Cr (VI) ions. In order to find the removal amounts of these dyes and Cr (VI) from the aqueous medium and to determine the capacity of the resins, the graphs of the dyes and Cr (VI) retained by the resin against the equilibrium dye and Cr (VI) concentrations were drawn separately. The capacity of resins was determined by applying Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich and Scatchard adsorption isotherm models to the isotherms. It was concluded that the Langmuir isotherm model is more suitable for Brilliant Blue FCF, Amaranth and Cr (VI) removals for both resins used. According to these isotherms, the sorption capacity of Lewatit MP 600 resin for Brilliant Blue FCF, Amaranth and Cr (VI) was 65.36, 51.81, and 227.3 mg/g, respectively and the sorption capacity of the Lewatit Sybron Ionac SR 7 resin was 51.81, 65.79, and 200.0 mg/g, respectively. Appropriate models were selected for the resins used by making kinetic models. The pseudo-second-order kinetic model was more suitable than the pseudo-first-order kinetic model for Brilliant Blue FCF, Amaranth and Cr (VI) removals. From the results obtained, it is seen that these resins are suitable for removing dyes and Cr (VI) from aqueous solutions and are recommended for use in treatment plants.

Keywords: Dye, chromium (VI), ion exchanger resin, equilibrium, isotherm, kinetic

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans çalışması, Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim üyesi Prof. Dr. Erol PEHLİVAN yönetiminde çalışılmıştır ve Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne sunulmuştur.

Yüksek Lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım esnasında laboratuvar ve cihaz kullanımı konusunda yardımlarını esirgemeyen Zade Vital İlaç Kimya Gıda San. Ve Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışmasını 211016001 no'lu Proje ile destekleyen Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen başta ağabeyim Doğan ÜMMETOĞLU olmak üzere kıymetli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deniz ÜMMETOĞLU
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Boyar Maddeler	3
1.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması	4
1.1.1.1. Asidik boyar maddeler	4
1.1.1.2. Bazik boyar maddeler	5
1.1.1.3. Direkt boyar maddeler	6
1.1.1.4. Dispers boyar maddeler	6
1.1.1.5. Reaktif boyar maddeler	7
1.1.1.6. Kükürt boyar maddeler	7
1.1.2. Boyar maddelerin giderim yöntemleri	8
1.2. Cr (VI) ve Özellikleri	9
1.2.1. Sulardaki Cr (VI) ve kaynakları	11
1.2.2. Cr (VI) kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri	11
1.2.3. Cr (VI) giderim yöntemleri	12
1.3. İyon Değişimi ve Adsorpsiyon	13
1.3.1. İyon değiştiriciler	13
1.3.1.1. İnorganik iyon değiştiriciler	14
1.3.1.2. Organik iyon değiştiriciler	14
1.3.2. İyon değiştirici reçinelerin sınıflandırılması	15
1.3.2.1. Anyonik iyon değiştirici reçineler	15
1.3.2.2. Katyonik iyon değiştirici reçineler	16
1.3.2.3. Şelat iyon değiştirici reçineler	16
1.4. Adsorpsiyon	17
1.4.1. Adsorpsiyon türleri	18
1.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	18
1.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	18
1.4.1.3. İyonik adsorpsiyon	19
1.4.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	19
1.4.2.1. Adsorban yüzey alanı	19
1.4.2.2. Adsorban gözenek boyutu	19
1.4.2.3. pH	19
1.4.2.4. Sıcaklık	20
1.4.2.5. Temas süresi	20
1.4.2.6. Reçine kapasitesi	20
1.4.3. Adsorpsiyon izotermi	21
1.4.3.1. Langmuir izotermi	21
1.4.3.2. Freundlich izotermi	22
1.4.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	23

1.4.3.4. Scatchard izotermi	24
1.4.4. Adsorpsiyon kinetiği	24
1.4.4.1. Yalancı-birinci-derece kinetik	24
1.4.4.2. Yalancı-ikinci-derece kinetik	25
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Kullanılan Kimyasallar	32
3.2. Kullanılan Cihazlar	32
3.3. Kullanılan İyon Değiştirici Reçineler	36
3.3.1. Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7	36
3.4. Kullanılan Boyar Maddeler	37
3.4.1. Brilliant Blue FCF	37
3.4.2. Amaranth	38
3.5. FTIR Analiz Sonuçları.....	42
3.6. SEM Görüntüleri.....	48
3.7. BB FCF ve AMR Boyalarının Giderim Çalışmaları	52
3.7.1. Temas süresinin boya giderimine etkisi.....	52
3.7.2. pH'ın boya giderimine etkisi	52
3.7.3. Reçine miktarının boya giderimine etkisi	52
3.7.4. Başlangıç boya derişiminin boya giderimine etkisi	53
3.8. Cr (VI) Giderimi Çalışmaları.....	53
3.8.1. Temas süresinin Cr (VI) giderimine etkisi	53
3.8.2. pH'ın Cr (VI) giderimine etkisi	53
3.8.3. Reçine miktarının Cr (VI) giderimine etkisi	54
3.8.4. Başlangıç Cr (VI) derişiminin Cr (VI) giderimine etkisi.....	54
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	55
4.1. Lewatit MP 600 Reçinesi ile BB FCF ve AMR Boyalarının Giderimi	55
4.1.1. Lewatit MP 600 reçinesi ile boya giderim çalışmaları	55
4.1.1.1. Temas süresinin etkisi.....	55
4.1.1.2. pH'ın etkisi	56
4.1.1.3. Reçine miktarının etkisi	57
4.1.1.4. Başlangıç boya derişimi değişiminin etkisi	59
4.1.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	60
4.1.2.1. İzoterm çalışmaları	60
4.1.2.2. Kinetik çalışmalar	61
4.2. Lewatit SR 7 Reçinesi ile BB FCF ve AMR Boyalarının Giderimi	64
4.2.1. Lewatit SR 7 ile boya giderim çalışmaları.....	64
4.2.1.1. Temas süresinin etkisi.....	64
4.2.1.2. pH'ın etkisi	65
4.2.1.3. Reçine miktarının etkisi	66
4.2.1.4. Başlangıç boya derişimi değişiminin etkisi	67
4.2.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	67
4.2.2.1. İzoterm çalışmaları	67
4.2.2.2. Kinetik çalışmaları	69
4.3. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 Reçineleri ile Cr (VI) Giderimi.....	71
4.3.1. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 ile Cr (VI) giderim çalışmaları.....	71

4.3.1.1. Temas süresinin etkisi.....	71
4.2.1.2. pH'ın etkisi	72
4.2.1.3. Reçine miktarının etkisi	73
4.2.1.4. Başlangıç Cr (VI) derişimi değişiminin etkisi	74
4.2.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	75
4.2.2.1. İzoterm çalışmaları	75
4.2.2.2. Kinetik çalışmalar	76
4.3. Reçine Rejenarasyonu (Geri Kazanımı)	78
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	79
5.1. Sonuçlar	79
5.2. Öneriler	83
KAYNAKLAR	84



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_e	: Denge anında çözelti içerisinde tutunmadan kalan boya/Cr (VI) miktarı (mg/L)
E	: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
q_e	: Denge anında birim reçine başına giderilen boya/Cr (VI) miktarı (mg/g)
q_m	: Reçinenin maksimum giderim kapasitesi (mg/g)
K	: D-R izotermi adsorpsiyon enerji sabiti (mol^2/kJ)
K_F	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
K_S	: Scatchard bağlanma sabiti
R	: Gaz sabiti (J/mol)
R^2	: Korelasyon katsayısı
T	: Sıcaklık (K)
V	: Hacim (ml)
β	: Ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit (mol^2/J^2)
ϵ	: Polanyi potansiyeli
Q_s	: Reçinenin maksimum giderim kapasitesi (mg/g)
$1/n$	: Yüzey heterojenliğini gösteren ampirik parametre

Kısaltmalar

AMR	: Amaranth
BB FCF	: Brilliant Blue FCF
Cr (VI)	: Krom (VI)
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
Lewatit MP 600	: Lewatit Monoplus 600
Lewatit SR 7	: Lewatit Sybron Ionac SR 7
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 100 mg/L Cr (VI) derişimi için pH'a bağılı Cr (VI) türlerinin dağılımı.....	10
Şekil 1.2. İyon değışimi mekanizması.....	13
Şekil 3.1. Etüv.....	32
Şekil 3.2. Hassas terazi.....	33
Şekil 3.3. Deiyonize su.....	33
Şekil 3.4. Manyetik karıştırıcı.....	34
Şekil 3.5. pH-metre.....	34
Şekil 3.6. Çalkalayıcı.....	35
Şekil 3.7. UV-Visible spektrofotometresi.....	35
Şekil 3.8. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri ve kimyasal formülleri.....	36
Şekil 3.9. BB FCF boyasının yapısı.....	38
Şekil 3.10. AMR boyasının yapısı.....	39
Şekil 3.11. Lewatit SR 7 reçinesi ile AMR ve BB FCF boyları arasındaki etkileşim.....	40
Şekil 3.12. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları ve Cr (VI) giderimi sonrası görüntüleri.....	41
Şekil 3.13. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları ve Cr (VI) giderimi sonrası görüntüleri.....	42
Şekil 3.14. Lewatit MP 600 reçinesinin FTIR görüntüsü	43
Şekil 3.15. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF boya giderimi sonrası FTIR analizi.....	44
Şekil 3.16. Lewatit MP 600 reçinesinin AMR boya giderimi sonrası FTIR analizi.....	44
Şekil 3.17. Lewatit MP 600 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası FTIR analizi.....	45
Şekil 3.18. Lewatit SR 7 reçinesinin FTIR görüntüsü.....	46
Şekil 3.19. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF boya giderimi sonrası FTIR analizi.....	46
Şekil 3.20. Lewatit SR 7 reçinesinin AMR boya giderimi sonrası FTIR analizi.....	47
Şekil 3.21. Lewatit SR 7 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası FTIR analizi.....	47
Şekil 3.22. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin SEM görüntüleri.....	48
Şekil 3.23. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF boya giderimi sonrası SEM görüntüsü.....	49
Şekil 3.24. Lewatit MP 600 reçinesinin AMR boya giderimi sonrası SEM görüntüsü.....	49
Şekil 3.25. Lewatit MP 600 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası SEM görüntüsü.....	50
Şekil 3.26. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF boya giderimi sonrası SEM görüntüsü.....	50
Şekil 3.27. Lewatit SR 7 reçinesinin AMR boya giderimi sonrası SEM görüntüsü.....	51
Şekil 3.28. Lewatit SR 7 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası SEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.1. Temas süresinin boya giderimi üzerindeki etkisi.....	55
Şekil 4.2. pH'ın boya giderimi üzerindeki etkisi.....	57
Şekil 4.3. Reçine miktarının boya giderimi üzerindeki etkisi.....	58
Şekil 4.4. Başlangıç boya derişiminin boya giderimi üzerindeki etkisi.....	59

Şekil 4.5. Lewatit MP 600 reçinesi üzerine BB FCF boyasının adsorpsiyon sonuçları.....	62
Şekil 4.6. Lewatit MP 600 reçinesi üzerine AMR boyasının adsorpsiyon sonuçları..	63
Şekil 4.7. Temas süresinin boya giderimi üzerindeki etkisi.....	63
Şekil 4.8. pH'ın boya giderimi üzerindeki etkisi.....	64
Şekil 4.9. Reçine miktarının boya giderimi üzerindeki etkisi.....	65
Şekil 4.10. Başlangıç boya derişiminin boya giderimi üzerindeki etkisi.....	66
Şekil 4.11. Lewatit SR 7 reçinesi üzerine BB FCF boyasının adsorpsiyon sonuçları..	69
Şekil 4.12. Lewatit SR 7 reçinesi üzerine AMR boyasının adsorpsiyon sonuçları.....	70
Şekil 4.13. Temas süresinin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi.....	70
Şekil 4.14. pH'ın Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi.....	71
Şekil 4.15. Reçine miktarının Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi.....	72
Şekil 4.16. Başlangıç Cr (VI) derişiminin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi.....	73
Şekil 4.17. Lewatit MP 600 reçinesi üzerine Cr (VI)'nın adsorpsiyon sonuçları.....	75
Şekil 4.18. Lewatit SR 7 reçinesi üzerine Cr (VI)'nın adsorpsiyon sonuçları.....	76
Şekil 4.19. Reçine rejenerasyonu.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kullanılan anyonik (bazik) iyon değıştirici reçineler ve özellikleri.....	37
Çizelge 3.2. Bazı organik grupların frekans aralıkları.....	43
Çizelge 3.3. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları ve Cr (VI) giderimi sonrası bağ ve frekansları.....	45
Çizelge 3.4. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları ve Cr (VI) giderimi sonrası bağ ve frekansları.....	48
Çizelge 4.1. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları için adsorpsiyon izoterm verileri.....	60
Çizelge 4.2. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları için adsorpsiyon kinetik verileri.....	62
Çizelge 4.3. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları için adsorpsiyon izoterm verileri.....	67
Çizelge 4.4. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları için adsorpsiyon kinetik verileri.....	69
Çizelge 4.5. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin Cr (VI) için adsorpsiyon izoterm verileri.....	74
Çizelge 4.6. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin Cr (VI) için adsorpsiyon kinetik verileri.....	75
Çizelge 5.1. Literatürde BB FCF ve AMR boya gideriminde kullanılan bazı adsorbanlar ve kapasiteleri.....	80
Çizelge 5.2. Literatürde Cr (VI) gideriminde kullanılan bazı adsorbanlar ve kapasiteleri.....	82

1. GİRİŞ

Su, canlı yaşamının sürdürülebilir olması için gerekli vazgeçilmez bir yaşam kaynağıdır. Gelişen teknolojinin yaşamımıza getirdiği konfor yanında, bu gelişmenin doğaya ve çevreye verdiği zararın boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Temiz su kaynaklarının azalması hatta yakın gelecekte tükenmesi söz konusu olduğundan atık suların geri kazanım prosesleri geliştirilmektedir. Ağır metaller atık sulara bırakılan en önemli kirletici madde sınıflarından biridir. Toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmada biyobirikime yol açtığından oldukça tehlikeli maddelerdir. Dünya Sağlık Örgütünün verilerine göre, gelişmekte olan ülkelerde ortaya çıkan tüm hastalıkların %80'i içme suyundan kaynaklanmaktadır ve toksik maddeler önem derecesine göre ilk üçte yer almaktadır. Dünyada toksik maddelerin sebep olduğu su kirliliği sorunu oldukça yaygınlaşmıştır ve temel sorun haline gelmiştir.

Genel olarak; ağır metaller, sentetik boyalar, pestisitler, farmasötikler su kirliliğine yol açan ekolojik gruplardır (Parlayıcı ve Pehlivan, 2020). Çevre kirliliğinin önemli bir bölümünü su kirliliği oluşturmaktadır. Organik, inorganik, radyoaktif gibi maddelerin suya karışması sonucunda suyun kalitesinin ve doğasının bozulması su kirliliği olarak tanımlanabilir. Su kirliliği ile birlikte suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısı olumsuz yönde etkilenir ve sonuç olarak kullanım alanları kısıtlanır. Su kirliliği Dünya çapında önemli bir çevre sorunudur. Dünya nüfusunun üçte birinin güvenli içme suyu eksikliğinden etkilenebileceği tahmin edilmektedir. Çeşitli kimyasallardan salınan sentetik maddeler su kaynaklarının kirlenmesinde ciddi rol oynar.

Küresel sanayileşmenin giderek büyümesiyle birlikte endüstriyel işlemlerin artması sonucu ekolojik dengeyi ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyecek birçok sorun ortaya çıkmaktadır. Ağır metaller, sulardaki en tehlikeli kirleticiler arasındadır. Yüksek toksisite ve vücutta biyobirikime yol açtıklarından dolayı insan sağlığına ve su yaşamına önemli ölçüde zarar verirler. Civa, krom, kurşun, arsenik, kadminyum gibi ağır metaller, zihinsel ve nörolojik yapıyı bozarak çeşitli hastalıklara sebep olurlar (Adam ve ark., 2018).

Çok çeşitli fizikokimyasal özelliklere ve toksikolojik profillere sahip su kirleticileri vardır. Bunlar; antropojen kimyasalları, jeojenik kirleticileri ve adsorpsiyon süreçleri için

farklı zorluklar sunan kalıcı bileşikler içerir. En önemli su kirleticileri arasında ağır metal iyonları, metaloitler, böcek ilaçları, biyositler, farmasötikler ve diğer ortaya çıkan inorganik ve organik bileşikler bulunur. Bu kirleticiler insanlar için toksik olabilir ve nanogramdan litre başına miligrama kadar sularda bulunabilir. Bazı durumlarda, çevredeki kalıcılıkları, biyolojik birikimleri ve toksikolojik etkileri nedeniyle su kirliliği kontrolü bağlamında bir öncelik olarak kabul edilirler (Bonilla-Petriciolet ve ark., 2017).

Sanayi, tarım ve insan faaliyetleri su kullanımını içerir ve atık sulardaki kirletici maddelerin deşarjı ile sonuçlanır. Organik bileşikler, su kirliliğine en fazla sebep olan kirleticilerden biridir. Pestisitler, farmasötikler, kişisel bakım, deterjanlar, dezenfeksiyon ürünleri, otomotiv, motor yağları, vb. gibi maddeler düzensiz organik kirleticilerdir ve kontrolsüz salınımında çevreye önemli ölçüde zarar verir (Perez ve ark., 2020).

Tekstil endüstrisinde büyük miktarlarda su kullanır ve sonuç olarak bu sulardan büyük miktarda atıksu oluşur. Boyalar, yardımcı maddeler ve tuzlarla birlikte renkli su, arıtılmadan sulara karışır. Bu nedenle atıksu arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi, boyaların çevreye bulaşmasını önlemek için zorunludur. Suda düşük konsantrasyonlarda boyalar tespit edilebilir ve bu kirlilik sudaki canlı yaşamını olumsuz etkileyerek fotosentez işlemi üzerinde inhibe edici bir etkiye sahip olur ve su ekosistemini etkiler. Sentetik köken ve karmaşık moleküler yapı nedeniyle, boyalar çevreye salındığında biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir ve bozulmaları genellikle toksik yan ürünlerin oluşmasına sebep olur. Boyaların atıksudan uzaklaştırılması için birçok kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntem denenmiştir (Tahir ve ark., 2016).

Metalik türler, çok çeşitli endüstriler tarafından üretilen atık suda bulunan kirletici maddelerin önemli bir bölümünü temsil eder. Ağır metal iyonları, kümülatif, toksik ve biyolojik olarak parçalanmayan özelliklerinden dolayı çevresel risk oluşturmaktadır. Belirli konsantrasyon eşiklerinde ağır metaller insanlar için toksiktir ve gastrointestinal, kardiyovasküler, renal ve periferik merkezi sinir sistemlerine zarar verir. Ağır metallerin toksisitesi, organizmada hücresel işlev bozukluklarına yol açan enzimlerin inhibisyonunu veya protein yapılarının modifikasyonunu üreten sülfür, oksijen veya nitrojen içeren hücresel bileşenlerle bileşikler oluşturma yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Civa, kadmiyum, bakır, çinko, nikel, kurşun, krom, alüminyum ve kobalt, toksisiteleri

nedeniyle öncelikli su kirleticileri olarak kabul edilir. Literatüre göre, çeşitli çalışmalar ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna odaklanmıştır (Bonilla-Petriciolet ve ark., 2017).

1.1. Boyar Maddeler

Boyar maddeler uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde renk veren, yoğun renkli ve karmaşık yapılu organik bileşiklerdir. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu, doğal olarak elde edilmekte veya petrolden ve kömür katranından elde edilen hidrokarbon gruplarından üretilmektedir. Bunlar; benzen (C_6H_6), toluen ($C_6H_5CH_3$), naftalin ($C_{10}H_8$), antrasen ($C_{14}H_{10}$), fenol (C_6H_5OH), krizol (C_7H_7OH), akridin ($C_{13}H_9N$) ve kinolin (C_9H_7N)'dir (Rai ve ark., 2005).

Bilinen ilk boyar maddeler, bitkisel kökenli kök boya, indigo ve safrandır. Çoğu boyar madde biyolojik olarak parçalanamaz, sudaki canlıların kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyaçlarını etkileyerek yaşam süreçlerini bozar. Güneş ışığının suya nüfus etmesini engelleyerek fotosentezi yavaşlatır ve çözünmüş oksijen miktarını azaltarak su yaşamının doğal dengesine zarar verir. Endüstriyel atık sularda bulunan boyar maddeler fotosentetik aktiviteyi azaltarak su yaşamını olumsuz etkiler, doğa ve canlı yaşamı üzerinde toksik etki gösterebilirler ve çevre kirliliğinin tehlikeli bir kaynağıdır. Boyar maddelerin içerisinde bulunan nitro bileşikler, polisiklik hidrokarbonlar ve benzeri diğer bileşikler insan sağlığı üzerinde kanserojen etki gösterirler. Boyalar özellikle mesane kanserine yol açmaktadırlar ve direkt olarak temas edilmesi halinde cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşturabilmektedirler. Soluma ve gözle temas halinde tehlikeli olduğu, özellikle alkali boyaların göz kayıplarına dahi neden olabileceği belirlenmiştir. Boyar maddelerin konsantrasyonları tekstil, deri, tabakhane, gıda, plastik, kozmetik gibi işletmelerin atık sularında oldukça fazladır. Çok düşük konsantrasyonlarda dahi suyu renklendirir ve suyun özelliğini bozar. Çevreye ve suya bırakılan boya miktarlarına ilişkin kesin veriler elde edilmemekle birlikte her üretim başına %1-2 ve kullanımda %1-10 kayıp olduğu tahmin edilmektedir. Reaktif boyalar için ise bu rakam yaklaşık %4 civarındadır (Forgacs ve ark., 2004).

Sentetik boyar maddeler tekstil, eczacılık, kozmetik, deri ve plastik endüstrisi alanlarında kilit kimyasallardır. Günümüzde boyayı en çok kullanan alan tekstil endüstrisidir (Piaskowski ve ark., 2018). İnsan sağlığına ve ekosisteme oldukça zarar veren boyaların

şuanki mevcut pazarı 32 milyar USD iken 2021 yılına kadar 42 milyar USD'ye kadar çıkması beklenmektedir. Bu sentetik boyar maddelerin %15'inden fazlası yılda bir kez sulara deşarj edilmektedir (Anwer ve ark., 2019). Boyaların suya salınımıyla birlikte suların toksisitesi ve kimyasal oksijen ihtiyaçları artmaktadır. Yüzey ve yeraltı sularına karışan bu kirleticiler estetik açıdan hoş görünmemekle birlikte güneş ışığının geçirgenliğini azaltarak fotosentetik aktiviteyi düşürüp ve su yaşamı için olumsuz etkiler oluşturur (Arami ve ark., 2005). Suda çok az miktarda boyanın varlığı (<1 ppm) bile oldukça belirgindir. Bu durum, suların estetik görünümünü olumsuz etkilediği gibi suyun kalitesini de önemli ölçüde etkiler. Endüstride kullanılan boyaların çoğu azo boyalardır (Awasthi ve Datta, 2019).

Günümüzde en kritik küresel risklerden biri olan boyaların sebep olduğu su kirliliği öne çıkmaktadır. Asit boyalar, özellikle sülfonik asit boyalar tekstilde, baskıda, boyamada, kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sudaki yüksek konsantrasyonları kanserojen etki yaratarak sudaki canlı yaşamına ve insan yaşamına etki eden birçok metabolik rahatsızlığı beraberinde getirir. Bu boyalar geleneksel birincil ve ikincil biyolojik arıtmalarla etkili bir şekilde uzaklaştırılamadığından, boşaltılan atık sular ekolojik çevreye büyük zarar verir ve ayrıca ciddi şekilde insanın günlük yaşamını ve fiziksel sağlığını tehlikeye atar. Giderek artan sıkı deşarj standartları ve tahliye ücretleri, etkili boyama atıklarının arıtılmasını zorunlu kılmıştır (Wu ve ark., 2020).

1.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler içerdikleri asidik ve bazik gruplara göre anyonik boyalar ve katyonik boyalar olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Bu tür gruplar, oksokromlar olarak bilinir ve asidik gruplara örnek olarak -OH, -COOH, -SO₃H, bazik gruplara örnek olarak ise -NH₂, -NHR, -NR₂'dir (Rai ve ark., 2005). Anyonik boyalar; asidik boyalar, direkt boyalar ve reaktif boyalardır. Katyonik boyalar; bazik boyalar ve dispers (noniyonik) boyalardır (Karaer ve Uzun, 2013).

1.1.1.1. Asidik boyar maddeler

Asidik boyar maddeler anyoniktir. Sülfonik asit veya karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Çoğunun selülozik elyaflara karşı seçiciliği yoktur. Bu boyar maddeler

yaygın olarak protein ve poliamid elyafların boyanmasında ve nadiren selülozik elyafların boyanmasında kullanılırlar (Karaoğlu, 2007). Yapılarında karboksilik asit veya sülfonik asit grubu içeren ve genellikle yün, ipek, poliamid, deri, kâğıt ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılan boyar maddelerdir. Kimyasal açıdan bakıldığında anyonik gruba giren bu boyaların işlenmesi asidik banyolarda yapılır ve bu boyalar çoğunlukla organik asitlerin tuzlarından elde edilir. Sülfonik asit grubu içeren direkt ve reaktif grubu boyar maddeler de anyonik gruba girseler de boyanma yöntemleri farklı olduğundan bulundukları sınıf da farklıdır (Süzen, 2015).

Asidik boyar maddelerin yapılarında bir ya da daha fazla sülfonil ya da karboksilik asit grupları yer alır. Boyar maddenin yapısındaki anyonik gruplar boyaya rengini verir. Boyama işlemi 60-80°C’de asidik ya da nötr ortamda gerçekleşir ve suda çözünür. Bu boyaların haslıkları düşüktür, bu nedenle etkinliklerinin artırılmasında mordanlardan yardım alınır. Mordan, boyama işleminde renkleri sabitleme maddesi olarak kullanılan renk sabitleyici bileşiklerdir. Yapılarında Cr, Cu, Al ve Sn bulunur. Asidik boyalar, ipek, naylon, yün gibi nitrojenik elyaflara ve asidik veya nötr ortamda modifiye edilen akrilik elyaflarda kullanılabilir. Parlak renk tonları elde edilir (Dokuzoğlu, 2008).

1.1.1.2. Bazik boyar maddeler

Bazik boyar maddeler katyoniktir. Bazik boyalar; tekstil, kâğıt ve renklendirici ürün endüstrilerinde sıklıkla kullanılır (Karaer ve Uzun, 2013). Organik baz grubu içerisinde yer alan bu boyalar, tekstil sektöründe asetat ya da klorür tuzu yapısında kullanılırlar. Bu boyaların renk şiddetleri düşük, parlaklıkları azdır. Pamuk, ipek, yün gibi malzemelerin üzerinde ışık ve yıkama haslıkları çok düşüktür. Günümüzde bazik boyaların pamuk boyamacılığı üzerindeki etkisi az olduğu için bu boyalar yerine muazzam renk vermesinden dolayı reaktif boyar maddeler tercih edilir (Öden, 2010).

Renk şiddetleri ve yoğun parlaklık sağlamaları ile bilinen bazik boyalar, 80-90°C’de poliakrilik elyafı kısa sürede boyar ve kumaş ile bütünleşir. Modaakrilik, akrilik, poliester ve modifiye naylon gibi sentetik elyafların boyanmasında bu boyar maddeler kullanılabilir (Sevimli, 2000).

1.1.1.3. Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeler, diğer boyalarla kıyaslandığında daha mattır ve ışık geçirgenlikleri daha azdır. Çoğunlukla karboksilli asit ya da sülfonik asit gruplarının tuzlarından meydana gelirler. Asidik boyar maddeler ile aralarında yapı olarak bir fark olmasa da boyama tekniği olarak birbirlerinden ayrılırlar. Direkt boyalar maddeler, öncesinde bir işlem uygulanmadan selüloz ya da yüne doğrudan çekilirler. Herhangi bir kimyasal bağ oluşturmada elyafın iç misellerinde korunurlar. Direkt boyalar, renkli bölmelerde bazik grup içerirler. Sulu çözeltilerde ise anyonik ve katyonik olmak üzere her iki tür iyon olarak bulunurlar (Öden, 2010).

Bu boyar maddeler maliyet açısından uygundur ve boyama işlemi sırasında çok zorluk yaşanmaz. Elyafın kolay bir şekilde boyanmasını sağlar ve elyafı yıpratmaz. Direkt boyar maddelerin bir diğer kullanım alanı kağıt endüstrisidir. Keten, ipek, pamuk, naylon, deri, ve pamuk gibi türleri boyamak için kullanılır. Bu boyalarla boyama işlemi nötr veya zayıf alkali ortamlarda sodyum sülfat ya da sodyum klorür çözeltileri eklenerek gerçekleşir. Uygun maddeler ile desteklenerek yaş haslıkları artırılabilir. Elyafa %75-90 arasında nüfuz ederler.

1.1.1.4. Dispers boyar maddeler

Dispers boyalar, suda çözünmeyen molekül ağırlığı düşük maddelerdir. Amino ve hidroksil grup içeren bu boyalar, selüloz elyafa renk vermek için tercih edilirler (Çalışır, 2010). İşlem sırasında boyar madde elyaf içerisinde çözünerek elyafa nüfuz eder. Elyaf içerisindeki bu çözünme oldukça iyidir fakat difüzyon hızı yavaştır. Dengeye ulaşması ve difüzyon hızı uzun sürdüğü için genellikle çok fazla tercih edilen bir yöntem değildir (Karaçıray, 2019). Dispers boyaların uygulamasında, yüksek sıcaklık ve basınç reaksiyon hızını azaltacağından uygulama sırasında düşük sıcaklık tercih edilir. Dispers boyalar suda çözünmedikleri için bu boyalara yatkınlığı olan olefilik elyaflarda kullanılabilir. Genellikle sentetik elyaflarda, polyesterlerde, naylon ve akrilik elyaf gibi malzemelere uygulanır. Koyu renklerde ışık haslığı zayıftır. Naylon ve akrilik elyaflara pastel renkler vermek için kullanılırlar.

1.1.1.5. Reaktif boyar maddeler

Literatürde çalışılan boyar maddelerin çoğu ya azo ya da reaktif azo boyalar üzerinedir. Bunun nedeni, azo boyaların üretilen tüm boyar maddelerin %50'sini oluşturması ve azo bağının, reaktif tekstil boyasının en yaygın kullanılan boyar madde çeşidi olmasıdır.

Reaktif boyar maddelerin bazı genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz;

- Reaktif boyalar bütün spektrum boyunca parlak renklere sahiptir,
- En az renk kaybı ile mükemmel yaş haslıkları vardır,
- Işık haslıkları orta-iyi arasındadır,
- Pek çok uygulama metodu seçeneği sunar,
- Klor haslıkları düşüktür,
- Kesikli boyama süreleri uzundur,
- Boyar madde ile kimyasal madde maliyetleri düşüktür,
- Gidere atılan atık boya %30-40 seviyelerinde olabilir,
- Boyama makinelerinin çözelti oranları azaldıkça gidere atılan kimyasal madde miktarı da azalmaktadır (Dokuzoğlu, 2008).

Reaktif boyalar (Reaktif Kırmızı-2, Reaktif Menekşe-13, Reaktif Turuncu-4, Reaktif Sarı-36, Reaktif Sarı-22, Reaktif Mavi-4, Reaktif Mavi-140, vb.), esas olarak azo grupları içerirler. Kromojeniktirler ve biyolojik bozunmaya karşı direnç gösterirler. Örneğin; hidrolize Reaktif Mavi-19 boyasının, pH 7 ve 298 K şartlarda ömrü 46 yıldır. Reaktif boyar maddeler, parlak renk, mükemmel renk haslığı ve uygulama kolaylığından dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak tercih edilirler (Awasthi ve Datta, 2019).

1.1.1.6. Kükürt boyar maddeler

Kükürt boyar maddeler, yüksek sıcaklık şartlarında nitro ve amino gruplu bileşikler ile sülfür ya da sodyum sülfidin reaksiyonu sonucu elde edilir. Bu boyar madde selülozik elyaflarda, özellikle pamuğu renklendirmek için kullanılır. Suda çözünen ve suda çözünmeyen türleri vardır. Bu boyar maddelerin elyafa fiksasyonu %60-70 arasındadır (Dokuzoğlu, 2008). Kükürt boyar maddeler, kükürt içeren kompleks yapıları organik bileşiklerdir ve çoğunlukla selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar (Karaoğlu, 2007).

1.1.2. Boyar maddelerin giderim yöntemleri

Son yıllarda hızlı sanayileşme ve nüfus artışı ciddi oranlarda çevre kirliliğine neden olmaktadır. Çevre kirliliğinin önemli boyutunu su kirliliği oluşturur. Çeşitli endüstriyel alanlardan salınarak yüzey ve içme sularına karışan boyaların çoğu biyolojik olarak parçalanamaz ve ekolojik dengeyi bozar. Bu nedenle, boyaların deşarj edilmeden önce atık sulardan verimli bir şekilde bertaraf edilmesi için çeşitli arıtım yöntemleri uygulanmaktadır (Lin ve ark., 2017). Sudaki bu kirliliği bertaraf etmek için kullanılan farklı su arıtma teknolojileri vardır. Ekstraksiyon, iyon değişimi, ters osmoz, kimyasal çöktürme ve filtrasyon, elektrokimyasal işlemler, biyolojik işlemler, adsorpsiyon işlemleri örnek olarak verilebilir. Atıksulardan boyar maddelerin giderilmesinde adsorpsiyon yönteminin kullanılması diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Çünkü adsorpsiyon işlemi, hem proses basitliği nedeniyle kullanım kolaylığı sağlar hem de maliyet açısından uygun bir arıtma yöntemidir (Ahmed, 2017). Adsorpsiyon mekanizmasının düşük maliyetli olması, yüksek verim sağlaması, işletim kolaylığı, biyolojik olarak parçalanabilir ve boyaları daha konsantre bir şekilde işleme yeteneğinden dolayı diğer arıtım yöntemlerine göre daha üstün kılmaktadır (Arami ve ark., 2005). Adsorpsiyon yönteminin bir diğer avantajı da kullanılan adsorbanların rejenerasyonu ve giderilmesi hedeflenen adsorbatlara olan seçiciliğidir (Rashid ve ark., 2014a).

Boyar madde kirliliğinin giderilmesi için geçmişten günümüze kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır. Çökeltme, membran ayırma, elektroliz, oksidasyon, biyodegradasyon, adsorpsiyon gibi farklı birçok metod kullanılmaktadır. Düşük maliyetli oluşu, adsorbanların rejenerasyonunun mümkün oluşu, uygun çalışma koşulları gibi etkenlerden dolayı adsorpsiyon yöntemi atık sulardaki boyar maddelerin giderilmesi prosesinde yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (Wu ve ark., 2020).

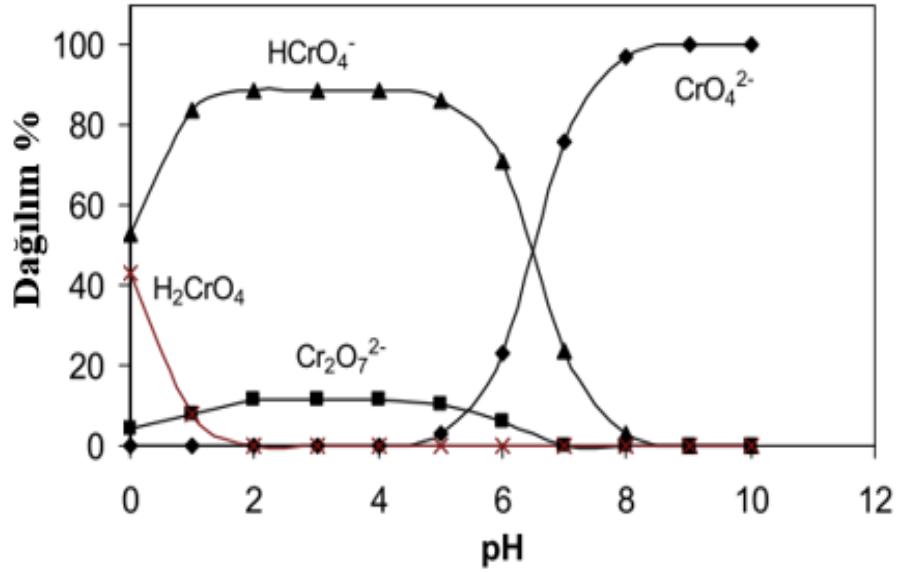
Kimyasal oksidasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, fenton oksidasyon, membran teknolojisi, yüzdürme ile koagülasyon veya flokülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, aerobik ve anaerobik koşullarda bakteri, mantar veya yosun kullanarak adsorpsiyon gibi farklı birçok yöntem atık sulardan boyar madde gideriminde kullanılır. Bu yöntemlerde kimyasal işlemlerle boyaların uzaklaştırılması, yüksek kimyasal reaktif tüketimi nedeniyle çok pahalıdır ve işlendikten sonra elektrik enerjisi ve büyük konsantre oluşumu çamurun bertaraf edilmesinde sorunlara neden olur. Membranlar kullanılarak boyaların fiziksel

olarak işlenmesi, kontaminasyon nedeniyle sık sık değiştirilmesini gerektirir ve sonuçta işlem sürecinin maliyetini artırır. Biyolojik yöntemde reaktif boyalar, muamelede kullanılan mikropların aktivitesine direnç gösterir, bu da tüm süreci zaman alıcı ve etkisiz hale getirir. Birçok araştırmada, boyaların, metallerin ve diğer organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılan en ucuz tekniklerden biri adsorpsiyon olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon durumunda, adsorbanın kolayca kullanılması, yeniden üretilmesi ve iyi bir etkinliğe sahip olması bir gerekliliktir. Adsorpsiyon işlemi, katı maddenin kapasitesini artıran emdirme yoluyla katı malzemenin gözeneklerine bir özütleyici dahil edilerek geliştirilebilir. Çözünen moleküller sulu ortamdan yalnızca fiziksel adsorpsiyonla değil, aynı zamanda iyonları özütleyici veya katı materyalle değiştirerek de ayrılır. Adsorpsiyon tekniğinin diğer ayırma yöntemlerine göre; reçine fazında çözünen maddenin yüksek hareketsizliği, daha yüksek kütle transfer oranları, daha yüksek seçicilik, daha az ekstraktant kaybı, iyi faz ayırma özellikleri, daha yüksek kimyasal ve fiziksel stabilite, yeniden kullanılabilirlik, çözünen maddelerin kolay geri kazanımı vb. gibi (Awasthi ve Datta, 2019) avantajları vardır.

1.2. Cr (VI) ve Özellikleri

Sulu çözeltilerde Cr (VI) farklı türlerde bulunmaktadır. Bunlar; kromik asit (H_2CrO_4), anyonik türlerden hidrojen kromat (HCrO_4^-), kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 'dir. Bu türlerin dağılımı çözeltinin pH'ına ve toplam krom derişimine bağlıdır (Şekil 1.1). Krom anyonlarının denge sabitleri aşağıda verilmiştir (Balan ve ark., 2013):





Şekil 1.1. 100 mg/L Cr (VI) konsantrasyonu için pH'a bağlı Cr (VI) türlerinin dağılımı

Krom d grubu bir geçiş elementidir ve periyodik cetvelin 6. bloğunun ilk üyesidir. -2, -1, 0, +1, +2, +3 ve +4 gibi çeşitli oksidasyon durumlarını ve çok çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikler gösterir. Oksidasyon durumlarına göre asidik, alkali ve amfoterik oksitler oluşturabilir. En kararlı krom oksidasyon durumları Cr (III) ve Cr (VI) olduğunda oluşur. Sudaki Cr (VI) türlerinin çoğu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , H_2CrO_4 ve HCrO_4^- 'dir. Cr (III) türleri ise çoğunlukla Cr_3^+ , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, CrO^+ , HCrO_2 ve CrO_2^+ 'dir. Krom metal ve çelik gri renktedir. Metalik bir parlaklığa sahiptir. Sert ve kırılgandır, kararmaya direnir. Kaynama noktaları sırasıyla 1907°C ve 2671°C 'dir (Pradhan ve ark., 2017). Pek çok krom bileşiği nispeten suda çözünmezdir. Cr (III) bileşikleri suda çözünmez. Krom (III) oksit ve krom (III) hidroksit, suda çözünür tek bileşiklerdir. Krom (VI) oksit, suda mükemmel şekilde çözünür. İçme sularında izin verilen maksimum sınır Cr (III) için 5 ppm iken Cr (VI) için 0.05 ppm'dir (Ali ve ark., 2015). Bu nedenle, Cr (VI)'nın kirli sudan uzaklaştırılması aktif bir araştırma ve geliştirme alanıdır. Cr (VI)'yı sudan çıkarmak için kullanılan diğer yöntemler arasında, sulu ortamdan metal iyonlarını uzaklaştırmak için anyon değişim reçinesine dayalı yöntemler, metaller için reçinelerin daha iyi seçiciliği ve daha az çamur üretimi nedeniyle diğer tekniklere göre genellikle avantajlıdır (Ali ve ark., 2015).

Yeraltı sularında krom konsantrasyonu 5.2 ila 208.0 mg/L'dir. İçme sularında, Dünya Sağlık Örgütü ve ABD Çevre Koruma Ajansı'nın belirlediği limitlere göre içme sularındaki Cr (VI) konsantrasyonu 0.05 mg/L'yi geçemez. Cr, çoğu geçiş metali gibi altı farklı oksidasyon durumunda var olabilir. Bunlardan en önemlileri üç değerlikli Cr (III) ve altı

değerlikli Cr (VI) iyonlarıdır (Miretzky ve Cirelli, 2010). Endüstriyel işlemler sonrası sulara bırakılan kirleticilerden biri olan krom, Cr (III) ve Cr (VI) iyonları olarak iki türde bulunur. Cr (III) eser miktarlarda canlılar için önemli bir mikro besin kaynağıdır (Gandhi ve ark., 2010). Cr (III) iyonları canlı yaşamı için gereklidir ve Cr (VI) iyonu ile kıyaslandığında toksisitesi oldukça düşüktür.

1.2.1. Sulardaki Cr (VI) ve kaynakları

Deniz suyu krom içeriği büyük ölçüde değişir ve genellikle 0.2 ile 0.6 ppb arasındadır. Nehirler yaklaşık 1 ppb krom içerir ancak çok yüksek konsantrasyonlar mümkündür. Doğal sularda üç değerlikli krom en çok bulunur. Çözünmüş formda krom, anyonik üç değerlikli $\text{Cr}(\text{OH})_3$ veya altı değerlikli CrO_4^{2-} olarak bulunur. Çözünmüş Cr (III) iyonlarının miktarı nispeten düşüktür, çünkü bunlar kararlı kompleksler oluşturur. Krom doğada serbestçe oluşmaz. Ana krom minerali kromittir. Krom bileşikleri sularda sadece eser miktarlarda bulunabilir. Çeşitli endüstriler atıksular aracılığıyla yüzey suyuna geçebilir. Endüstriyel atıksulardaki altı değerlikli krom esas olarak tabaklama ve boyamadan kaynaklanır.

Su kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında olan Cr (VI) iyonu, yüksek kanserojen etkiye sahip bir metal iyonudur. Cr (VI) iyonlarının temel kaynakları elektrokaplama, deri tabaklama, ahşap koruma, elektronik cihazlar, manyetik bantlar, pigmentler gibi endüstriyel alanlardır. Cr (VI), 0.05 mg/L üzerinde olduğu zaman insan sağlığı açısından önemli sorunlar teşkil edebilir (Dragan ve ark., 2018).

1.2.2. Cr (VI) kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri

Krom, birçok organizma için gerekliliktir. Ancak bu yalnızca üç değerlikli krom için geçerlidir. Altı değerlikli krom flora ve fauna için çok zehirlidir. Krom (III) oksitler suda çok az çözünürdür, bu nedenle doğal sulardaki konsantrasyonlar sınırlıdır. Cr (III) iyonları, 5'in üzerindeki pH değerlerinde nadiren bulunur çünkü hidratlı krom oksit ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) suda neredeyse hiç çözünür değildir.

Cr (VI) bileşikleri aerobik koşullar altında stabildir, ancak anaerobik koşullar altında Cr (III) bileşiklerine indirgenir. Krom, büyük ölçüde suda yüzen parçacıklara bağlanır. Cr

(VI) bileşikleri hem bitkiler hem de hayvanlar için düşük konsantrasyonlarda toksiktir. Toksisite mekanizması pH'a bağlıdır. Bu bileşikler, toprakta Cr (III) bileşiklerine göre daha hareketlidir ancak genellikle kısa bir süre içinde Cr (III) bileşiklerine indirgenerek hareketliliği azaltır. Çözünür kromatlar, çözünmeyen Cr (III) tuzlarına dönüştürülür.

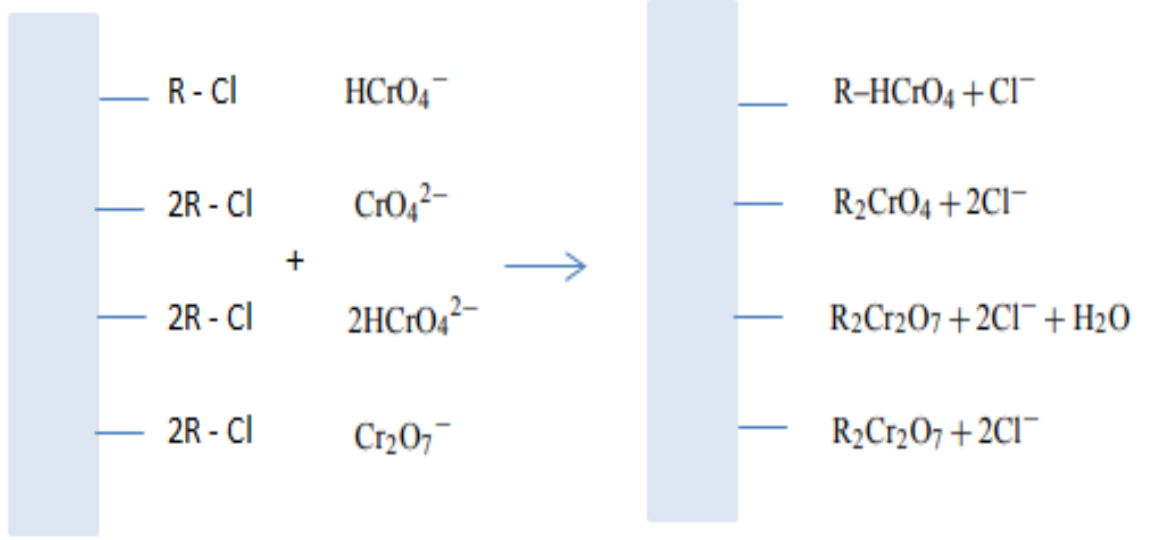
Cr (VI) ağır metal iyonu deri ile temas ettiğinde, solunduğunda veya oral yol ile vücuda alındığında yüksek dozlarda toksik etki gösterir ve insan sağlığı açısından tehlikelidir. Yüksek miktarda Cr (VI), karaciğer ve böbrek yetmezliğine sebep olur. Akciğerlere zarar vererek astım gibi solunum yolu rahatsızlıklarına yol açar. Anemi, deri alerjisi gibi rahatsızlıklara ve mide kanseri başta olmak üzere çeşitli kanser hastalıklarına neden olur (Economou-Eliopoulos ve ark., 2012). Cr (VI) ağır metali; mide bulantısı, ishal, dermatit, iç kanama ve solunum problemlerine sebep olur. Deriyle temas etmesi halinde sistemik zehirlenmeye, ciddi yanıklara ve mevcut yara veya kesiklerin iyileşmesini engeller. Derhal tedavi edilmezse ciddi alerjik dermatiteye sebebiyet verir. Göze temas ettiği takdirde kalıcı hasarlara neden olabilir (Mohan ve ark., 2011).

1.2.3. Cr (VI) giderim yöntemleri

Son yıllarda hızla büyüme gösteren endüstri sektörünün atık ve atıksularında Cr (VI) konsantrasyonunun artmasıyla birlikte toksisitesi yüksek bu ağır metal iyonunun giderilmesi için birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Özellikle metal kaplama, elektronik cihazlar, madencilik, pigmentasyon gibi sektörlerin atık sularında yüksek konsantrasyonlarda bulunan Cr (VI) iyonunun belli bir konsantrasyon seviyesine düşürülerek doğaya bırakılması büyük önem arz etmektedir. Bununla ilgili yasal olarak sınırlamalar mevcuttur. Kimyasal çöktürme ve filtrasyon, membran teknolojileri, ters osmoz, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri, iyon değişimi, adsorpsiyon gibi farklı birçok yöntem ile atık sulardan Cr (VI) giderilmesi sağlanmaktadır. Bu kirliliğin önlenmesinde tercih edilen arıtım tekniği çoğunlukla adsorpsiyon mekanizmasıdır. Çünkü adsorpsiyon işlemi, diğer arıtım yöntemlerine kıyasla daha yüksek oranlarda verimlilik sağlamaktadır ve ekonomik açıdan uygundur. Bu yöntemde adsorban olarak kullanılan malzemelerin genellikle rejenerasyonu mümkün olduğundan tekrar tekrar kullanıma uygundurlar. Dolayısıyla maliyet bakımından oldukça avantajlı bir yöntemdir. Ayrıca basit ve kolay bir proses mekanizmasına sahiptir.

1.3. İyon Değişimi ve Adsorpsiyon

İyon değişimi, elektrostatik kuvvetler yardımı ile iyon değiştirici reçine yüzeyine bağlı halde bulunan iyonların, atıksuda bulunan ve giderilmesi hedeflenen farklı özellikteki iyonlar ile yer değiştirmesi işlemidir (Şekil 1.2).



Şekil. 1.2. İyon değişimi mekanizması

İyon değişimi, adsorpsiyon mekanizmasının elektrostatik olduğu bir adsorpsiyon prosesidir. Elektrostatik kuvvetler iyonları iyon değişim reçinesi yüzeyindeki yüklü fonksiyonel gruplarla tutarlar. Adsorbe edilmiş iyonlar, reçine yüzeyindeki iyonlarla stokiyometrik oranda yer değiştirir (Karakurt, 2019). İyon değişimi ve adsorpsiyon arasındaki temel fark şudur; adsorpsiyonun tersine iyon değişimi stokiyometrik bir işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon, aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise, elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen, diğer iyon türleriyle yer değiştirmeksizin tutulur.

1.3.1. İyon değiştiriciler

İyon değiştiriciler temelde inorganik ve organik olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

1.3.1.1. İnorganik iyon değıştiriciler

İyon değışimi prosesinde başlangıçta iyon değıştirici reçine olarak yüksek poroziteli kum kullanılmıştır. Bu malzemelerin genel adı zeolittir. Zeolitler doğal iyon değıştiricilerdir. Adsorplama ve katalizör özelliklerinin yanı sıra çok iyi katyon değıştirme yeteneğine sahiptirler. Yapılarında sodyum iyonları mevcuttur ve bu iyonlar Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonlarla yer değıştirir. Ayrıca zeolitler endüstride suların yumuşatılmasında kullanılan ilk iyon değıştiricilerdir. Zeolitler ile katyon değışimi aşağıda gösterilmiştir:



Yaklaşık 230 farklı zeolit çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan %20'si doğal olarak oluşur. Klinoptilolit, mordenit, filipsit, şabazit, eriyonit doğal zeolitler arasındadır (Figueiredo ve ark., 2018). Yüksek iyon değıştirme kapasiteleri, gözenekliliği ve yapısal stabilitelerinden dolayı zeolitler geçmişte günümüze özellikle su arıtım proseslerinde kullanılan doğal bileşiklerdir.

1.3.1.2. Organik iyon değıştiriciler

Sentetik iyon değıştirici reçineler, yüksek molekül ağırlıklı polimerik yapıdaki maddelerdir ve yapı olarak iki kısımdan oluşurlar. Bunlardan birincisi üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer), diğer kısmı ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen fonksiyonel gruplardır. Polimer, matris çözünmezliğini ve reçinenin dayanıklılığını sağlarken; fonksiyonel grubun çeşidi ve sayısı iyon seçimi ve değışim kapasitesini belirler.

Sentetik iyon değıştirici reçineler stiren ve divinilbenzenin kopolimerizasyonu ile elde edilir. Stiren, reçinenin ana maddesi olup divinilbenzen yaptığı çapraz bağlar ile reçinenin direncini sağlar. Reçinenin yaptığı çapraz bağlar önemlidir. Çünkü bu bağlar değışen iyonların porlar içindeki hareketini belirler. Sentetik reçineler genelde boncuk şeklindedir. Boyutları 0.044-0.84 mm çapındadır.

Humus, selüloz, yün, protein, aktif karbon kömür, lignin, metal oksitler ve alg ve bakteri gibi canlı hücreler iyon değiştirme özelliğine sahiptir.

1.3.2. İyon değiştirici reçinelerin sınıflandırılması

Reçineler içerdikleri fonksiyonel grubun türüne ve çapraz bağlanma yüzdelere göre sınıflandırılır.

Anyonik Reçineler

- Kuvvetli bazik; kuaterner amonyum grubu ($-N^+R_3OH^-$),
- Zayıf bazik; tersiyer ($-NR_2$), sekonder ($-NHR$) veya primer ($-NH_2$) amino grupları

Katyonik Reçineler

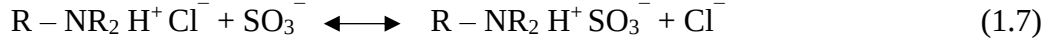
- Kuvvetli asidik; sülfonik asit ($-SO_3H$) grubu
- Zayıf asidik; karboksilik asit ($-COOH$) grubu

1.3.2.1. Anyonik iyon değiştirici reçineler

- a) Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler:** Genellikle kuvvetli bazik reçineler zayıf bazik reçinelere göre daha kullanışlıdır. Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler, stiren divinilbenzen kopolimerlerinin aromatik halkalarına bir metilen grubu aracılığıyla kuaterner amonyum grubunun ($-N^+R_3OH^-$) bağlanmasıyla elde edilir. Genel olarak kuvvetli bazik reçineler, kuvvetli asidik reçinelere göre daha az kararlıdır. İyon değişim denge reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir:



- b) Zayıf bazik anyon değiştiriciler:** Zayıf bazik reçineler tersiyer ($-NR_2$), sekonder ($-NHR$) veya primer ($-NH_2$) amino gruplarına veya bunların karışımına sahiptirler. Zayıf bazik reçinelerde özellikle kullanılan matriksler olmasına rağmen, kuvvetli bazik reçinelerde kullanılan matriksler aynıdır. İyon değişim reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir:



1.3.2.2. Katyonik iyon değiştirici reçineler

a) Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler: En önemli katyon değiştirici reçineler asidik, nötr veya bazik çözeltilerde kullanılabilen sülfonik asit gruplarına (-SO₃H) sahip olanlardır. Kuvvetli asidik katyon değiştiricilere örnek olarak, kimyasal olarak inert polistirenin derişik sülfat asidi veya klorosülfonik asit ile muamelesinden elde edilen polistiren 3-sülfonik asit verilebilir. İyon değişim reaksiyonu aşağıdaki gibi geręekleřir:



b) Zayıf asidik katyon değiştiriciler: Bu katyon değiştirici reçineler, aktif gruplar olarak karboksilik asit grupları (-COOH) içerirler. Zayıf elektrolit karakterde olduklarından karboksilik asit grupları pH'a bağlı olarak ayrışırlar. Temelde pH 3 ve altında ayrışmazlar ve pH 10'a kadar artıkça ayrışma artar. Karboksilik asit reçineleri termal olarak kararlıdır. İyon değişimi ise aşağıdaki gibidir:



1.3.2.3. şelat iyon değiştirici reçineler

şelat, bir katyonun tek bir ligandta bulunan iki veya daha fazla elektron çifti sunan gruba bağlanmasıyla oluşan bir halkalı kompleksidir. Bu reçinelerin fonksiyonel grupları ligand değiştirici grup içinde elektron verici görev yapmaktadırlar.

İyon değişimi mekanizmasında, metal iyonu fonksiyonel gruplardaki tek bir ligand tarafından reğinedeki iyon ile yer değiştirmek üzere tutulur. şelatlaşma mekanizmasında ise metal iyonu fonksiyonel gruplardaki birden fazla ligand grubu tarafından tutulur ve şelat adı verilen halkalı bir yapı meydana gelir. şelat genellikle metal iyonu ile birlikte 5 atomdan meydana gelen halkalı bir yapıdır.

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözünmüş türlerin difüzyon yoluyla gözenekli katı adsorbana taşındığı ve ardından adsorbanın geniş iç yüzeyine yapıştırıldığı yüzey bazlı bir işlemdir. Bir adsorbat, bir yüzeye çekilen bileşene atıfta bulunur ve adsorban, bileşenin adsorbe edildiği katıya karşılık gelir (Bonilla-Petriciolet ve ark., 2017). Adsorpsiyon, bir adsorban maddenin yüzeyinde veya iki faz arasında oluşan ara yüzeyde adsorbatların toplanmasına karşılık gelir. Adsorbat moleküllerinin bağlanmasıyla adsorpsiyon alanı atomları indüklenir. İndüklenen atomların hareketinin inhibisyonu ile adsorban yüzeyi tetiklenir ve enerjisi düşer. Dolayısıyla adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik bir süreçtir. Adsorbatlar; elektrostatik çekim kuvveti, iyon değişimi, van der waals kuvvetleri, iyon çifti etkileşimleri, katyon-p ve hidrofobik hidrasyon yoluyla adsorban üzerine tutunabilir. Adsorpsiyon, fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon süreçleri ile tanımlanabilir. Adsorbatların, adsorban yüzeye bağlanması zayıf tersinir van der waals kuvvetleriyle ilerlemesi gerçekleşir. Kemisorpsiyon prosesinde ise temel olarak geri döndürülemez olan kimyasal bağların etkinliği söz konusudur. Bazı çalışmalar Cr (VI)'nın adsorpsiyonunu elektrostatik çekim, adsorpsiyon ve indirgeme yoluyla olduğunu varsaymıştır. Adsorbanın türü, doğası ve fonksiyonel grupları, metal ayırma mekanizmasını belirler (Pakade ve ark., 2019).

Adsorpsiyon, atıksudan kirletici maddelerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemlerinin tasarımı ve verimli çalışması, denge adsorpsiyon verilerini gerektirir. Denge izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin analizi ve tasarımı için modellemeyi tahmin etmede önemli bir rol oynar. Sentetik çözelti ve tekstil atıksuyundan boya arıtılmasında çeşitli tipte adsorbanlar kullanılmıştır (Tahir ve ark., 2016).

Adsorpsiyon süreçlerinin modellenmesi, gerçek yaşam uygulamaları için su arıtma teknolojilerinin tasarımı, işletimi, optimizasyonu ve kontrolü ile ilgilidir. Adsorpsiyon modelleri teorik, yarı deneysel ve ampirik olarak sınıflandırılabilir. Kütle transferi fenomeni göz önüne alındığında, basit analitik ifadeleri veya karmaşık cebirsel ve diferansiyel denklem sistemlerini içerebilirler.

Adsorpsiyon modelleri, özellikle çok bileşenli sistemlerin (yeraltı suyu, endüstriyel atık su ve atık su) analizinde uygulandığında gerçekten doğrusal değildir ve çok değişkenlidir. Bu nedenle, adsorpsiyon verilerinin modellenmesi, model parametrelerini uygun bir hata fonksiyonu ile belirlemek için doğrusal olmayan bir veri regresyon işlemini ve model performansını oluşturmak için ayrıntılı bir istatistiksel analizi ifade etmesi gereken zorlu bir matematik problemi olarak kabul edilir. Özet olarak, seçilen model matematiksel karmaşıklığı ile süreç için elde edilen doğruluk arasındaki bir uzlaşmayı yansıtmalıdır (Bonilla-Petriciolet ve ark., 2017).

1.4.1. Adsorpsiyon türleri

Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Son yıllarda, iyonik adsorpsiyon üçüncü bir tür olarak literatürde yer almaktadır.

1.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, moleküller arası çekim kuvveti zayıf van der Waals bağları ile sağlanır. Adsorbat, adsorban yüzeyine zayıf bağlarla bağlı olduğu için hareketli durumdadır ve adsorbat maddenin azalması durumunda adsorban yüzeyinden kolayca ayrılabilirler. Adsorban ve adsorbat yüzeyi arasında elektron değişimi ya da paylaşımı vardır. Adsorbat, adsorbanın belirli bölgelerinde değil tüm yüzeyinde dağılım gösterir. Adsorban yüzeyindeki kalınlık monomoleküler veya multimoleküler şekilde olabilir. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi gerekmez, düşük sıcaklıklarda bile hızlıdır. Bu adsorpsiyon türü için ΔH 'ın değeri 60 kJ/mol'den küçüktür (Karaoğlu, 2007).

1.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon işleminde, katı yüzeye yani adsorban üzerine tutunan sulu ortamda ya da gaz ortamında bulunan adsorbat iyon ya da moleküller arasında kimyasal etkileşim oluşur. Adsorban ve adsorbat arasında kuvvetli çekim kuvveti oluşur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon işlemi tersinmez bir olaydır. Tutunan tanecikler adsorbat yüzeyinde kalın bir tabaka oluştururlar ve yüzey üzerinde hareketsizdirler. Kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyonu ayırt etmek için adsorpsiyon entalpilerine bakılır. Kimyasal

adsorpsiyon, adsorbat ve adsorban arasındaki elektron değişimi ile karakterize edildiği için spektroskopik metodlar, yüzey bağlarının yapısını aydınlatmak için kullanılır.

1.4.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyonda, adsorban yüzeyi ile tutulan iyon yada moleküller arasında zıt yükten kaynaklanan elektrostatik etkileşim söz konusudur. Küçük çaplı ve fazla elektrik yükü olan iyonlar daha iyi adsorplanır. Katılar ve elektrolitli bir çözelti arasında bazen tersinir değişimler meydana gelir. Bu tür olaylara iyon değişimi adı verilmektedir. Bu olay sonucu pek etkilemez (Tasmakıran, 2010).

1.4.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

1.4.2.1. Adsorban yüzey alanı

Bir adsorpsiyon işlemi esnasında adsorpsiyon yüzdesini, adsorban özgül (spesifik) yüzey alanı etkilemektedir. Adsorbanın toplam yüzey alanının adsorpsiyon işleminde kullanılabilir kısmına özgül yüzey alanı denir. Adsorpsiyon işleminde yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı yüzey alanıyla paralel şekilde artar (Koçer, 2013).

1.4.2.2. Adsorban gözenek boyutu

Adsorbanlar mikro, makro ve mezo gözenekte olabilirler. Mikro boyutlu porların çapı 0.8-2 nm aralığında, mezo boyutlu porların çapı 2-50 nm aralığında ve makro boyutlu porların çapı 50 nm üzerindedir. Adsorbanlarda gözenekler büyük oldukça, yüzey alanı daha fazla yer tutarak kolay adsorbe sağlanır ancak adsorplama gücü ve adsorplama kapasitesi adsorbanın gözenek boyutu ile ters orantılıdır (Sevim, 2017).

1.4.2.3. pH

İyon değiştirme işleminde önemli kontrol parametrelerden biri pH değeridir. Ortam pH'ı birkaç sebepten ötürü reçinenin adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde adsorblandıkları için çözeltinin pH'ı diğer iyonların adsorpsiyonlarını etkiler. Ayrıca tutmayı asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de etkiler. Genellikle pH azaldıkça tutma artar (Treybal, 1980). pH aralığı daha

çok fonksiyonel grubun kuvvetine bağlıdır ancak aşağıdaki kurallar da uygulanabilir. pH değişim aralıkları aşağıda gösterilmiştir.

Kuvvetli asit katyon: 0-14

Zayıf asit katyon: pH 3-10

Kuvvetli baz anyon: 0-14

Zayıf baz anyon: pH 2-9

1.4.2.4. Sıcaklık

Reaksiyon hızını en fazla etkileyen parametre adsorpsiyon sıcaklığıdır. Sıcaklık, tutma hızını ve miktarını etkileyen önemli bir parametredir. Reaksiyonlar genelde ekzotermiktir. Bundan dolayı sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon derecesi artar. Eğer sıcaklık artması ile adsorpsiyon gerçekleşirse adsorpsiyon derecesi de artar (Göze, 2013). Sıcaklığa karşı dayanıklılık fonksiyonel grupların kararlılığı ile sınırlandırılmıştır. Çok kararlı olan katyon değiştiriciler 120-150 °C kadar çalışabilirler. Anyon değiştiriciler eğer uzun bir süre boyunca çalışacaklarsa 60°C üzerinde sıcaklığa maruz kalmamalıdır.

1.4.2.5. Temas süresi

Tutma işleminde temas süresi en önemli parametrelerden biridir. Reçinenin ilk temas anı çok önemlidir ve ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Etrafını çeviren sıvı filmdeki maddeyi çok hızlı bir şekilde adsorplamaya başlar. Tutma hızındaki azalma temas süresinin ilerlemesiyle doğru orantılıdır. Optimum temas süresi deneysel çalışmalar yapılarak belirlenir (Deler, 2011).

1.4.2.6. Reçine kapasitesi

İyon değiştirici reçine kapasitesi, reçinenin birim hacmi veya birim ağırlığı başına reçinenin tuttuğu iyon miktarı olarak tanımlanır. Toplam kapasite ise reçinenin yapısında bulunan iyonik grupların sayısıdır. Bir iyon değiştiricinin etkin kapasitesi daima toplam kapasitesinin altındadır. Etkin kapasite belli şartlar altında belirli bir denge reaksiyonunda iyon değiştirici reçinenin performansını ölçer. Reçine kapasitesi; iyon değiştirici malzemenin tabiatına, sıvının iyon değiştirici yatağından geçme hızına, sıvının

içerisindeki maddesel tuzların miktarına, rejenerasyon metoduna, rejenerasyon madde miktarına ve istenilen arıtım derecesine bağlıdır.

1.4.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, tutma işleminde önemli faktörlerden biridir. Adsorpsiyon izotermi, adsorban ve adsorbatın birbirleriyle nasıl etkileşime girdiğini açıklar. Bu nedenle reçine kapasitesinin belirlenmesinde ve reçine kullanımının optimize edilmesinde ana faktör olarak kabul edilir (Rafati ve ark., 2016).

İzoterm verilerinin analizi, tasarım amacıyla kullanılan ve sonuçları doğru şekilde temsil eden bir denklem geliştirmek için önemlidir. Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich izotermi genellikle deneysel izoterm verilerini ifade eder (Yasmine ve ark., 2012). Adsorpsiyon süreçlerini ifade etmek için adsorpsiyon izotermi adsorbe edilen reçine miktarı q_e (mg/g) ile denge solüsyon konsantrasyonu ve sabit bir sıcaklıkta C_e (mg/L) ile çizilmelidir (Yıldırım ve Bulut, 2020). Adsorpsiyon izotermi, bir adsorbatın sulu ortamdan bir katı faza tutulmasını yöneten olguyu açıklamak için kullanılır (Tahir ve ark., 2016).

Reçine maksimum kapasitesi, belirli koşullar kümesi altında tahmin edilebilir. Reçine kapasitesi yalnızca dengeye bağlıdır. Denge adsorpsiyon kapasitesi eğrileri, adsorbat iyonlarının adsorpsiyon izotermi sabit pH, derişim ve sıcaklık ile adsorbanlar üzerine ölçülmesiyle elde edilebilir. Bu nedenle deneysel modellere uyacak izoterm modelleri geliştirmek gerekir (Bonilla-Petriciolet ve ark., 2017).

1.4.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir modeli, adsorpsiyonun spesifik homojen adsorpsiyon bölgelerinde gerçekleştiğini ve moleküller arası kuvvetlerin adsorpsiyon yüzeyinden uzaklaştıkça hızla azaldığını varsayar. Bu izoterm modeli, tüm adsorpsiyon sitelerinin enerjisel olarak özdeş olduğu varsayımına dayanmaktadır (Tahir ve ark., 2016). Langmuir izotermi, eşit afiniteyi gösteren tek tabakalı yüzey kapsamı varsayımı için kullanılır. Adsorbat molekülleri için tüm bağlanma yerleri ve reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır (Langmuir, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_x K_L} + \frac{C_e}{q_x} \quad (1.10)$$

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilmiştir. C_e (mg/g), çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan iyonları ve q_e (mg/g) reçine kapasitesini ifade eder. Denklem 1.10'a göre çizilen grafiğin eğiminden q_x değeri ve kaymasından K_L değerleri hesaplanır. Bu denklemde K_L (L/mg), adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili bir sabittir (Ali ve ark., 2015). q_x , adsorpsiyonun maksimum reçine kapasitesini belirler (Yildirim ve Bulut, 2020).

Langmuir izotermi, lineer denklemle adsorbandaki tek tabakalı tutulmayı ve homojen bölgeleri gösterir (Yildirim ve Bulut, 2020).

Langmuir izotermi, boyutsuz sabit bir ayırma faktörü ile ifade edilebilir (Denklem 1.11).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.11)$$

Burada C_0 (mg/L) çözeltinin başlangıç konsantrasyonunu ve R_L değeri boyutsuzluk faktörünü tanımlar. R_L değeri 1'den büyük olduğunda adsorpsiyon işleminin olumsuz, 1'e eşit olduğunda doğrusal, 0 ile 1 arasında olduğunda adsorpsiyonun olumlu ve 0 olduğunda adsorpsiyonun geri döndürülemez olduğunu açıklar.

1.4.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, ideal olmayan ve tersine çevrilebilir adsorpsiyonu tanımlayan ilişkiyi anlamak için kullanılır ve tek tabakanın oluşumu ile sınırlı değildir. Bu izoterm modeli, adsorpsiyon afinitelerinin düzgün olmayan dağılımı nedeniyle çok katmanlı ve sistemin heterojenliğini varsayar (Tahir ve ark., 2016). Freundlich izotermi heterojen sistemleri tanımlar ve denklemi aşağıda verilmiştir (Denklem 1.12) (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.12)$$

Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemi doğrusallaştırılarak aşağıdaki gibi gösterilir (Freundlich, 1906):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.13)$$

Denklem 1.13 kullanılarak $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiği çizilir. Burada q_e (mg/g), adsorbanın birim başına tuttuğu madde miktarını, C_e (mg/L), çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan madde miktarını ifade eder. Doğrunun eğiminden $1/n$, yüzey heterojenliğini gösteren ampirik parametre değeri ve kesim noktasından K_F , adsorpsiyon sabiti hesaplanır. Prosesin tipi n parametresi ile belirlenir. $n=1$ ise, proses doğrusaldır; $n>1$ olduğunda kimyasal; $n<1$ olduğunda fizikseldir (Okumuş ve Doğan, 2019).

1.4.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

D-R izoterm modeli, Polanyi adsorpsiyon teorisinden yola çıkılarak geliştirilmiştir. Bu izoterm, adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon veya fiziksel adsorpsiyon olduğu hakkında yorum yapabilmeyi sağlar. Langmuir izotermine göre daha genel kabul edilir çünkü yüzey homojenizasyonu gerekmez (Dubinin ve Radushkevich, 1947). D-R izoterm model denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (1.14)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.15)$$

$$E = (2K)^{-1/2} \quad (1.16)$$

Denklem 1.14 kullanılarak $\ln q_e$ değerlerine karşı ε^2 değerleri grafiği çizilir. Burada q_e (mg/g), adsorbanın birim başına tuttuğu madde miktarını ve ε , Polanyi potansiyelini tanımlar. Grafiğin eğiminden β (mol^2/j^2), ortalama serbest enerji değeri ve kesim noktasından q_{max} (mg/g), adsorpsiyonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi değeri hesaplanır. ε değeri Denklem 1.15'de R (8.314 j/mol K), ideal gaz sabiti, T (K), sıcaklık

ve C_e (mg/L), çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan madde miktarı değerleri yerine konularak hesaplanır. Denklem 1.16'da β değeri yerine koyularak E (kJ/mol), adsorpsiyon enerjisi hesaplanabilir (Bonilla-Petriciolet ve ark., 2017).

1.4.3.4. Scatchard izotermi

Scatchard izoterm modeli, adsorpsiyon proses mekanizması ve adsorpsiyon prosesinin Langmuir veya Freundlich izotermine uygunluğu hakkında bilgi verir. Scatchard analizi, adsorbatın karakteristik özelliklerinin araştırılması bakımından Langmuir ve Freundlich modellerinden daha güvenilirdir. Scatchard izotermine grafiğin doğrusallığa yaklaşması Langmuir izotermine yaklaştığını gösterir. Bu durum, adsorpsiyonun tek tabakalı adsorpsiyona daha yakın olduğuna gösterir.

$$\frac{q_e}{C_e} = Q_s K_s - q_e K_s \quad (1.17)$$

Denklem 1.17 kullanılarak q_e/C_e 'ye karşı q_e grafiği çizilerek doğrunun eğiminden K_s değeri, kesim noktasından Q_s değerleri hesaplanır. Burada q_e (mg/g), adsorbanın birim başına tuttuğu madde miktarını, C_e (mg/g) çözelti içerisinde adsorban tarafından tutulmadan kalan madde miktarını, K_s , adsorpsiyon bağlanma sabitini ve Q_s (mg/g), adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade eder.

1.4.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın adsorpsiyon dinamiğinin daha iyi anlaşılması için önemlidir. Bu nedenle kinetik parametreler, adsorpsiyon sürecinin tasarımında ve modellemesinde önemli bir rol oynar ve beklenen model olarak, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbe edilen moleküllerin sayısı hakkında bazı bilgiler sağlayabilir. Bu bilgiler, büyük sistemleri tasarlamak için kullanılabilir (Rafati ve ark., 2016).

1.4.4.1. Yalancı-birinci-derece kinetik

Yalancı-birinci-derece kinetik modeli katı maddelerin adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkilidir (Karakurt, 2019).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1.18)$$

q_e : denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_1 : hız sabiti (1/dk)

Denklem 1.18 doğrusallaştırılarak Denklem 1.19'a dönüşür. Aşağıdaki denklemde $\ln(q_e - q_t)$ 'e karşı t grafiği çizildiğinde grafiğin eğiminden hız sabiti olan k_1 değeri hesaplanır. Verilere göre grafiğin kaymasından q_e değeri hesaplanabilmektedir. Deneysel olarak bulunan q_e değeri ile verilere göre hesaplanan q_e değerleri karşılaştırılarak birbirlerine olan yakınlığından, çalışılan adsorpsiyonun kinetiğinin yalancı-birinci-derece kinetiğe yakınlığı belirlenir (Karakurt, 2019).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.19)$$

1.4.4.2. Yalancı-ikinci-derece kinetik

Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli genellikle kemisorpsiyon prosesine uygundur (Karakurt, 2019).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.20)$$

q_e : denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_2 : hız sabiti (1/dk)

Denklem 1.20'de verilen eşitliğe göre t/q_t 'ye karşı t grafiği çizildiğinde grafiğin eğiminden q_e değeri, grafiğin kaymasından ise hız sabiti olan k_2 değeri hesaplanır. Deneysel olarak bulunan q_e değeri ile verilere göre hesaplanan q_e değeri karşılaştırılarak

birbirlerine olan yakınlığından, çalışılan adsorpsiyonun kinetiğinin yalancı-ikinci-derece kinetiğe yakınlığı belirlenir (Karakurt, 2019).



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Suganya ve Kumar, farklı deney şartlarında adsorban olarak kahve atığından elden edilen aktif karbonu kullanarak sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının giderilmesi araştırılmışlardır. Aktif karbon, maksimum adsorpsiyon verimi sağlamıştır. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 156.7 mg/g olarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon termodinamiğine bakıldığında prosesin ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir. Kahve atığı bazlı aktif karbonların sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının giderilmesinde etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Suganya ve Kumar, 2018).

Kan ve ark., yaptıkları bir çalışmada, altı değerlikli kromun sentetik atıksulardan uzaklaştırılması için adsorban olarak, yeraltı suyu arıtma atıkları ile kaplanmış silis kumunu kullanılmışlardır. Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, çözelti pH'ı, adsorban miktarı, çözelti sıcaklığı ve temas süresinin giderim üzerindeki etkilerini değerlendirmek için bir dizi adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Düşük pH değerlerinde adsorbanın Cr (VI) gideriminde yüksek verimlilik sağladığı görülmüştür. pH 4'te en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve bu değer 0.27 mg/g olarak hesaplanmıştır. Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyon sürecini en iyi şekilde tanımlamıştır. 298'den 318 K'ye kadar, kinetik verilerin yalancı-ikinci-derece modellerle ($R_2 > 0.981$) yüksek korelasyonu ve oldukça pozitif bir aktivasyon enerjisi değeri (22.7 kJ/mol), kemisorpsiyonun hız kontrol adımı olduğunu göstermiştir (Kan ve ark., 2017)

Miretzky ve Cirelli tarafından yapılan çalışmada, Cr (VI) iyonlarının giderimi için doğal ve modifiye edilmiş lignoselülozik adsorbanların kullanımı incelenmiştir. Farklı deneysel koşullar altında Cr (VI) iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Cr (VI) iyonlarının giderilmesinde kullanılan talaşın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0.20 mg/g ve pirinç kepeğinin ise 285.71 mg/g olarak bulunmuştur (Miretzky ve Cirelli, 2010).

Kołodnyńska ve ark., tarafından yapılan bir çalışmada, polistiren bazlı iyon değiştirici kullanılarak sulu çözeltilerden Cu (II) ve Zn (II) iyonlarının giderimi incelenmiştir. Araştırmaya dayalı olarak farklı fonksiyonel aktif gruplara sahip kuvvetli bazik iyon değiştirici Lewatit MonoPlus MP 500 ve zayıf bazik iyon değiştirici Lewatit MP 62 jel ve makro gözenekli polistiren anyon değiştiricilerin uygulanabilirliği incelenmiştir. Sorpsiyon prosesini ve sorpsiyon kinetik modelini etkileyen faktörleri belirlemek için

deneyler yapılmıştır. Kullanılan iki adsorban için adsorpsiyon kinetik modelinin yalancı-birinci-derece modele uygun olduğu ve izoterm modeli olarak Langumir izoterminin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Lewatit MonoPlus MP 500 iyon değiştiricinin Cu (II) için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde verimliliği sırasıyla 6.26 mg/g, %98 iken, Zn (II) için 5.36 mg/g, %82 olarak bulunmuştur. Reçine için optimum temas süresi her iki metal için 120 dk olarak belirlenmiştir. Lewatit MP 62 Cu (II) için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde verimliliği sırasıyla 3.17 mg/g, %50 iken, Zn (II) için 2.81 mg/g, %43 olarak bulunmuştur ($C_0=1\text{Mm}$). Lewatit MonoPlus MP 500 için % adsorpsiyon değerlerine bakıldığında pH 6-9 aralığında %80 adsorpsiyon verimliliğine ulaştığı, pH 6'nın altındaki değerlerde ise kademeli olarak azaldığı, Lewatit MP 62 için pH 2 ve 3 değerlerinde yaklaşık %60 ile maksimum adsorpsiyon verimliliğine ulaşıldığı sonucuna varılmıştır. Yapılan araştırmalar neticesinde, polistiren bazlı anyonik iyon değiştirici reçinelerin atık sulardaki ağır metalleri gidermek için kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır (Kołodzyńska ve ark., 2008).

Deng ve ark., yaptıkları bir çalışmada, gözenekli güçlü bazik anyon değiştirici PCl (polikaprolakton) kullanılarak elektrokaplama atıksularından Cr (VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. PCl reçinesi iyi kimyasal ve termal stabiliteye sahiptir. PCl reçinesinin pH 2-5 aralığında adsorpsiyon kapasitesi 139.0 mg/g olarak bulunmuştur. Kullanılan iyon değiştirici için Cr (VI)'nın adsorpsiyon kinetik modeli birinci-derece-kinetik modele daha uygundur. Hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine uygun olduğu görülmüştür. PCl reçinesinin elektrokaplama atıksularındaki Cr (VI) iyonlarının giderilmesinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Deng ve ark., 2012).

Rashid ve ark., kuvvetli anyonik iyon değiştirici Spectra/Gel IE 1X8 reçine kullanılarak atıksulardan Cr (VI) iyonları etkili bir şekilde giderilmiştir. 100 mg/L'ye kadar başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu için 30 dk içerisinde dengeye ulaşılmıştır. 1 mg/L adsorban derişimi ile Cr (VI)'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 173.8 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik veriler göz önüne alındığında, sözde ikinci-derece-kinetik modelin uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izoterminin Freundlich izoterminden daha uygun olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan izoterm parametreleri, Spectra/Gel üzerinde Cr (VI)'nın uygun adsorpsiyonunu doğrulamıştır (Rashid ve ark., 2014b).

Hernández-Hernández ve ark. tarafından yapılan bir araştırmada, doğal kil ve demir klorür ile modifiye edilmiş parlak mavi Brilliant Blue FCF boyasının adsorpsiyon karakteristiği araştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden pH, temas süresi, boya konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Kimyasal işlemlerden sonra kilin yapısında önemli bir değişikliğe uğramadığı görülmüştür. pH değişimi, modifiye edilmemiş kilde boyanın tutulmasını etkilemiştir ancak bu etki demir modifiyeli kilde gözlenmemiştir. Modifiye edilmemiş kil için denge süresi ve sorpsiyon kapasitesi sırasıyla 48 saat ve 6.16 mg/g iken, demir ile modifiye edilmiş kil için 24 saat ve 14.22 mg/g olarak belirlenmiştir. Sorpsiyon kinetiği sonuçları en iyi yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece modellere uyarlanmıştır. Adsorpsiyon izotermi en iyi Langmuir modeline göre ayarlanmıştır ve bu da her iki kilin homojen bir yüzeye sahip olduğunu gösterir (Hernández-Hernández ve ark., 2013).

Balan ve ark., sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi için jel formda iki güçlü anyonik reçine olan Purolite A-400 (stirendivinilbenzen) ve Purolite A-850 (akrilik) kullanmışlardır. Soprsiyon etkinliği için fazların temas süresi, çözelti pH'ı, reçine miktarı, sıcaklık ve uygun başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu belirlenmiştir. Cr (VI) gideriminin adsorpsiyon verimliliği pH 4-5.3 aralığında %99 ile maksimum değere ulaşmıştır. Optimum reçine miktarı 6 g/L ve uygun başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon termodinamiğine bakıldığında sıcaklığın artmasıyla Cr (VI) gideriminin daha etkili olduğu görülmüştür. Denge adsorpsiyon verileri Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri için uygulanmıştır. Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır ve bu izoterme göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi A-400 reçinesi için 120.55 mg Cr (VI)/g ve A-850 reçinesi için 95.82 mg Cr (VI)/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik verileri sonucunda ikinci-derece-kinetik modelin daha uygun olduğu görülmüştür (Balan ve ark., 2013).

Jain ve Sikarwar tarafından aktif karbon ve aktif yağı arındırılmış hardal kullanılarak sulu çözeltilerden Amaranth azo boyasının giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden temas süresi, sıcaklık, pH, adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu parametreleri incelenmiştir. Yağı alınmış hardalın pH 2-5 aralığında %75 boya giderimiyle maksimum adsorpsiyon verimliliğine ulaşırken, aktif karbonun pH 2-10 aralığındaki tüm değerlerde %100'lük bir giderim sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon kinetik modelinin her iki adsorban için yalancı-birinci-derece kinetik modele uygun

olduğu belirlenmiştir. Denge çalışmaları sonucunda her iki adsorbanın hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine uygun olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, yağ atıklarından elde edilen yağı alınmış hardalın ve aktif karbonun sulu çözeltilerden Amaranth azo boyasını giderimi için etkili adsorbanlar olarak kullanabileceği tespit edilmiştir (Jain ve Sikarwar, 2011).

Munagapati ve ark., avokado tohumu tozu kullanarak sulu çözeltilerden Acid Yellow 17 ve Amaranth boyar maddelerinin giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon izoterm modeli olarak Langmuir izoterminin uygun olduğu görülmüştür. Bu izoterme göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi Acid Yellow 17 için 42.7 mg/g ve Amaranth için 89.2 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki boyar madde için optimum pH 2 olarak belirlenmiştir. pH 2'nin üzerindeki değerlerde adsorpsiyon verimliliği giderek düşmüştür. Başlangıç boya konsantrasyonları 100-1000 mg/L olacak şekilde numuneler hazırlanmış ve 50 mg adsorban kullanılmıştır. Dengeye ulaşılması için optimum temas süresi 120 dk olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-ikinci-derece kinetik model olarak seçilmiştir. Elde edilen veriler neticesinde avokado tohumu tozlarını sulu çözeltilerden Acid Yellow 17 ve Amaranth boyalarının giderilmesi için başarıyla kullanılabileceği görülmüştür (Munagapati ve ark., 2021).

Mashkour ve ark., nar kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Amaranth boyasının giderilmesini hedeflemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarında; sulu çözelti pH'ı, başlangıç Amaranth konsantrasyonu, temas süresi, adsorban miktarı parametreleri incelenmiştir. Sulu çözeltilerin pH'ları 3-11 aralığında ayarlanarak maksimum adsorpsiyon verimliliğine ulaşan pH 3 optimum değer olarak alınmıştır. Optimum adsorban miktarı 0.25 g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetik verileri incelendiğinde ikinci-derece kinetik model uygun olmuştur. İzoterm denge çalışmalarında, Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu izoterme göre Amaranth gideriminde nar kabuğunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3.448 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler sonucunda adsorpsiyon prosesinin endotermik bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Tüm veriler neticesinde sulu çözeltilerden Amaranth boyasının giderilmesinde nar kabuğu adsorbanının kullanılmasının etkili olacağı sonucuna varılmıştır (Mashkour ve ark., 2013).

Mafra ve ark., portakal kabuklarını kullanarak özellikle tekstil endüstrisi atıksularında yüksek miktarda bulunan Brilliant Blue boyasının giderimini araştırmışlardır. Bu boya ve adsorban ile bir dizi denge deneyleri gerçekleştirilmiştir. Boya konsantrasyonunun 30-250 mg/L aralığında dengeye ulaşma süresi 15 saat olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın 20°C'den 60°C'ye çıkmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi 9.7 mg/L'den 5.0 mg/L'ye kadar azalmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisi adsorpsiyon için uygun bulunmuştur. Portakal kabuğu üzerinde boya adsorsiyonunun termodinamik analizi sonucu endotermik olduğu tespit edilmiştir. Sentetik bir tekstil atıksuyundan Brilliant Blue boyasının uzaklaştırılması için adsorban olarak portakal kabuğunun kullanılması başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir (Mafra ve ark., 2013).

Pürüzlü yüzeylere ve gözenekli yapılara sahip bakır oksit nano parçacıklardan oluşan mikro küreler (Cu_2O SPs), oda sıcaklığında tek adımlı bir indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. Cu_2O SPs tarafından sulu çözeltiden Amaranth boyasının adsorpsiyonla uzaklaştırılması incelenmiştir. Kinetik ve izoterm çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin yalancı-ikinci-derece olduğunu ve Freundlich modeline uygun olduğunu göstermiştir. D-R izoterm modeli, adsorpsiyonun fiziksel bir süreç olduğunu göstermiştir. 20°C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, Amaranth adsorpsiyonu için belirlenen en yüksek değer 7627 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon için termodinamik parametreler araştırılmıştır. Amaranth boyasının, Cu_2O SPs üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik ve fiziksel bir adsorpsiyon işlemi olarak kabul edilebileceğini göstermiştir (Liao ve Wang, 2018).

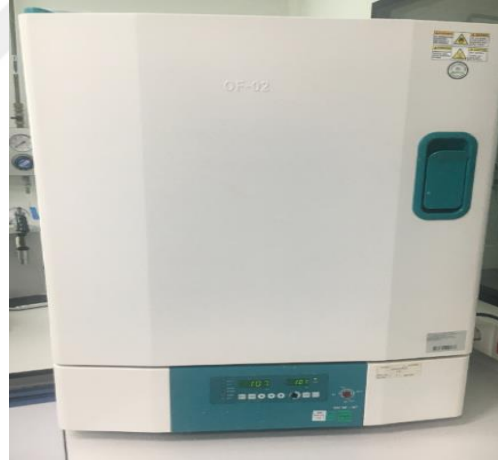
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Sulu çözeltilerin pH'larını ayarlamak için 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Cr (VI) stok çözeltisi, $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak hazırlanmıştır. Brilliant Blue FCF (BB FCF) ve Amaranth (AMR) boya ları Neelicon Food Dyes-Yılmaz Kimya firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır ve deneysel çalışmalar için bu kimyasalların sulu çözeltileri deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

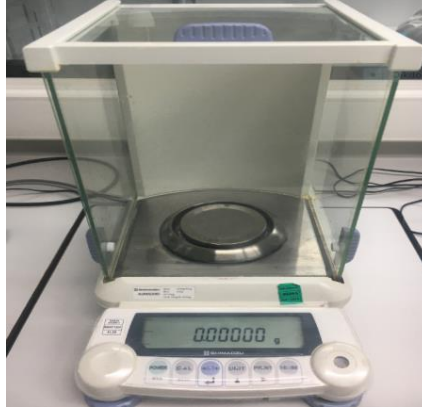
3.2. Kullanılan Cihazlar

Zade Vital İlaç Kimya Gıda San. Tic. A.Ş.'ye ve Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne ait cihazlar kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Etüv

Deneylerde kullanılan laboratuvar malzemelerinin kurutma işlemleri Jeio Tech of-02 marka etüv kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.1).



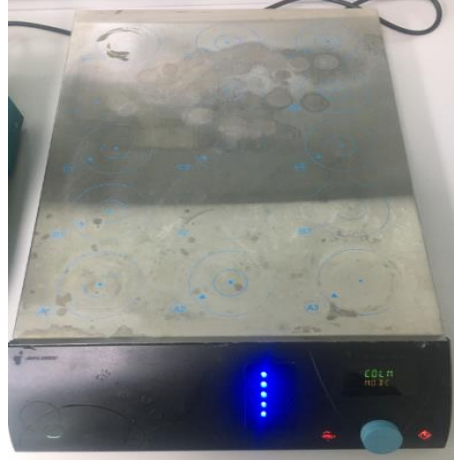
Şekil 3.2. Hassas terazi

Kimyasalların tartımlarında kalibrasyonu yapılmış Shimadzu Auw 220 D marka hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.3. Deiyonize su

Tüm deney çalışmalarında Merck Millipore Direct-Q3 UV Ultrapure (Type 1) Water marka deiyonize su cihazı kullanılarak çözeltiler hazırlanmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.4. Manyetik karıştırıcı

Çözelti numunelerinin homojenliğini sağlamak amacıyla Jeio Tech MS-53M marka çok konumlu manyetik karıştırıcı cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.5. pH-metre

Sulu çözelti numunelerinin pH'ları, inoLab pH7310P marka pH-metre ile ölçülmüştür (Şekil 3.5).



Şekil 3.6. Çalkalayıcı

Numunelerin homojen bir şekilde çalkalanması için Jeio Tech SKF-2025 markalı çalkalayıcı ve GFL 3033 model çalkalayıcı kullanılmıştır (Şekil 3.6).



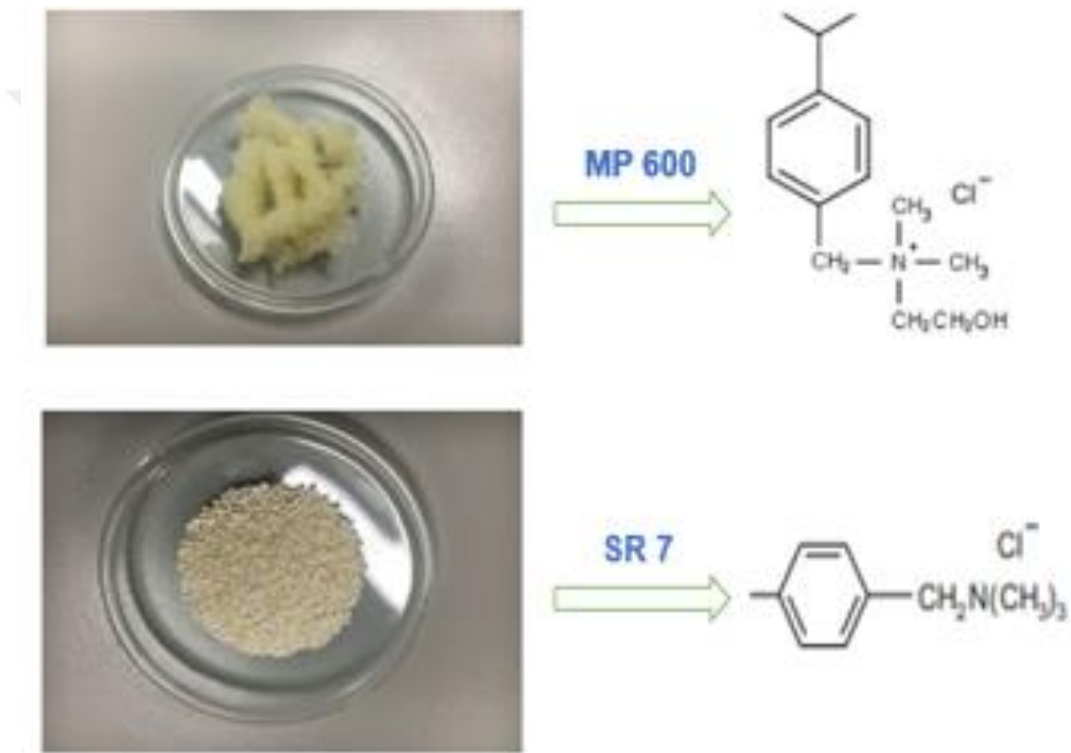
Şekil 3.7. UV-Visible spektrofotometresi

BB FCF, AMR ve Cr (VI) derişim tayinleri Shimadzu marka UV-1800 Spektrofotometresi ve Shimadzu marka UV-1700 Spektrofotometresi ile yapılmıştır (Şekil 3.7). UV-Visible spektrofotometresi ile ölçümler: BB FCF boyası için 625 nm, AMR boyası için 540 nm ve Cr (VI) için 375 nm’de yapılmıştır.

3.3. Kullanılan İyon Değiştirici Reçineler

3.3.1. Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7

Kuvvetli anyon değiştirici olan Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri ile sulu çözeltilerden BB FCF ve AMR boyalarının giderilmesi çalışılmıştır. Ticari adı Lewatit olan iyon değiştirici reçineler endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın kullanılmaktadır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri ve kimyasal formülleri

Polistiren matriksine sahip Lewatit SR 7 reçinesi kuaterner amonyum tip I fonksiyonel grubuna sahip makrogözenekli ve Cl formunda kuvvetli bazik anyon değiştiricidir. Toplam kapasitesi 0.6 eq/L'ye eşittir. Ortalama tanecik boyutu 0.57–0.67 mm, çalışma sıcaklığı maksimum -80°C ve pH çalışma aralığı 0-14'tür (Wawrzkievicz ve ark., 2018). Stiren divinilbenzen matriksine sahip Lewatit MP 600 reçinesi kuaterner amonyum tip II fonksiyonel grubuna sahip kuvvetli anyonik reçinedir. Bu reçine makrogözenekli ve Cl iyonik formuna sahiptir. Toplam kapasitesi 1.1 eq/L'ye eşittir. Ortalama tanecik boyutu

0.55-0.65 mm, çalışma sıcaklığı maksimum -20°C ve 40°C, pH çalışma aralığı 0-14'tür. Aşağıdaki Çizelge 3.1'de her iki reçinenin temel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan anyonik (bazik) iyon değiştirici reçineler ve özellikleri

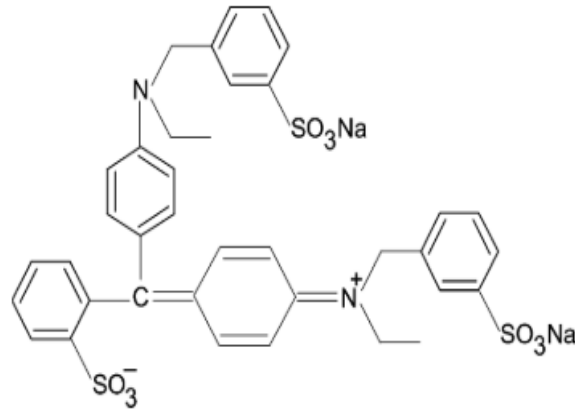
Reçine Adı	Reçine Yapısı	Reçine Özelliği	Fonksiyonel Grup	İyonik Form	Tanecik Boyutu (mm)	Toplam Kapasite (min.) eq/L
Lewatit Monoplus MP 600	Stiren divinilbenzen kopolimeri	Kuvvetli bazik	Kuaterner amin, tip II	Cl	0.55-0.65	1.1
Lewatit Sybron Ionac SR 7	Makrogözenekli çapraz bağlı polistiren	Kuvvetli bazik	Kuaterner amin, tip I	Cl	0.57–0.67	0.6

Kuvvetli bazik anyon değiştiricilerin fonksiyonel gruplarını kuaterner amin grupları oluşturur. Bu anyon değiştiriciler, kimyasal aktivasyon sürecinde kullanılan amin çeşidine bağlı olarak Tip I ve Tip II olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Tip I, üç metil grubuna sahipken, Tip II' de bu metil gruplarının birinin yerine bir etanol grubu vardır. Her iki reçine tipi atıksulardan anyon giderimi için uygundur. Tip I reçineler yüksek sıcaklıklılara karşı dayanıklıdır ve yüksek alkalinite ile yüksek silika gideriminin tercih edildiği sularda kullanılabilirler. Rejenere edilmeleri Tip II'den daha zordur. Tip I reçineler ayrıca klorür formunda hidroksil formuna geçerken su içerisinde Tip II'den daha çok şişerler (Kıvanç, 2011).

3.4. Kullanılan Boyar Maddeler

3.4.1. Brilliant Blue FCF

Parlak mavi BB FCF, petrolden elde edilen aromatik hidrokarbonlar kullanılarak üretilen sentetik bir azo boyar maddedir. Kimyasal formülü $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ olan kimyasal bir bileşendir (Şekil 3.9) (Flury ve Flühler, 1994). 792.85 g/mol molar kütlesine sahiptir. Bu boya, suda çok iyi çözünür ve sulu çözeltisi yaklaşık 629.5 nm'lik bir dalga boyuna sahiptir (Hernández-Hernández ve ark., 2013). BB FCF molekülünde bulunan üç sülfonik asit grubu suda yüksek çözünürlük ve baskın olarak anyonik özellik sağlamaktadır.

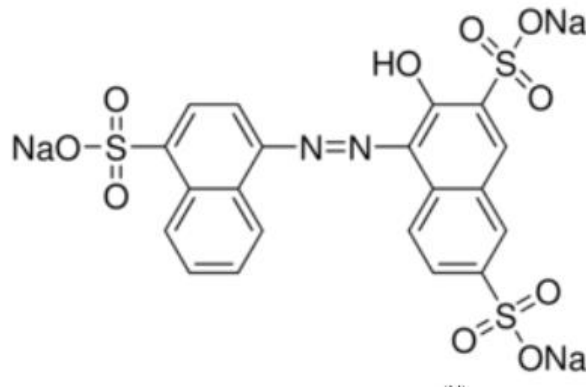


Şekil 3.9. BB FCF boyasının yapısı

BB FCF genellikle dondurmalarda, konserve bezelyelerde, süt ürünlerinde, tatlılarda ve içeceklerde bulunur. Ayrıca sabun, şampuan ve diğer hijyen ve kozmetik uygulamalarında da kullanılır (Shahmoradi ve ark., 2011). Özellikle gelişmiş ülkelerde yasaklanmadan önce içecekler, süt ürünleri, tozlar, jöleler, şekerler, kremler, şuruplar ve ekstraktlarda birkaç yıl yaygın bir gıda katkı maddesi olarak kullanılmıştır (Gupta ve ark., 2006).

3.4.2. Amaranth

AMR boyası, katrandan elde edilen aromatik hidrokarbonlar kullanılarak üretilen sentetik bir azo boyadır. Kimyasal bileşimi $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$ 'tür ve 604.473 g/mol molar kütesine sahiptir (Şekil 3.10). Anyonik bir boya olan AMR, genellikle kozmetik sektöründe yaygın olarak kullanılan bir azo boyadır (Shahmoradi ve ark., 2011). AMR 520 nm'de maksimum absorpsiyon dalga boyuna sahiptir (Mashkour ve ark., 2013).

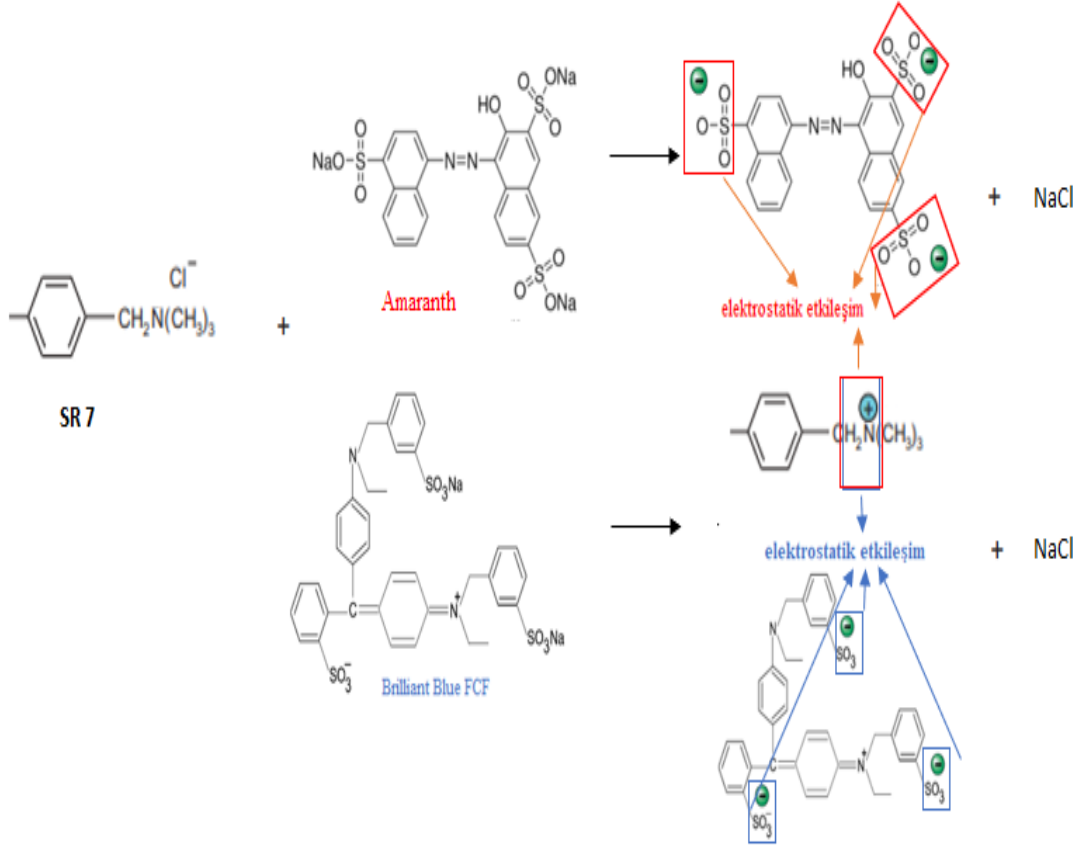


Şekil 3.10. AMR boyasının yapısı

120°C'de erimeden ayrılan kırmızımsı-kahverengi, koyu kırmızıdan mora kadar renk verir. Yapısında üç sülfonik grubunun bulunması boyaya iyonik özellik verir ve sulu ortamda kolay çözünebilmesini sağlar. Bu da boyanın toprağa ve suya rahatça karışmasını sağlamaktadır.

AMR boyası, toz formunda anyonik bir boyadır. Doğal ve sentetik elyaflara, deriye, kağıda ve fenolformaldehit reçinelerine uygulanabilir. AMR, adını kırmızı rengi ve yenilebilir protein açısından zengin tohumlarıyla ayırt edilen bir bitki olan Amaranth tanesinden almıştır. AMR tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. 1976'dan beri Amerika Birleşik Devletleri'nde Gıda ve İlaç İdaresi tarafından şüpheli bir kanserojen olduğu için gıda boyası olarak yiyeceklerde ve kozmetik sektöründe kullanımı yasaklanmıştır (Mashkour ve ark., 2013).

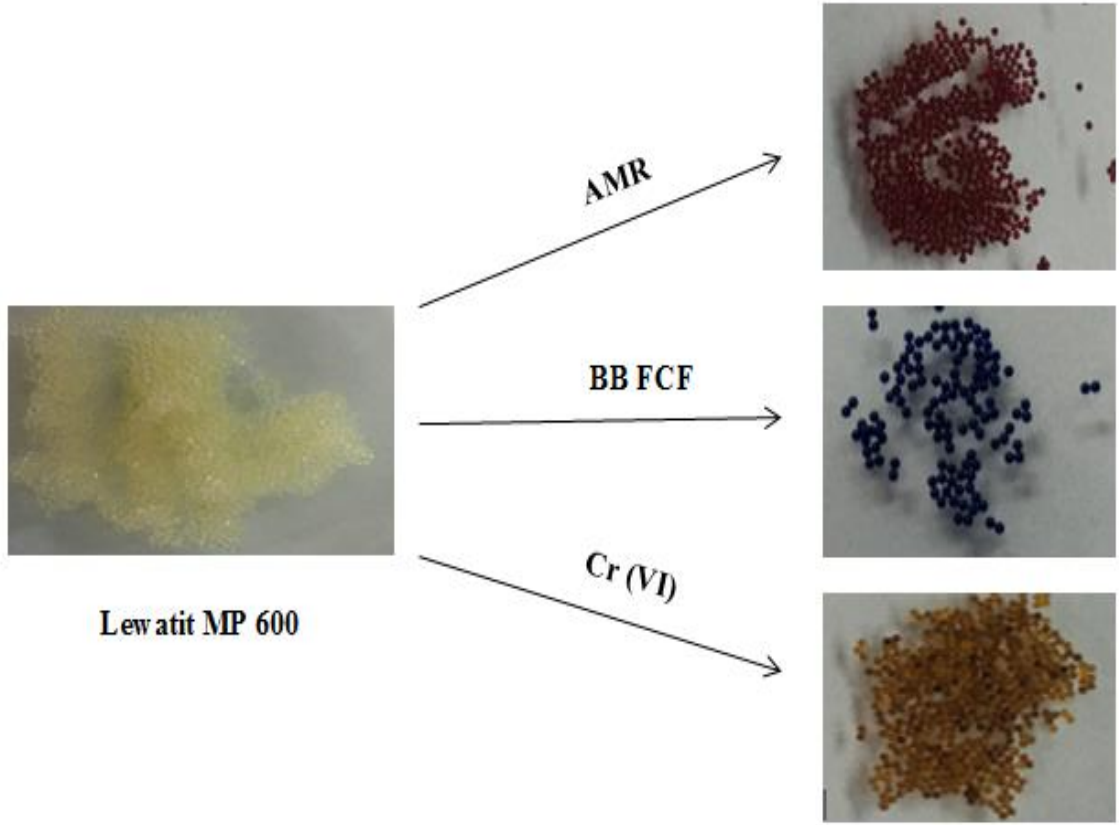
Kullanılan Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin BB FCF ve AMR boyalarının giderimi üzerinde, reçine ile boyar maddeler arasındaki etkileşim önemlidir. Bu boyaların anyonları ile polistiren matriksine sahip kuvvetli bazik anyon değiştirici olan Lewatit SR 7 reçinesi arasındaki elektrostatik etkileşimler Şekil 3.11'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Lewatit SR 7 reçinesi ile AMR ve BB FCF boya ları arasındaki etkileşim

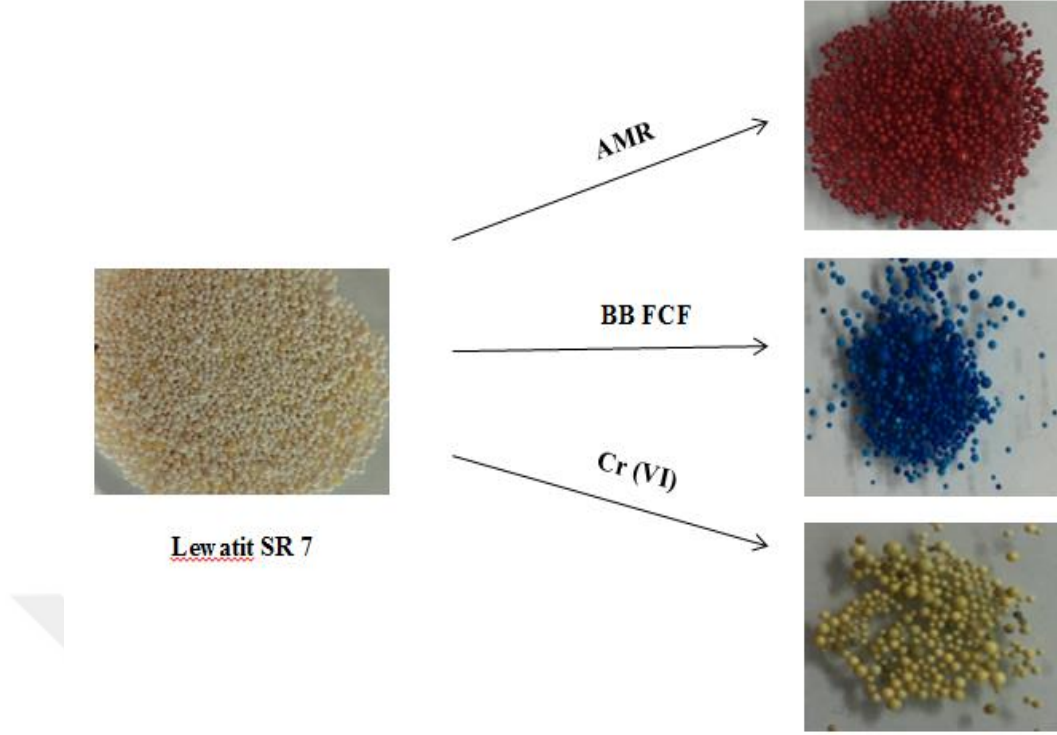
AMR ve BB FCF boya larının tutulmasında kuvvetli bazik anyon değ iş tirici Lewatit SR 7 reçinesi ile farklı etkileş im türleri söz konusudur. Pozitif yüklü bu reçinenin fonksiyonel grubu ile negatif yüklü AMR ve BB FCF boya larının sülfonik grupları arasındaki elektrostatik etkileş imler ana mekanizma olarak kabul edilir. Lewatit SR 7 reçinesinin AMR ve BB FCF boya larına yönelik yüksek kapasitesi, bu reçinenin kuaterner amonyum fonksiyonel gruplarının azotu ile boya ların NH_2 grupları arasındaki hidrojen bağ larının oluş umundan kaynaklanabilir. AMR ve BB FCF boya larının hidroksil gruplarının oksijen atomu veya azo grubunun azot atomu, su molekülleri aracılığıyla etkileş ime girebilir (Wawrzkie wicz ve ark., 2018). Reçine-boya arasında birden fazla bağ lanma kuvveti bulunmaktadır. Elektrostatik etkileş im, hidrofobik etkileş im veya hidrojen bağ ı yoluyla boyanın, kuvvetli anyonik özelliğe sahip reçine tarafından tutuldu ğ unu göstermektedir (Wawrzkie wicz, 2012).

Lewatit MP 600 reçinesi üzerine BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) tutunmasından sonraki reçine gör ü ntü leri Ş ekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boya ve Cr (VI) giderimi sonrası görüntüleri

Lewatit SR 7 reçinesi üzerine BB FCF ve AMR boya ve Cr (VI) tutunmasından sonraki reçine görüntüleri Şekil 3.13’de gösterilmiştir.



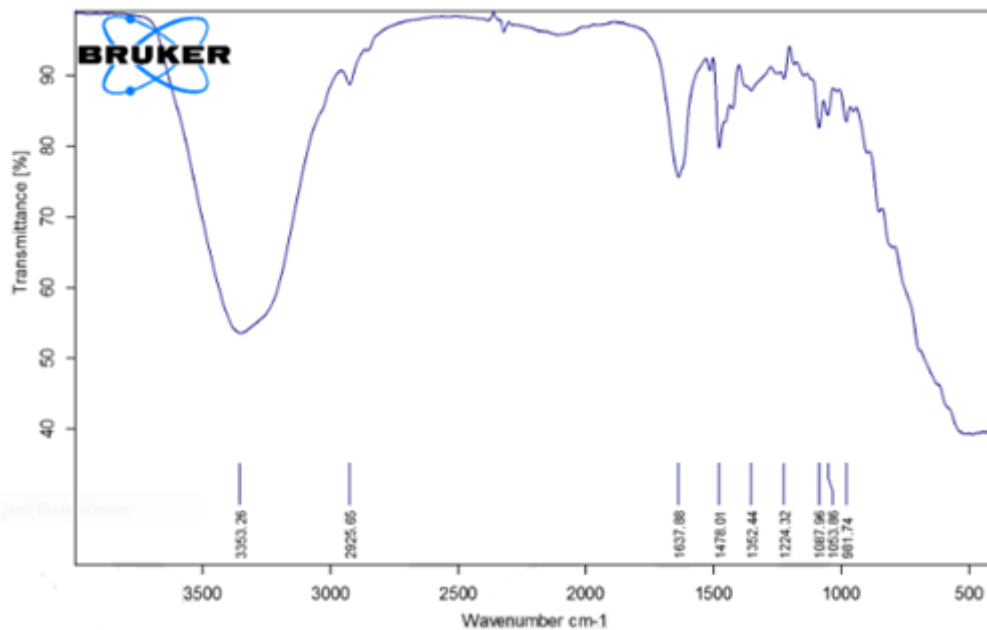
Şekil 3.13. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası görüntüleri

3.5. FTIR Analiz Sonuçları

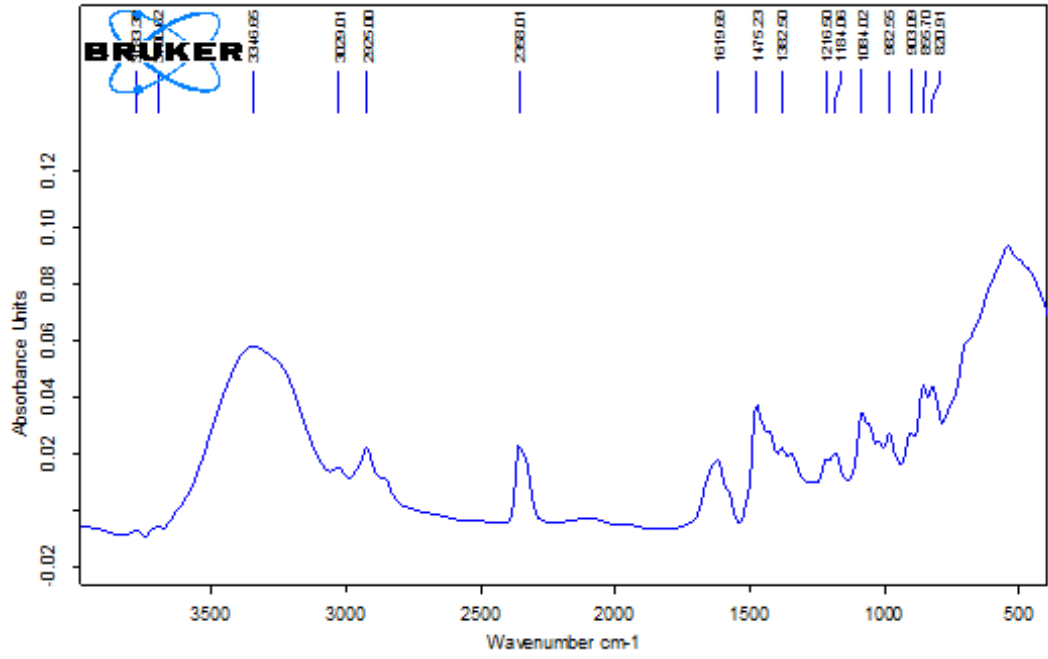
Şekil 3.14 ve Çizelge 3.2 incelendiğinde, 3353 cm^{-1} olan bant yüzey üzerindeki OH^- gruplarının varlığına işaret eder (Liu ve ark., 2013). 2925 cm^{-1} bandında bulunan pik, alifatik $-\text{CH}_2$ ve CH_3 gruplarında şiddetli C-H bağlarının titreşimlerine aittir (Ngah ve Fatinathan, 2008). 1637 cm^{-1} ve 1478 cm^{-1} 'de görülen bantlar orta dereceli C=C bağlarından kaynaklanmaktadır (Zhou ve ark., 2014). 1352 cm^{-1} bandı C-N gruplarının gerilme titreşimlerini ve 1224 cm^{-1} bandı yapıdaki C-N gerilme titreşimlerini gösterir. $981\text{-}1087\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşimlerine aittir.

Çizelge 3.2. Bazı organik grupların frekans aralıkları (Beşergil, 2015)

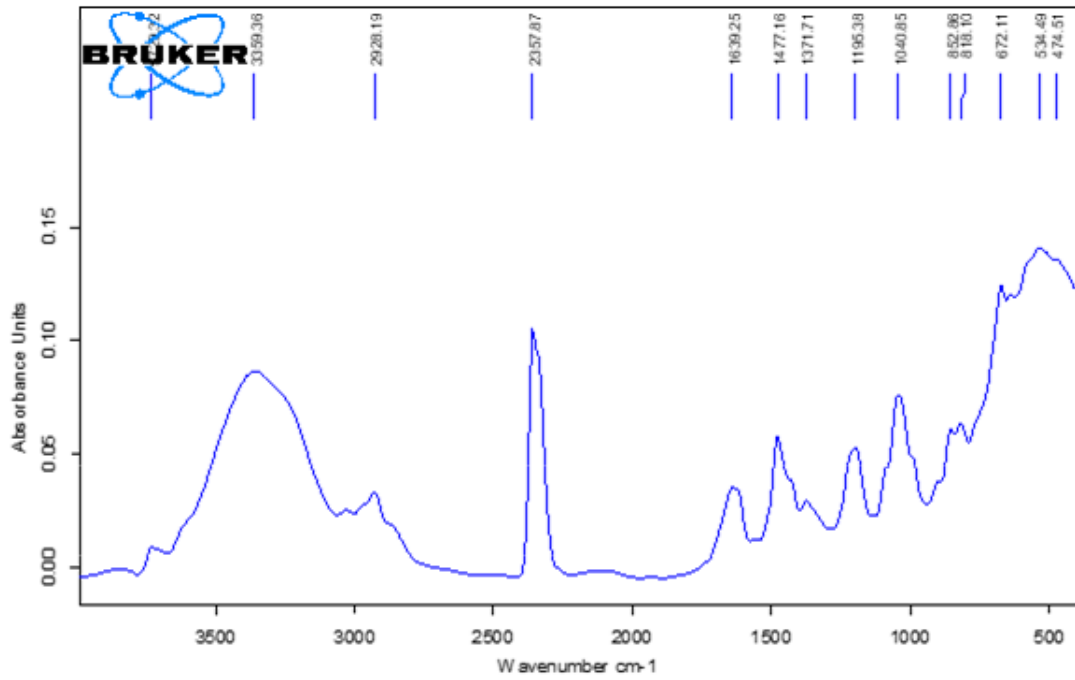
Bağ	Bileşik	Frekans, cm^{-1}	Şiddet
C-H	Alkan	2850-2920	Kuvvetli
C-H	Alken	3010-3095; 675-995	Orta, kuvvetli
C-H	Alkin	3300	Kuvvetli
C-H	Aromatik halka	3010-3100; 690-900	Orta, kuvvetli
O-H	Monomerik alkol, fenol	3590-3650	Değişken
	H- bağlı alkol, fenol	3200-3600	Değişken
	Monomerik karboksilik asit,	3500-3650	Orta
	H- bağlı karboksilik asit	2500-2700	Geniş
N-H	Amin, amid	3300-3500	Orta
C=C	Alken	1610-1680	Değişken
C=C	Aromatik halka	1500-1600	Değişken
C≡C	Alkin	2100-2260	Değişken
C-N	Amin, amid	1180-1360	Kuvvetli
C≡N	Nitril	2210-2280	Kuvvetli
C-O	Alkol, eter, karboksilik asit, ester	1050-1300	Kuvvetli
C=O	Aldehit, keton, karboksilik asit, ester	1690-1760	Kuvvetli
NO ₂	Nitro bileşikleri	1500-1570; 1300-1370	Kuvvetli



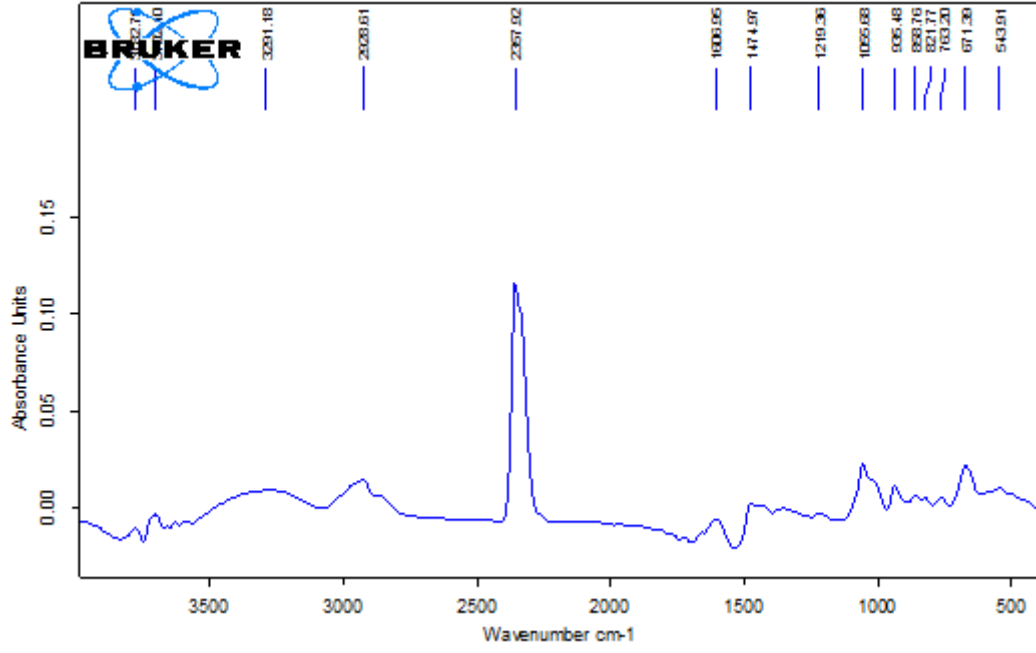
Şekil 3.14. Lewatit MP 600 reçinesinin FTIR görüntüsü (Karakurt, 2018)



Şekil 3.15. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF boya giderimi sonrası FTIR analizi



Şekil 3.16. Lewatit MP 600 reçinesinin AMR boya giderimi sonrası FTIR analizi

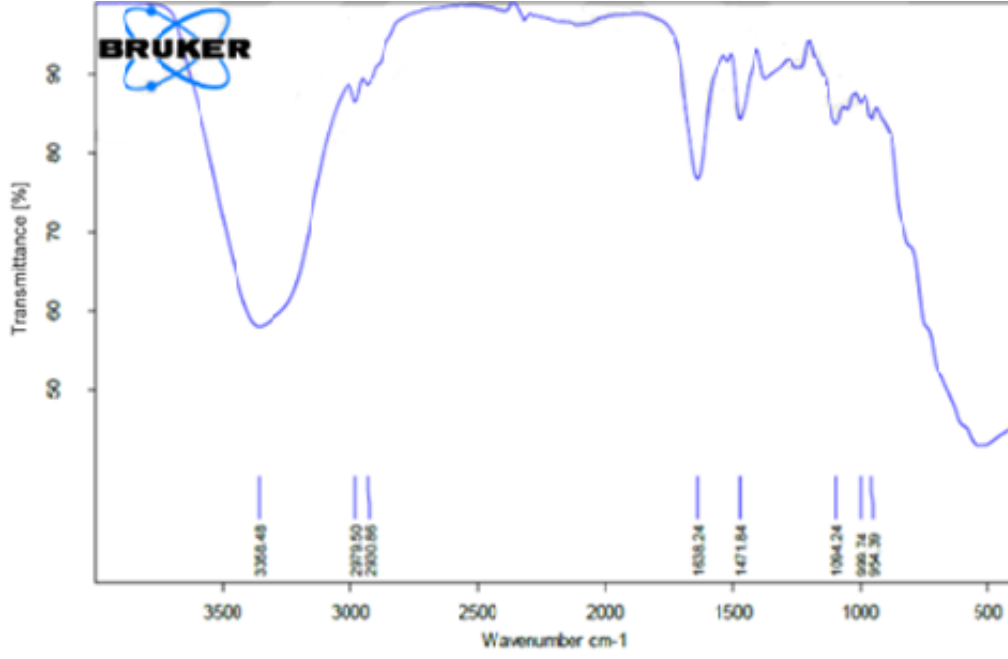


Şekil 3.17. Lewatit MP 600 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası FTIR analizi

Çizelge 3.3. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası bağ ve frekans ları

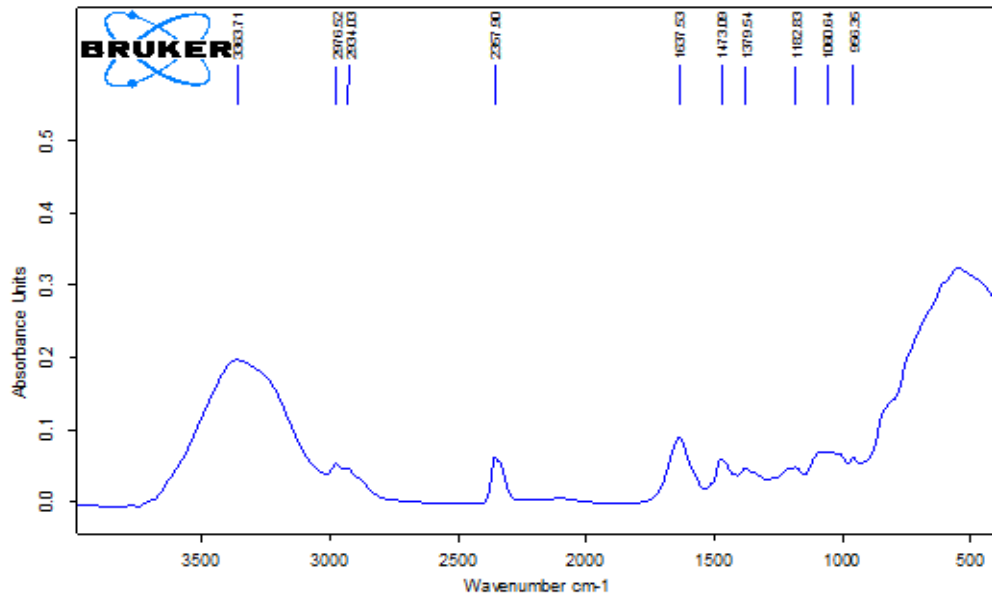
Frekans, cm^{-1}	Bağ	Açıklama
3322-3359	O-H	BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası bant lar da kayma ve pik şiddetinde azalma gözlenmiştir.
2338-2357	C=C C-O	BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası pik şiddetinde artış gözlenmiştir.
474-935	C-H C-C	BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası ortaya çıkmıştır.

Şekil 3.15, Şekil 3.16 ve Şekil 3.17’de verilen FTIR görüntüleri Şekil 3.14 ile kıyaslanarak Çizelge 3.3’de özetlenmiştir. Lewatit MP 600 reçinesi ile BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası $3322\text{-}3359\text{ cm}^{-1}$ ’deki OH^- grup larını işaret eden bant ta kayma ve pik şiddetinde azalma gözlenirken $2338\text{-}2357\text{ cm}^{-1}$ bandında pik şiddetinde artış gözlenmiştir. $474\text{-}935\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen C-H ve C-C bağ larına ait pikler, iyon değ iş tirici reçinenin boya ları ve Cr (VI)’yı tutmasından sonra meydana gelmiştir.

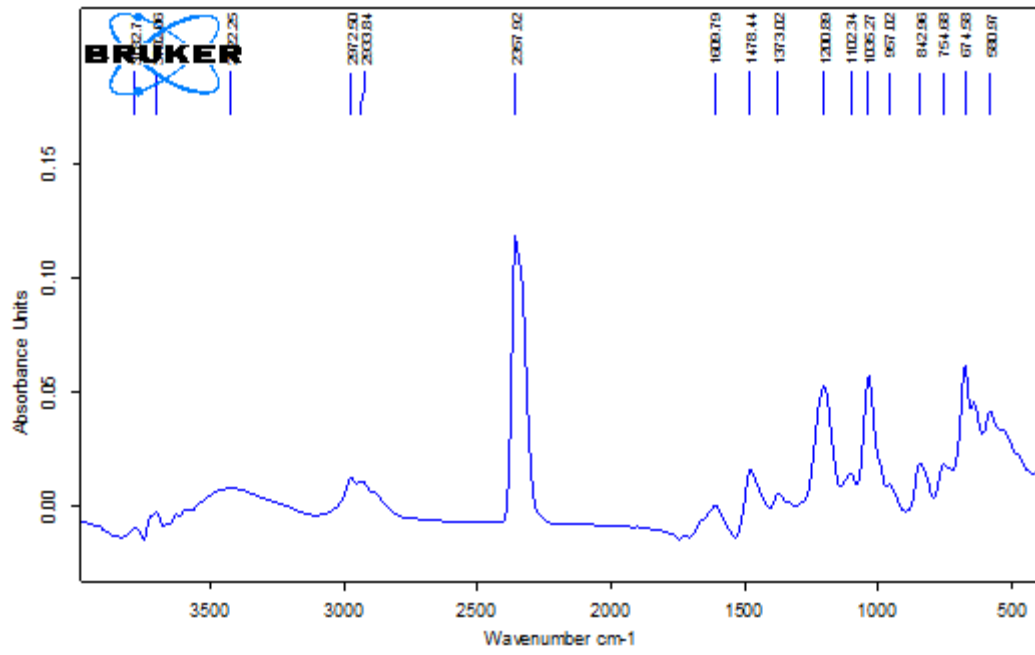


Şekil 3.18. Lewatit SR 7 reçinesinin FTIR görüntüsü (Karakurt, 2018)

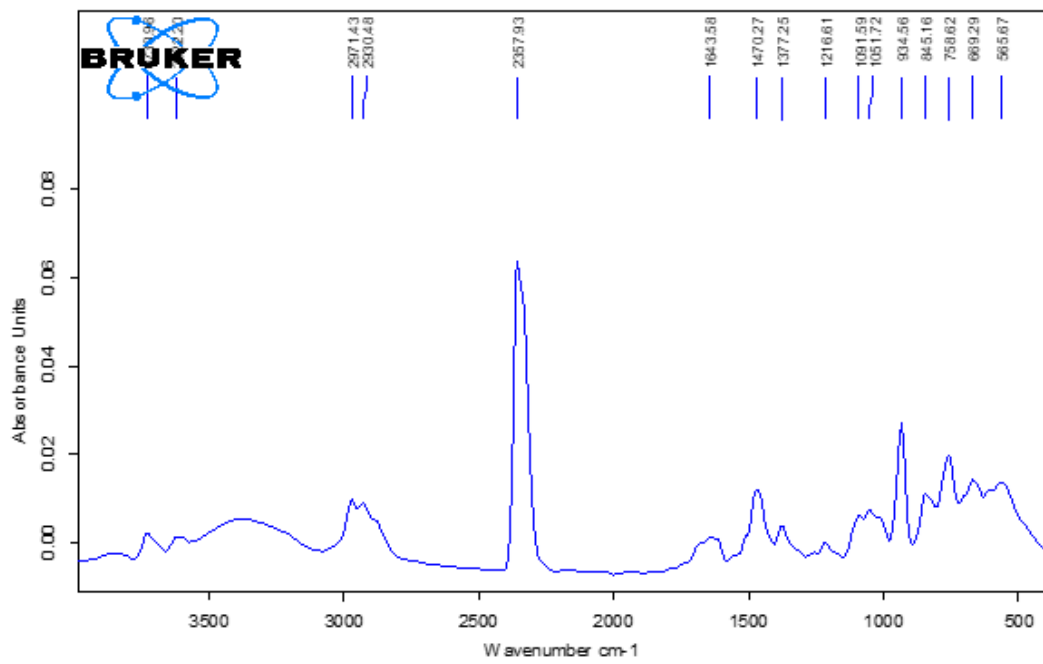
Şekil 3.18 ve Çizelge 3.2 incelendiğinde, 3358 cm⁻¹'de yer alan bant yüzey üzerindeki OH⁻ gruplarının varlığını gösterir. 2930-2979 cm⁻¹ aralığındaki pikler -CH₂ ve CH₃ gruplarının C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1638 cm⁻¹ ve 1471 cm⁻¹'de görülen bantlar orta dereceli C=N ve C=C bağlarından kaynaklanmaktadır. 954-1084 cm⁻¹ aralığındaki bant aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 3.19. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF boya giderimi sonrası FTIR analizi



Şekil 3.20. Lewatit SR 7 reçinesinin AMR boya giderimi sonrası FTIR analizi



Şekil 3.21. Lewatit SR 7 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası FTIR analizi

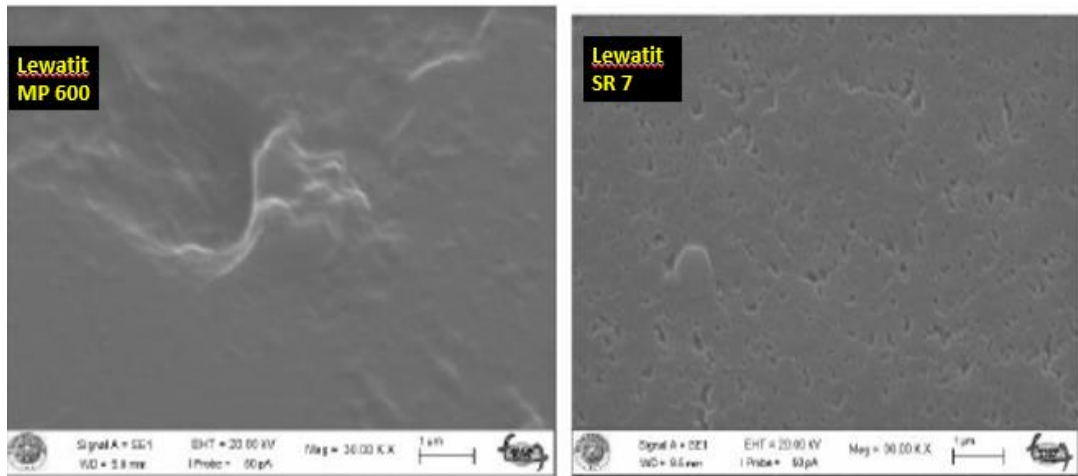
Çizelge 3.4. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası bağ ve frekans ları

Frekans, cm^{-1}	Bağ	Açıklama
3322-3333	O-H	BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası bant lar da kayma ve pik şiddetinde azalma gözlenmiştir.
2357	C=C C-O	BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası pik şiddetinde artış gözlenmiştir. C=C ve C-O bağ larını içeren CO ve CO_2 gaz ları oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.
565-845	C-H C-C	BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası ortaya çıkmıştır.

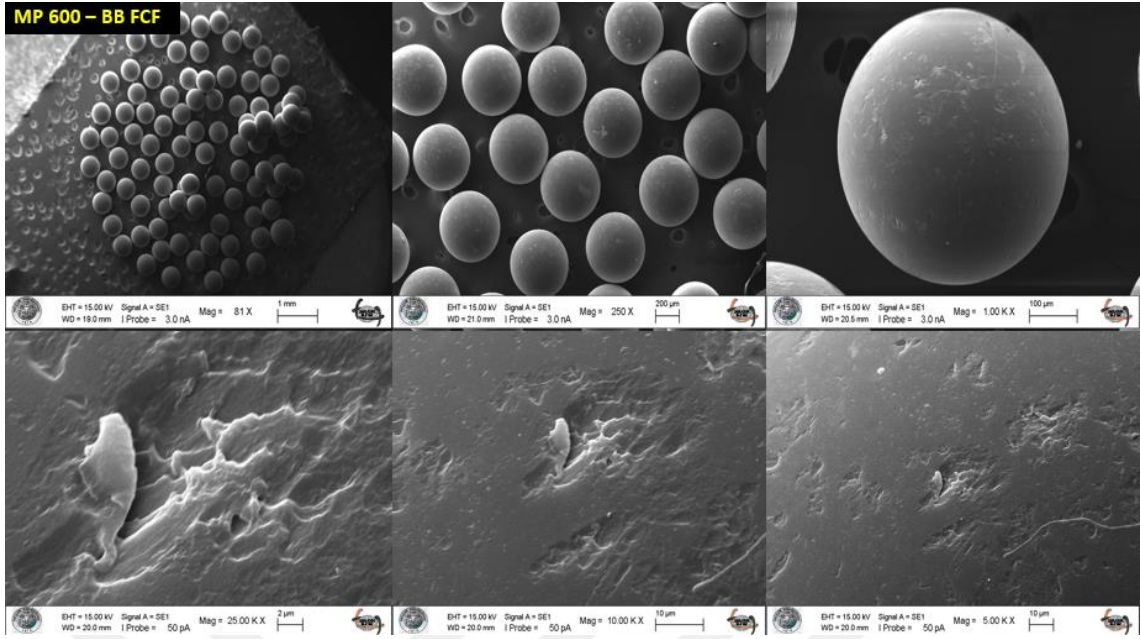
Şekil 3.19, Şekil 3.20 ve 3.21’de verilen FTIR görüntüleri Şekil 3.18 ile kıyaslanarak Çizelge 3.4’de özetlenmiştir. Lewatit SR 7 reçinesi ile BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi sonrası $3322\text{-}3333\text{ cm}^{-1}$ ’deki OH^- grup larını işaret eden bant ta kayma ve pik şiddetinde azalma gözlenirken 2357 cm^{-1} bandında pik şiddetinde artış gözlenmiştir. $565\text{-}845\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler, iyon de ğiştirici reçinenin boya ları ve Cr (VI)’yı tutmasından sonra meydana gelmiştir.

3.6. SEM Görüntüleri

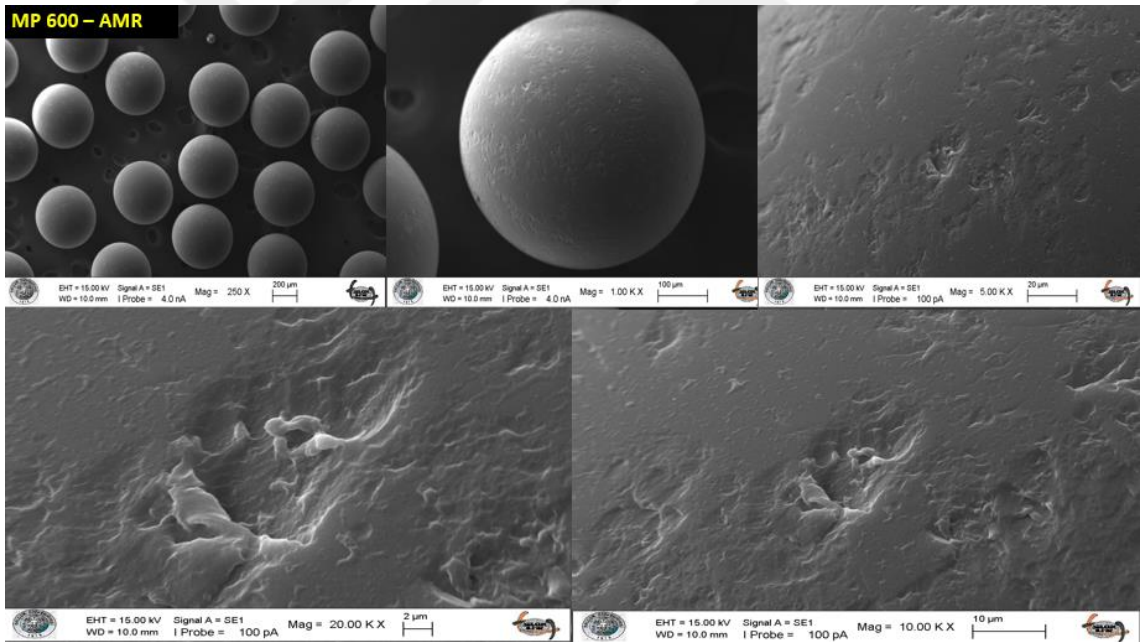
Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) giderimi öncesi ve sonrası, reçinelerin yüzey yapısını incelemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri aşağıda Şekil 3.22, Şekil 3.23, Şekil 3.24, Şekil 3.25, Şekil 3.26, Şekil 3.27 ve Şekil 3.28’de gösterilmiştir.



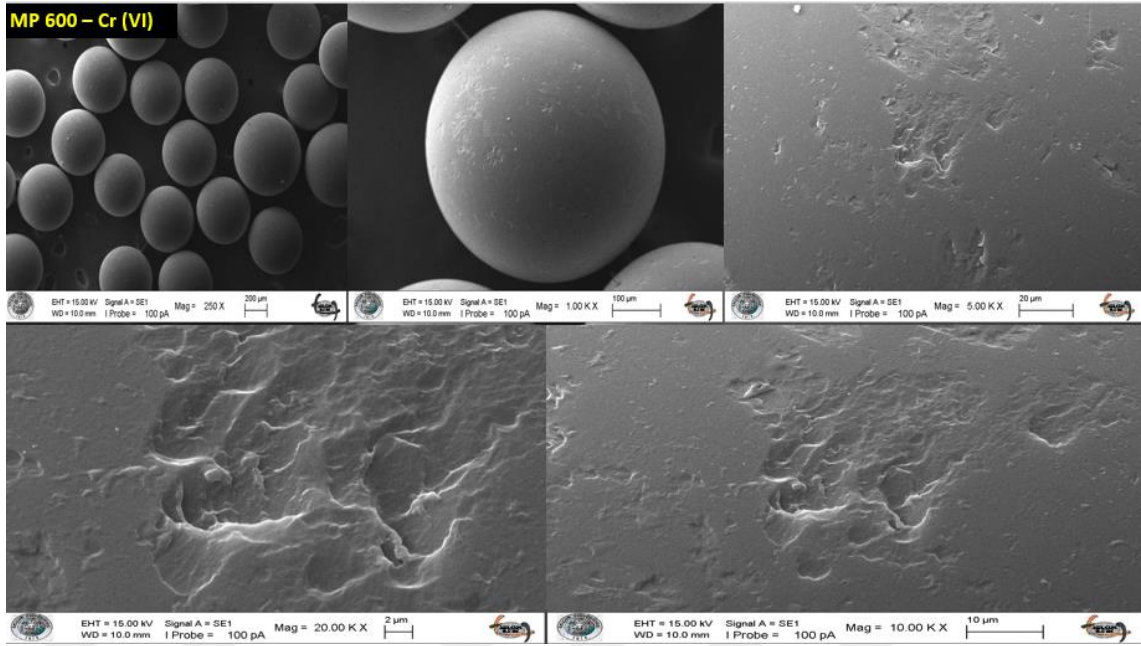
Şekil 3.22. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 (Karakurt, 2018)



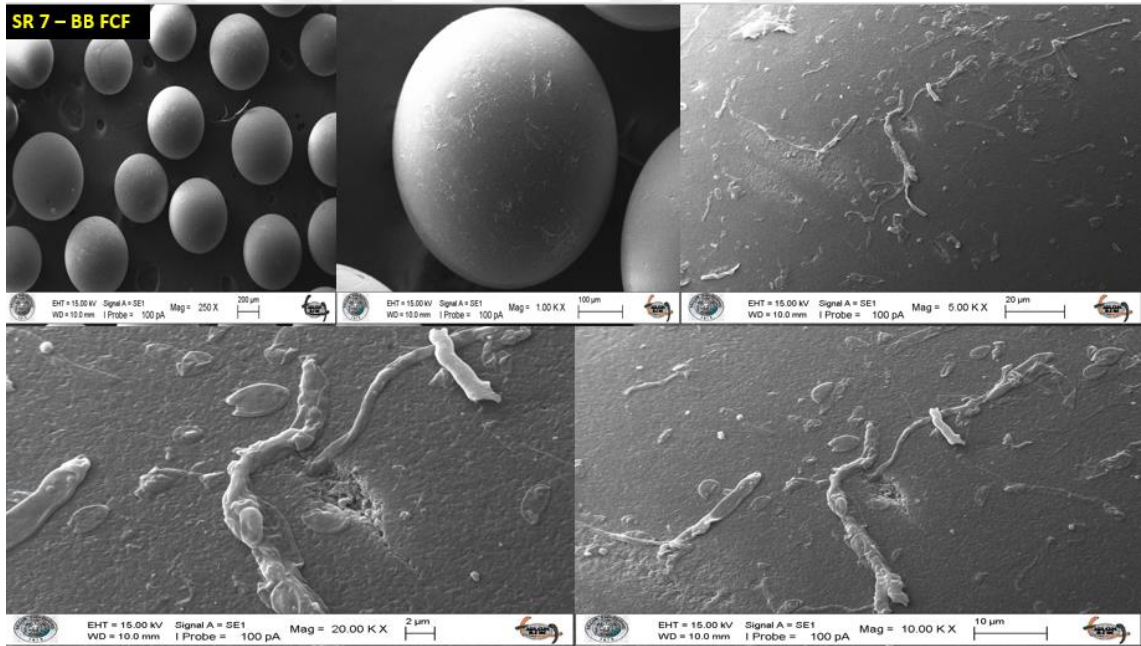
Şekil 3.23. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF boya giderimi sonrası SEM görüntüsü



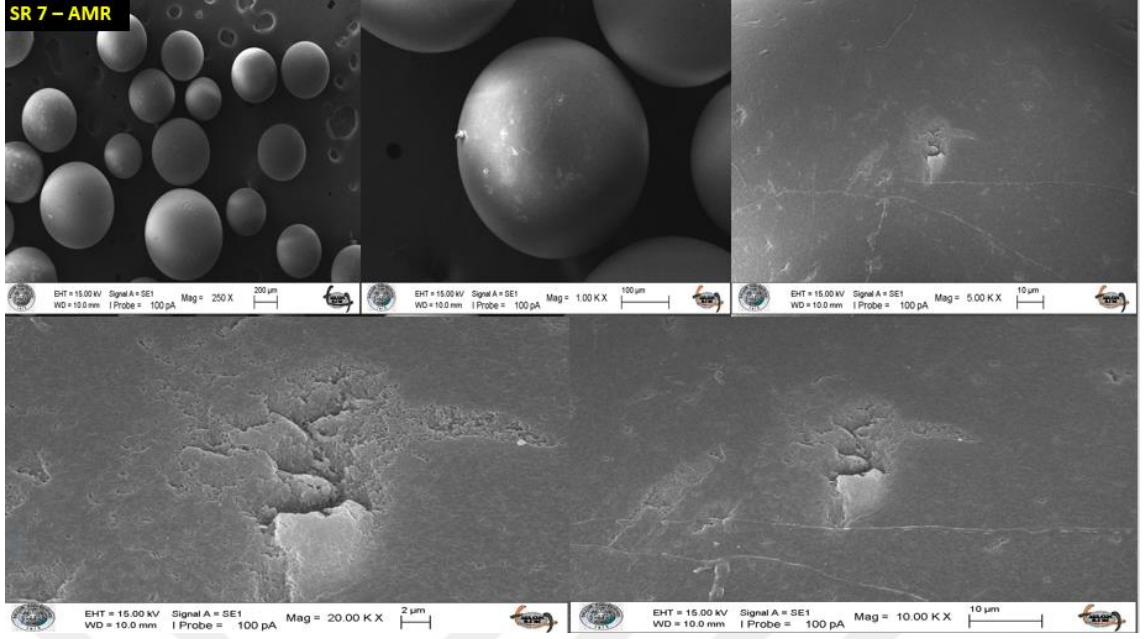
Şekil 3.24. Lewatit MP 600 reçinesinin AMR boya giderimi sonrası SEM görüntüsü



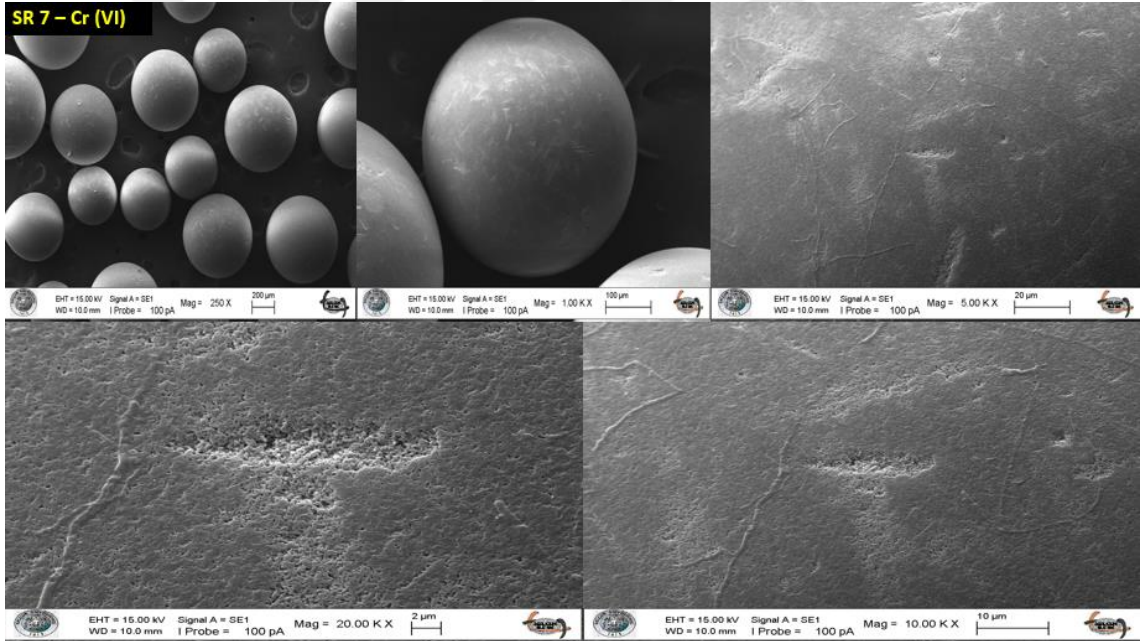
Şekil 3.25. Lewatit MP 600 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası SEM görüntüsü



Şekil 3.26. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF boya giderimi sonrası SEM görüntüsü



Şekil 3.27. Lewatit SR 7 reçinesinin AMR boyası giderimi sonrası SEM görüntüsü



Şekil 3.28. Lewatit SR 7 reçinesinin AMR boyası giderimi sonrası SEM görüntüsü

BB FCF ve AMR boya ları ve Cr (VI) ile muamele edilmiş Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri ile bu reçinelerin ham hali arasındaki SEM görüntüleri kıyaslanmıştır. Boyalar ve Cr (VI) ile muamele edilen reçinelerin yüzey morfolojisinde değişiklikler gözlenmiştir. Reçinelerin orijinal halleri daha düz bir yüzeye sahipken, boyalar ve Cr (VI) giderimi sonrası yüzeyde tutunan boya ve Cr (VI) iyonları nedeniyle daha pürüzlü bir yapıya dönüşmüşlerdir.

3.7. BB FCF ve AMR Boyalarının Giderim Çalışmaları

3.7.1. Temas süresinin boya giderimine etkisi

Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin, BB FCF ve AMR boyalarının giderilmesi üzerindeki zaman dilimi etkisini belirlemek amacıyla farklı temas sürelerinde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Her iki iyon değiştirici reçine için oda sıcaklığında temas süreleri 15, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 240 ve 300 dk olarak belirlenmiş olup tüm örnekler ayrı ayrı kaplar içerisinde analize hazırlanmıştır. Süre bitiminde her sulu çözelti numunesi için, çözeltide tutunmadan kalan boya derişimi UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür. 0.05 g alınan Lewatit MP 600 reçinesi üzerine 25 ml, 50 mg/L derişiminde BB FCF ve AMR boya çözeltileri ayrı ayrı ilave edilmiştir. 325 rpm'de çalkalanarak belirlenen zaman aralıklarında çözelti içerisinde kalan boya içerikleri UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür. 0.05 g alınan Lewatit SR 7 reçinesi üzerine 25 ml, 50 mg/L derişiminde BB FCF ve AMR boya çözeltileri ayrı ayrı ilave edilmiştir. 25 °C'de, 325 rpm'de çalkalanarak belirlenen zaman aralıklarında çözelti içerisinde kalan boya içerikleri ölçülmüştür. Boyalar ve Cr (VI) ile yapılan tüm çalışmalarda, ölçümler iki kez tekrarlanmış olup ortalama değerler alınmıştır.

3.7.2. pH'ın boya giderimine etkisi

Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin, BB FCF ve AMR boyalarının giderilmesi üzerindeki ortam pH'ının etkisini belirlemek amacıyla 0.05 g reçine üzerine 50 mg/L boya çözeltileri ilave edilmiştir. 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak çözelti pH değerleri her iki boyar madde numuneleri için pH-metre ile 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 olarak ayarlanmıştır. Tüm numuneler 300 dk çalkalanmıştır. Daha sonra, BB FCF ve AMR boyalarının çözeltide tutunmadan kalan derişimleri UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

3.7.3. Reçine miktarının boya giderimine etkisi

Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin, BB FCF ve AMR boyalarının giderilmesinde reçine miktarı etkisini belirlemek amacıyla 50 mg/L boya çözeltileri üzerine 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 ve 0.06 g Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri

ayrı ayrı ilave edilmiştir. Tüm numuneler çalkalayıcıya bırakılmıştır. Daha sonra, BB FCF ve AMR boyalarının çözeltide tutulmadan kalan derişimleri UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

3.7.4. Başlangıç boya derişiminin boya giderimine etkisi

Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin, BB FCF ve AMR boyalarının giderilmesi üzerindeki başlangıç boya derişimlerinin etkisini belirlemek amacıyla farklı derişimlerde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 0.05 g Lewatit MP 600 reçinesi üzerine 25'er ml, BB FCF ve AMR çözeltilerinden 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L derişimlerde ayrı ayrı ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 300 dk, 325 rpm'de çalkalayıcıya bırakılmıştır. 0.05 g Lewatit SR 7 reçinesi üzerine 25'er ml, BB FCF ve AMR çözeltilerinden 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L derişimlerde ayrı ayrı ilave edilmiştir. Tüm numuneler çalkalayıcıya bırakılmıştır. Süre bitiminde her sulu çözelti numunesi için, çözeltide tutulmadan kalan boya derişimi UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

3.8. Cr (VI) Giderimi Çalışmaları

3.8.1. Temas süresinin Cr (VI) giderimine etkisi

Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin, Cr (VI) gideriminde zaman dilimi etkisini belirlemek amacıyla farklı temas sürelerinde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinden 0.05 g şişe içerisine alınarak 25 ml, 100 mg/L derişimde Cr (VI) çözeltileri ilave edilmiştir. Her iki reçine için oda sıcaklığında temas süreleri 15, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 ve 180 dk olarak belirlenmiş olup tüm numuneler ayrı ayrı kaplar içerisinde analize hazırlanmıştır. Süre bitiminde, her sulu çözelti numunesi için, çözeltide tutulmadan kalan Cr (VI) derişimi UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Çalkalayıcı içerisinde çözelti kapları karıştırılarak yukarda belirtilen zaman aralıklarında Cr (VI) derişimi ölçülmüştür.

3.8.2. pH'ın Cr (VI) giderimine etkisi

Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin, Cr (VI) gideriminde ortam pH'ının etkisini incelemek için bir kap içerisine 0.05 g reçine üzerine 100 mg/L Cr (VI) çözeltisi

eklenmiştir. 0.1 M 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak çözelti pH değerleri Cr (VI) numuneleri için pH-metre ile 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 olarak ayarlanmıştır. Numuneler 180 dk karıştırılarak dengeye erişilir. Daha sonra, Cr (VI)'nın, çözeltide tutulmadan kalan derişimleri UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

3.8.3. Reçine miktarının Cr (VI) giderimine etkisi

Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin, Cr (VI) giderimindeki etkisini belirlemek amacıyla 25 ml hacminde, pH 2.5-3 aralığında hazırlanan 100 mg/L Cr (VI) çözeltileri üzerine 0.01, 0.015, 0.02, 0.03, 0.04 ve 0.05 g Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri ayrı ayrı ilave edilerek 180 dk çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, Cr(VI)'nın çözeltide tutulmadan kalan derişimleri UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

3.8.4. Başlangıç Cr (VI) derişiminin Cr (VI) giderimine etkisi

Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin, Cr (VI) giderimindeki başlangıç Cr (VI) derişim etkisini belirlemek amacıyla farklı derişimlerde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 0.05 g miktarında alınan Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri üzerine 25'er ml, Cr (VI) çözeltilerinden 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 mg/L derişim ayrı ayrı ilave edilmiştir. Tüm numuneler oda sıcaklığında 180 dk çalkalanmıştır. Süre bitiminde her sulu çözelti numunesi için, çözeltide tutulmadan kalan Cr (VI) derişimi UV-Visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

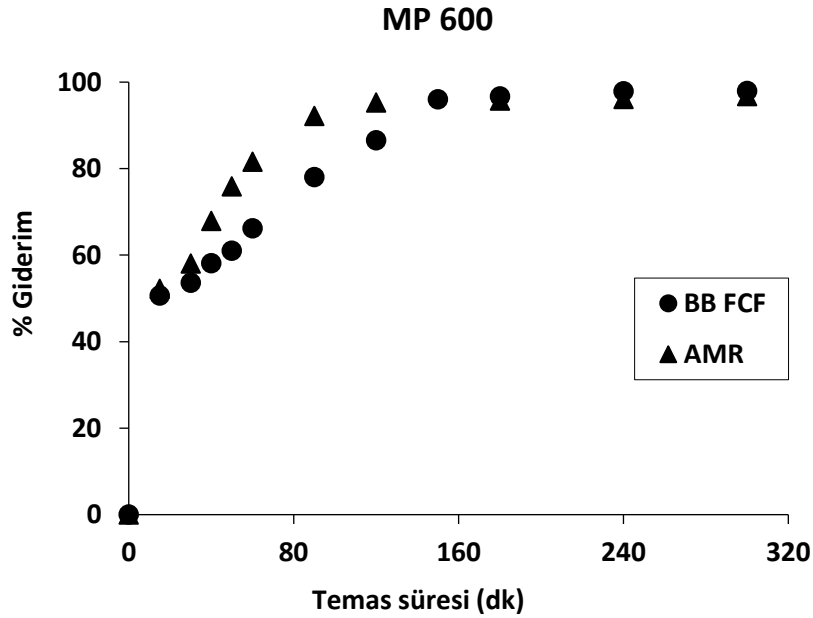
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Lewatit MP 600 Reçinesi ile BB FCF ve AMR Boyalarının Giderimi

4.1.1. Lewatit MP 600 reçinesi ile boya giderim çalışmaları

4.1.1.1. Temas süresinin etkisi

BB FCF ve AMR boyalarının Lewatit MP 600 reçinesi tarafından tutularak giderilmesi üzerindeki zaman dilimi etkisini incelemek amacıyla farklı temas sürelerinde sulu çözeltiler içerisinde kalan boya derişim miktarları ölçülerek temas süresine karşı % giderim değişim grafiğı çizilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde BB FCF boyasının % giderim miktarının ilk 90 dk içerisinde hızla arttığı görülmektedir. 90-150 dk arasında reçinenin boyayı tutması azalmıştır ve maksimum % giderim değerine ulaştığı, 150. dk'dan sonra zaman ilerledikçe bu artışın sabitlenerek sistemin dengeye ulaştığı belirlenmiştir. BB FCF boyası için optimum temas süresi 150 dk olarak belirlenirken, AMR boyası için optimum temas süresi 120 dk olarak belirlenmiştir.

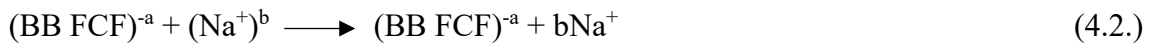


Şekil 4.1. Temas süresinin boya giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit MP 600, Boya; BB FCF ve AMR, Giderim şartları; pH, 2; derişim, 50 mg/L; reçine miktarı, 0.05 g; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C)

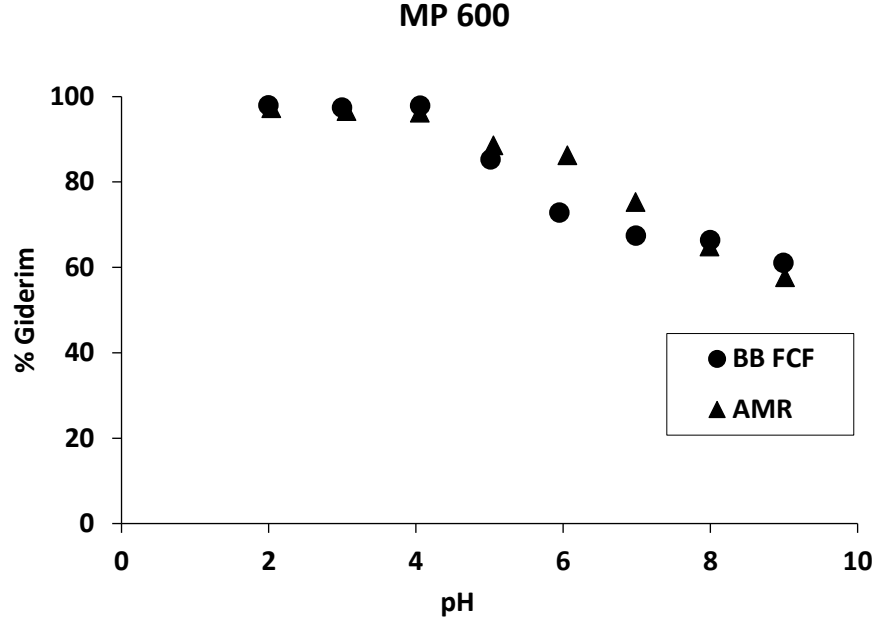
4.1.1.2. pH'n etkisi

BB FCF ve AMR boya çözeltilerinin başlangıç pH'ı, Lewatit MP 600 reçinesinin yüzey yükünü, çözeltide bulunan boya moleküllerinin iyonizasyon derecesini ve reçinenin aktif bölgelerindeki fonksiyonel grupların ayrışmasını etkiler ve tüm boya giderim süreçlerinde önemli bir rol oynar (Greluk ve Hubicki, 2011). BB FCF ve AMR boyalarının Lewatit MP 600 reçinesi tarafından tutularak giderilmesi üzerindeki pH etkisini incelemek amacıyla farklı pH değerlerinde sulu çözeltiler içerisinde kalan boya derişimi ölçülerek zamana karşı % giderim değişim grafiği çizilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde hem BB FCF için hem de AMR boyaları için pH 2-4 aralığında yüksek giderim sağlandığı görülmektedir. Boya gideriminde pH, reçinenin fonksiyonel gruplarının aktivitesi açısından önemli bir parametredir. Düşük pH'lardaki çözeltilerde yüksek miktarda H_3O^+ iyonları bulunur. Bu iyonlar, kullanılan anyonik reçinenin yüzey yükünü pozitif yüklü hale getirip elektrostatik etkileşim ile boya iyonlarının reçineye difüzyonuna olanak sağlar. pH 6'nın üzerinde çözelti içerisindeki OH^- iyonlarının artması nedeniyle anyonik boyanın negatif yüklü uçları ile OH^- iyonları rekabet ederek çözelti içerisindeki boyanın reçine uçlarına difüzyonunu engeller ve boya giderimini azalmasına neden olur.

Çözeltinin başlangıç pH'ı, iyon değişimi sırasında belirleyici bir faktördür ve iyonlaşmış boya türlerinin sulu fazdaki dağılımını ve reçinenin toplam yükünü etkileyebilir. Sülfonik gruplara sahip AMR ve BB FCF boyaları aşağıdaki reaksiyona göre ayrışmaya uğrar:



Burada AMR^{-a} ve $BB\ FCF^{-a}$ boya anyonlarını ve b sülfonik asit gruplarının sayısını ifade eder (Wawrzkievicz ve ark., 2018). Çözelti içerisinde çözünen bu anyonlar, reçine yüzeyindeki amin gruplarının protonlaşmasıyla oluşan pozitif yüklü yüzeylere elektrostatik etkileşim, hidrofobik etkileşim ve hidrojen bağları ile tutunur. Bu şekilde sulu ortamdaki boyar maddeler, reçineler tarafından uzaklaştırılır.

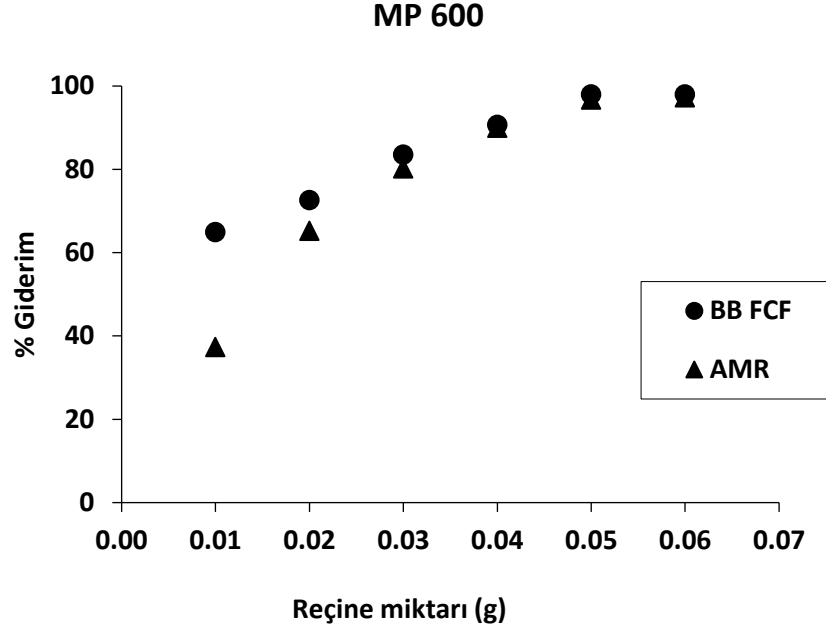


Şekil 4.2. pH'ın boya giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit MP 600, Boya; BB FCF ve AMR, Giderim şartları: boya derişimi, 50 mg/L; reçine miktarı, 0.05 g; temas süresi, 300 dk; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Sulu çözeltinin pH değeri azaldıkça yüzeyde biriken H^+ iyonlarının yoğunluğu artmakta ve yüzey pozitif hale gelmektedir. Elektrostatik çekim kuvveti ile birlikte anyonik yapıda olan Lewatit MP 600 reçinesinin yüzeyi H^+ ile pozitif yüklü hale gelerek çözelti içerisinde bulunan bu anyonik boyaların, reçine yüzeyine tutulmalarını arttırmaktadır. Şekil 4.2 incelendiğinde pH 5'den sonra BB FCF ve AMR boyalarının Lewatit MP 600 reçinesi tarafından giderilmesi azalmaktadır. Bunun sebebi, ortamda bulunan OH^- iyonlarının reçine yüzeyinin bir kısmını negatif yüklü hale getirerek reçine ve anyonik boyalar arasındaki elektrostatik etkileşimi azaltmasından kaynaklıdır.

4.1.1.3. Reçine miktarının etkisi

Boya giderim çalışmalarında, uygun reçine miktarının tespit edilmesi, prosesin etkinliği ve maliyeti açısından önem taşımaktadır. Şekil 4.3'de reçine miktarına karşı % giderim değişimi gösterilmiştir.

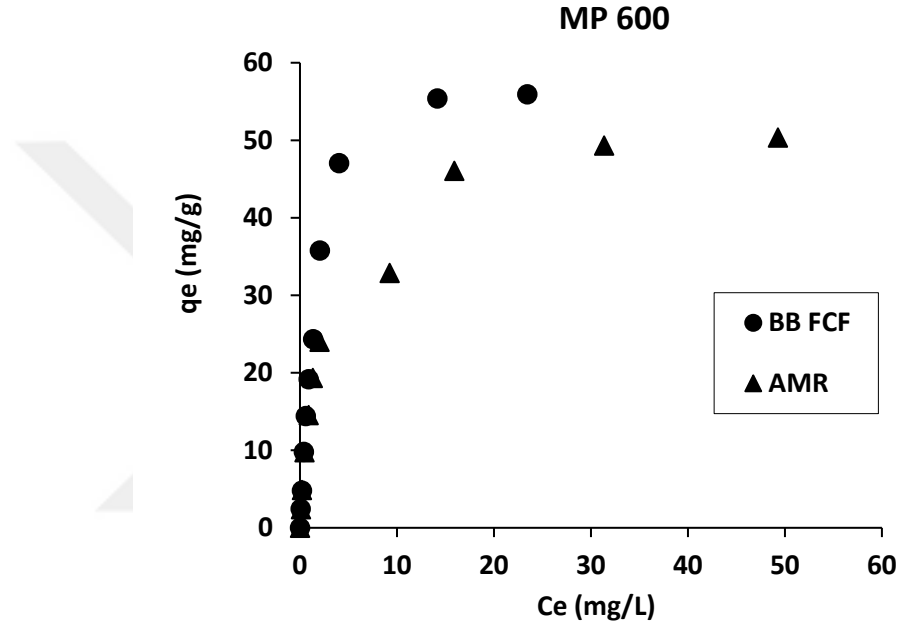


Şekil 4.3. Reçine miktarının boya giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit MP 600, Boya; BB FCF ve AMR, Giderim şartları; pH, 2; boya derişimi, 50 mg/L; temas süresi, 300 dk; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Reçine miktarının artması ile reçine yüzeyinde bulunan Cl^- iyonlarının çok olması, çözelti içerisindeki BB FCF ve AMR boya larının, reçine üzerinde yer değiştirebileceği yerlerin daha çok olacağını gösterir. Bu durum, boya gideriminin artmasına sebep olacaktır. Boyaların mevcut reçineler ile gideriminde, reçine miktarının düşük olması, iyon değişimi prosesi esnasında, reçine yüzeylerinin hızlıca dolması ve reçine yüzeyinde değişebilecek iyonların kalmaması ile açıklanır. Reçine miktarının artmasıyla birlikte reçine yüzeyinde iyonların değişebileceği kısımların çok olmasından dolayı, bu kısımlar ile çözeltideki boyaların % giderim değerleri belirli bir değere kadar artmıştır ve daha sonra değişmemiştir. Bu durum, reçine yüzeyinde bulunan boya iyonlarını tutan aktif fonksiyonel grupların doygunluğa ulaştığını ve iyon değişimini gerçekleştirecek anyonların kalmadığı anlamına gelir. Her iki boyanın sulu ortamdan gideriminde 0.05 g reçine miktarı yeterli olmuştur. 0.05 g'dan daha fazla reçine eklenmesinin giderim üzerinde çok az bir etkisi olmaktadır. Reçine yüzeyinde bulunan, boya iyonlarını tutan aktif grupların azaldığı ve yer değiştiren Cl^- atomlarının yeterince olmaması ile açıklanabilir.

4.1.1.4. Başlangıç boya derişimi değişiminin etkisi

BB FCF ve AMR boyalarının stok çözeltilerinden farklı derişimlerde hazırlanan çözeltiler, Lewatit MP 600 reçinesi ile kesikli kaplar içerisinde muamele edilerek denge çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.4’de başlangıç boya derişimleri değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltide kalan boya derişimleri (C_e) ve reçinenin birim kütlesi başına tutulan boya miktarları (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir.



Şekil 4.4. Başlangıç boya derişiminin boya giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit MP 600, Boya; BB FCF ve AMR, Giderim şartları; pH, 2; temas süresi, 300 dk; reçine miktarı, 0.05 g; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Başlangıç boya derişimlerinin 5 mg/L’den 120 mg/L’ye arttırılmasıyla boya gideriminde hızlı bir artış görülmektedir (Şekil 4.4). Başlangıç boya derişiminin 120 mg/L’den 150 mg/L’ye arttırılması sonucunda boya gideriminde çok az bir artış olmakta ve sonrasında sabit bir plato değerine ulaşmaktadır. Lewatit MP 600 reçinesinin yüzeyindeki aktif bölgeler, boya derişimin artmasıyla hızlı bir şekilde dolmaktadır. Belirli süre sonunda reçine yapısında bulunan Cl^- iyonları, boya iyonlarıyla yer değiştirerek doygunluğa ulaşacağı için o noktadan sonra ortamdaki boya derişiminin artmasıyla boya giderim artışında değişim olmamış ve daha fazla boya ilave edildiğinde boya gideriminde artışın ihmal edilebilir seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.1.2.1. İzoterm çalışmaları

BB FCF ve AMR boya ları için farklı boya başlangıç derişimleri alınarak yapılan kesikli kap çalış malarında, reçine için boya giderim kapasiteleri hesaplanmıştır. Reçine-boya dengesine ulaşıldığında reçine miktarı için tutulan boya derişiminin ve çözelti ortamında tutulmadan kalan boya derişimi için çizilen Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izoterm lerine uyumluluk araştır ılmıştır. Langmuir izotermine göre, reçine yüzeyinde bulunan fonksiyonel grup dağılımının ve yüzeyin homojen olduğu bilinir. Reçinenin yüzeyinde sahip olduğu aktif merkezler bulunur. Her bir aktif merkeze bir boya molekülü tutunur. Reçine yüzeyine tutunan boya molekül leri arasında herhangi bir etkileşim olmaz ve enerjileri tüm aktif merkezlerde aynıdır. Boya molekül lerinin oluşturdukları tabaka reçine yüzeyinde tek tabaka halinde ve hareketsizdir. Freundlich izoterminden elde edilen sonuçlar reçine yüzeyinin heterojen olduğunu ve adsorpsiyonun birden fazla tabaka şeklinde gerçekleştiğini açıklar. D-R izoterm modeli denklemi uygulandığında elde edilen veriler adsorpsiyon türünü belirler. Adsorpsiyon işleminin fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştiği hakkında fikir verir. Scatchard izoterminden alınan sonuçlar adsorpsiyon prosesinin Langmuir veya Freundlich izoterm lerine uygunluğu hakkında yorum yapabilmeyi sağlar. Scatchard izoterm modeline göre, grafiğin doğrusallığa yaklaşması Langmuir izotermine yaklaştığını gösterir. Adsorpsiyonun tek tabakalı adsorpsiyona daha yakın olduğuna işaret eder ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiğini gösterir. Farklı boya derişim çalışmaları için dengeye ulaşıldığı zaman elde edilen adsorpsiyon verileri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boya ları için adsorpsiyon izoterm verileri

Boya	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			D-R İzotermi			Scatchard İzotermi			Reçine
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2	K	E_{ad}	R^2	Q_s	K_s	R^2	
Brilliant Blue FCF	65.36	0.478	0.998	15.99	1.76	0.910	0.074	2.60	0.840	68.83	0.434	0.962	Lewatit MP 600
Amaranth	51.81	0.375	0.995	11.82	2.21	0.911	0.079	2.51	0.850	47.78	0.523	0.964	

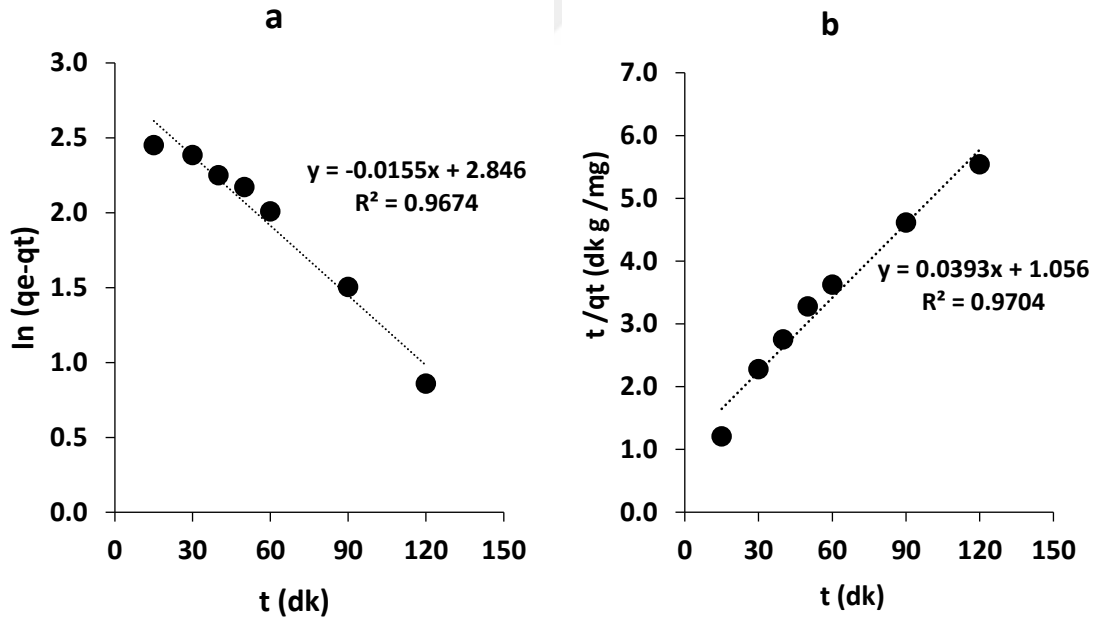
Deneyisel verilerin Langmuir izotermine uygunluğunu belirlemek amacıyla Denklem 1.10'da belirtilen eşitlik kullanılarak q_m , K_L ve R^2 değerleri hesaplanmıştır. Bu izoterme göre, kullanılan reçinenin BB FCF ve AMR boyları için sırasıyla; maksimum kapasiteleri, 65.36 mg boya/g reçine ve 51.81 mg boya/g reçine ve R^2 değerleri 0.998 ve 0.995 olarak bulunmuştur. Bu değerlere bakıldığında Langmuir izoterminin uygun olduğu sonucuna varılır. Freundlich izotermine uygunluğu belirlemek amacıyla Denklem 1.12 ve Denklem 1.13 eşitlikleri kullanılarak K_F ve n değerleri hesaplanmıştır. K_F değeri BB FCF boyası için 15.99, AMR boyası için 11.82 ve n değerleri sırasıyla 1.76 ve 2.21 olarak bulunmuştur. Hesaplanan n sabitinin 1-10 aralığında olması adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu gösterir. D-R izotermine göre Denklem 1.14, 1.15 ve 1.16'da belirtilen eşitlikler kullanılarak K ve E_{ad} değerleri hesaplanmıştır. BB FCF ve AMR boyları için sırasıyla E_{ad} değerleri 2.60 kJ/mol ve 2.51 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ortalama adsorpsiyon enerjisi değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması boya gideriminin iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir (Mashkour, 2013). Scatchard izoterm modeline göre Denklem 1.17'de belirtilen eşitlik kullanılarak Q_s ve K_s değerleri hesaplanmıştır. Maksimum kapasite BB FCF boyası için 68.83 mg/g, AMR boyası için 47.78 mg/g ve korelasyon katsayıları sırasıyla 0.962 ve 0.964 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Langmuir izoterm modelini destekler niteliktedir.

4.1.2.2. Kinetik çalışmalar

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon sistemlerinin modellenmesi ve tasarımında önemli bir rol oynar. Adsorpsiyon hızı, tüm karmaşık süreçteki en yavaş aşama ile sınırlıdır. Adsorpsiyon eylemi genellikle hızlıdır; bununla birlikte, bileşen adsorpsiyonunun tüm süreci, adsorbe edilen bileşenin sıvı fazın iç kısmından iyon değiştiricideki adsorpsiyon bölgesine veya makro gözeneklerdeki difüzyona taşınmasıyla bağlantılı çok daha yavaş aşamaları içerir (Wawrzkievicz, 2018). Adsorpsiyon sırasında kütle transfer hızının ayrıntılı açıklanması, diferansiyel moleküler denklemlerin uygulanmasını gerektirir. Lagergren tarafından önerilen yalancı-birinci-derece denklem, Ho ve McKay tarafından önerilen yalancı-ikinci-derece kinetik denklem gibi basitleştirilmiş adsorpsiyon kinetiği denklemleri ile açıklanır (Lagergren, 1898; McKay, 1998).

Boya tutma hızı ve zaman arasındaki ilişkiyi kontrol etmek amacıyla Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boylarını tutması için yalancı-birinci-derece (pseudo-first-

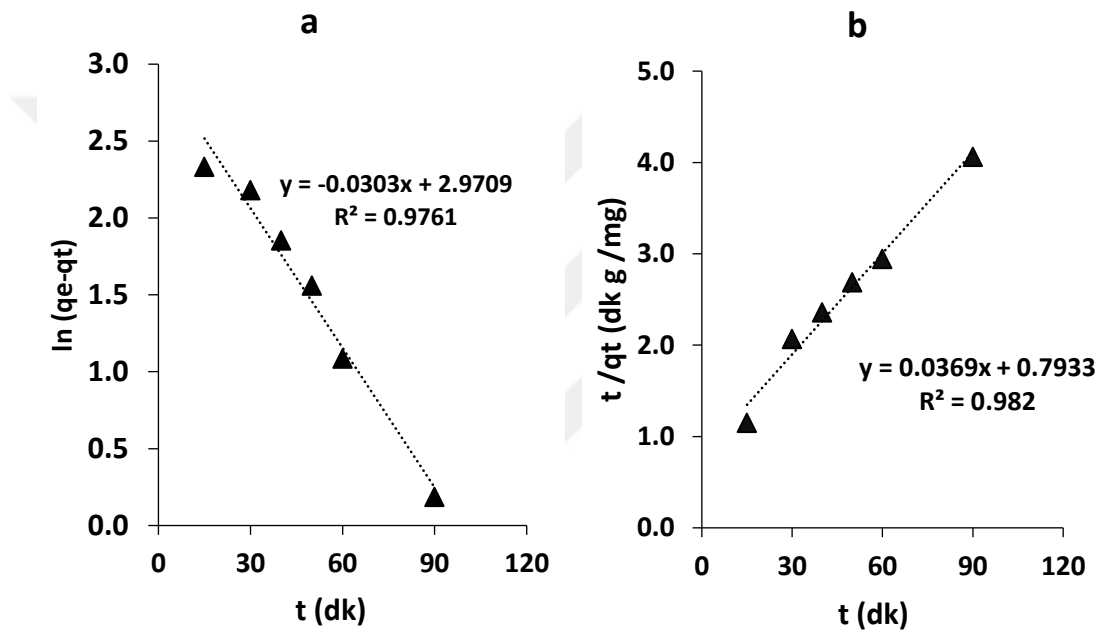
order) ve yalancı-ikinci-derece (pseudo-second-order) reaksiyon kinetik değerleri Denklem 1.19 ve 1.20 kullanılarak, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da kinetik model değerleri grafiği çizilmiştir. Çizelge 4.2'de verilen BB FCF boyası için deneysel kapasite 24.0 mg/g iken; yalancı-birinci-derece kinetik modele göre hesaplanan kapasite 17.3 mg/g ve yalancı-ikinci-derece kinetik modele göre ise 25.4 mg/g olarak bulunmuştur. Bu veriler sonucu kullanılan reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu söylenebilir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde kullanılan reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu görülmektedir. AMR boyası için deneysel kapasite 23.3 mg/g iken; yalancı-birinci-derece kinetik modele göre hesaplanan kapasite 19.5 mg/g ve yalancı-ikinci-derece kinetik modele göre ise 27.1 mg/g olarak bulunmuştur. Bu veriler sonucu kullanılan reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu söylenebilir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde reçinenin yalancı-ikinci-derece-kinetik modele daha yakın olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon kinetik verilerine göre adsorpsiyon hızını belirleyen en yavaş basamağın kimyasal tutma olduğu söylenilebilir (Hasan ve ark.,2008).



Şekil.4.5. Lewatit MP 600 reçinesi üzerine BB FCF boyasının adsorpsiyon sonuçları **a)** Yalancı-birinci-derece kinetik model **b)** Yalancı-ikinci-derece kinetik model (Boya için; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, reçine miktarı: 0.05 g, pH:2)

Çizelge 4.2. Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boya için adsorpsiyon kinetik verileri

Boya	C_0	1. Derece Kinetik				2. Derece Kinetik			Reçine
		$q_{e_{dny}}$	$q_{e_{hsp}}$	k_1	R^2	$q_{e_{hsp}}$	k_2	R^2	
Brilliant Blue FCF	50	24.0	17.3	0.015	0.967	25.4	0.0015	0.970	Lewatit MP 600
Amaranth	50	23.3	19.5	0.030	0.976	27.1	0.0017	0.982	

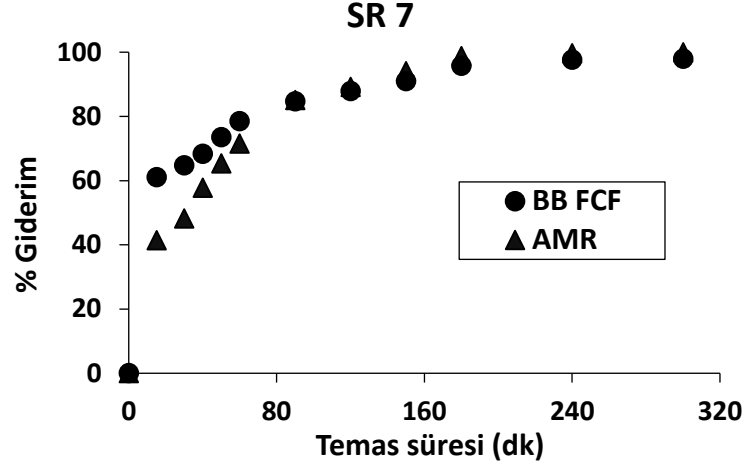


Şekil.4.6. Lewatit MP 600 reçinesi üzerine AMR boyasının adsorpsiyon sonuçları **a)** Yalancı-birinci-derece kinetik model **b)** Yalancı-ikinci-derece kinetik model (Boya için; $C_0 = 50$ mg/L, reçine miktarı: 0.05 g, pH:2)

4.2. Lewatit SR 7 Reçinesi ile BB FCF ve AMR Boyalarının Giderimi

4.2.1. Lewatit SR 7 ile boya giderim çalışmaları

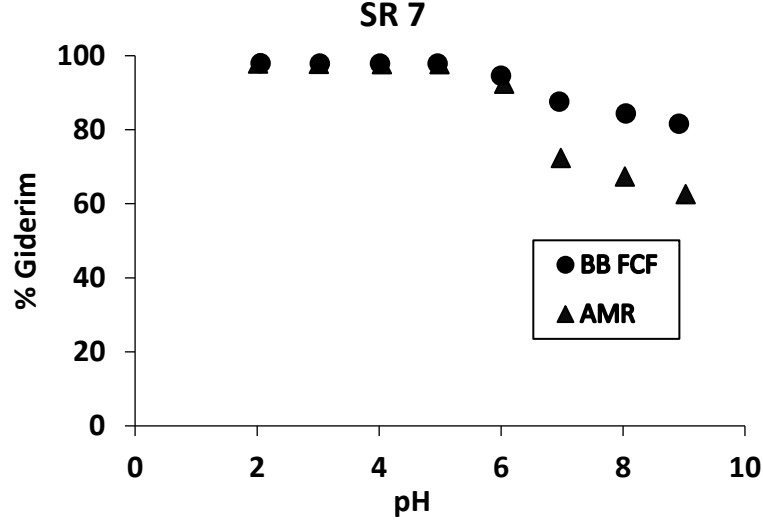
4.2.1.1. Temas süresinin etkisi



Şekil 4.7. Temas süresinin boya giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit SR 7, Boya; BB FCF ve AMR, Giderim şartları; pH, 2; boya derişimi, 50 mg/L; reçine miktarı, 0.05 g; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C)

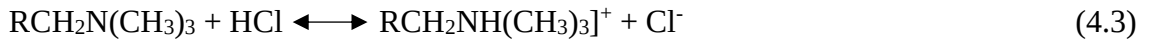
Şekil 4.7’de Lewatit SR 7 reçinesinin AMR ve BB FCF boyalarını tutması üzerine temas süresi değişiminin etkisi gösterilmektedir. Dengeye sırasıyla BB FCF ve AMR boyaları için 180 dk ve 150 dk temas süresinden sonra ulaşılmıştır. Artan temas süresi ile reçinenin boyayı tutma miktarı artmıştır. Bu boyaların giderimi, polistiren matrisinin makro gözenekli anyon değişim reçinesi olan Lewatit SR 7 ile sağlanmıştır. BB FCF ve AMR boyaları gibi büyük, yüksek molekül ağırlıklı türlerin değişimi söz konusu olduğunda, makrogözenekli özellik, bu boyaların giderimi için daha kolay bir difüzyon yolu sağlamada önemli hale gelir (Wawrzkievicz ve Hubicki, 2011). Lewatit SR 7 reçinesi ile BB FCF ve AMR boyalarının giderilmesinde sırasıyla 180 dk ve 150 dk’lık temas sürelerine kadar boya çözelti numunelerinde önemli ölçüde boya giderimi gözlemlenmiştir. 180 dk ve 150 dk’dan sonraki temas sürelerinin boya giderimlerini artırmadığı belirlenmiştir. Lewatit SR 7 reçinesi ile muamele edilen BB FCF ve AMR boyaları için sırasıyla 180 dk’nın sonunda %95.8 ve 150 dk’nın sonunda %95.0 boya giderimine ulaşılmıştır.

4.2.1.2. pH'ın etkisi



Şekil 4.8. pH'ın boya giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit SR 7, Boya; BB FCF ve AMR, Giderim şartları; boya derişimi, 50 mg/L; reçine miktarı, 0.05 g; temas süresi, 300 dk; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Lewatit SR 7 reçinesi kullanılarak 50 mg/L'lik BB FCF ve AMR boya çözeltilerinin farklı başlangıç pH'ları ile boya giderimi arasındaki ilişki incelenmiştir. Şekil 4.8'e bakıldığında pH 2-6 aralığındaki boya giderim yüzdelерinin pH 6'dan sonraki değерlere göre daha yüksek olduğu görölmektedir. Çözeltinin pH değeri, boya giderim proseslerini kontrol eden çok önemli bir parametredir. Düşük pH'larda hidrojen iyonu derişiminin artmasıyla, bazik anyon değıştirici Lewatit SR 7 reçinesi yapısında bulunan amin grubunda bulunan azot atomunu protonlayarak reçine yüzeyini pozitif yüklü hale getirir. Denklem 4.3'de anyonik Lewatit SR 7 reçinesinin asit çözeltisi ile muamele edilerek reçine yüzeyinin pozitif yüklü hale gelmesi gösterilmiştir.

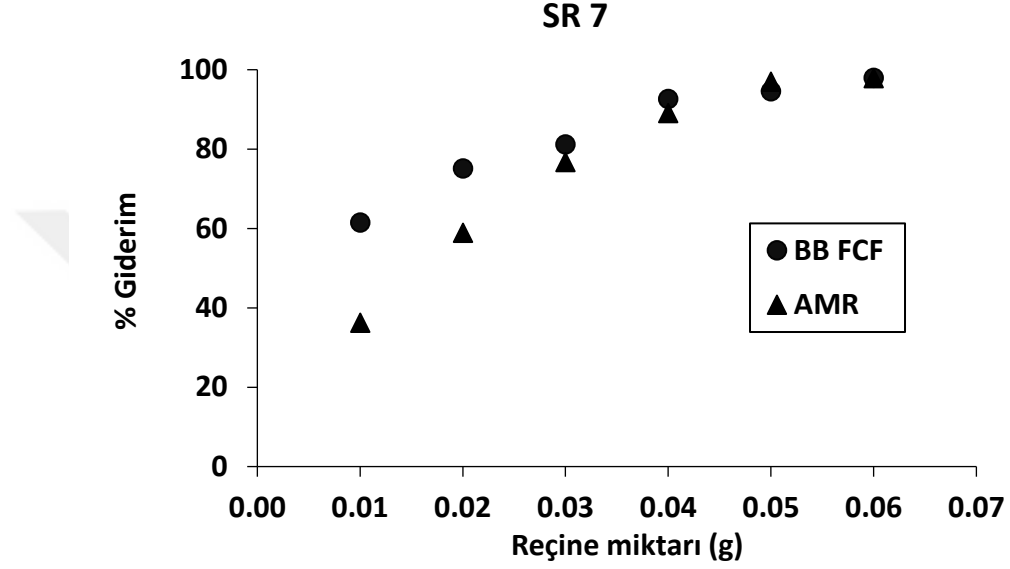


Şekil 4.8'e bakıldığında pH 6'nın üzerindeki değерlerde reçinenin boyayı tutma özelliğı giderek azalmaktadır. Düşük pH değерlerine göre daha az boya giderimi söz konusudur. Artan çözelti pH'ı ile birlikte çözelti ortamında hidroksit iyonları miktarı artar. Reçine bazik formunu korur ve iyon değışimi büyük ölçüde başarısız olur. Bu pH değерlerinde az da olsa boya gideriminin gerçеkleşmesi, Lewatit SR 7 reçinesinin kuvvetli anyonik reçine olmasından kaynaklanır. Denklem 4.4'de kuvvetli anyonik Lewatit SR 7

reçinesinin, baz çözeltisi ile muamele edilerek reçine yüzeyinin bazik formda kaldığı gösterilmiştir.



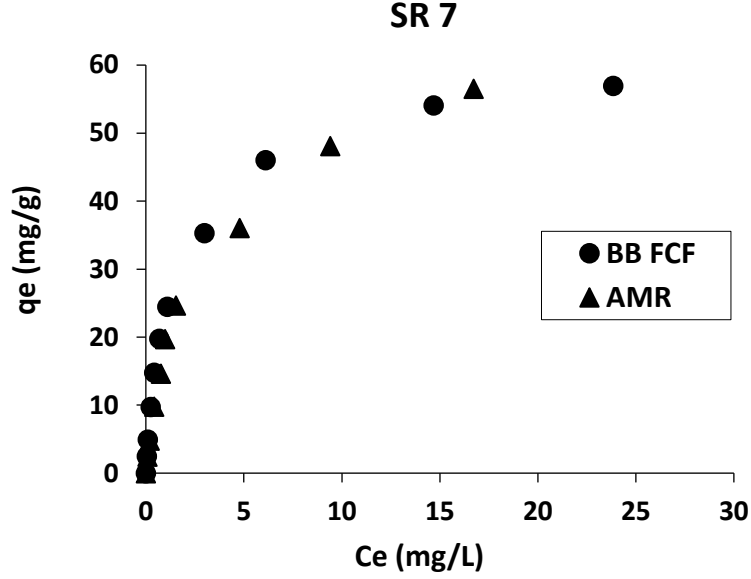
4.2.1.3. Reçine miktarının etkisi



Şekil 4.9. Reçine miktarının boya giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit SR 7, Boya; BB FCF ve AMR, Giderim şartları; pH, 2; boya derişimi, 50 mg/L; temas süresi, 300 dk; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Reçine miktarının artması ile reçine yüzeyinde bulunan Cl^- iyonlarının çok olması, çözelti içerisindeki BB FCF ve AMR boya iyonlarının reçine üzerinde yer değiştirebileceği yerlerin daha çok olacağını gösterir. Bu durum, boya gideriminin artmasına sebep olacaktır. Boya giderimindeki azalma, iyon değişimi prosesi esnasında reçine yüzeyinde bazı bölgelerin boyalar tarafından doldurulmaması ve reçine yüzeyinde değişecek iyon kalmaması ile açıklanır. BB FCF ve AMR boya iyonlarının tutunacağı yüzey alanı ve değişebilecek iyonların sayısı reçine miktarındaki artışla artar ve boya gideriminde bir artışa neden olur. Şekil 4.9. incelendiğinde 0.05 g Lewatit SR 7 reçinesinin eklenmesiyle çözelti içerisinde bulunan BB FCF ve AMR boya iyonlarının maksimum seviyede giderildiği görülmektedir. 0.05 g'dan daha fazla reçine eklenmesinin giderim üzerinde çok az bir etkisi olmaktadır. Bu durum reçine yüzeyinde bulunan, boya iyonlarını tutan aktif grupların azaldığı ve yer değiştiren Cl^- atomlarının yeterince olmaması ile açıklanır.

4.2.1.4. Başlangıç boya derişimi değişiminin etkisi



Şekil 4.10. Başlangıç boya derişiminin boya giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit SR 7, Boya; BB FCF ve AMR, Giderim şartları; pH, 2; temas süresi, 300 dk; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Şekil 4.10'a bakıldığında Lewatit SR 7 reçinesi ile 5 mg/L ve 75 mg/L aralığında çalışılan tüm boya çözeltileri için hızlı bir giderim etkisi olduğu görülmektedir. 100 mg/L ve üzeri derişimlerde boya içeren çözeltide, boya giderimi yavaşlamıştır. Lewatit SR 7 reçinesinin yüzeyindeki aktif fonksiyonel gruplar, boya derişimin artmasıyla hızlı bir şekilde dolmaktadır. Belirli süre sonunda reçine yapısında bulunan bu aktif gruplar boya iyonlarıyla dolarak doygunluğa ulaşacağı için o noktadan sonra ortamdaki boya derişiminin artmasıyla boya giderim artışında değişim olmamış ve daha fazla boya ilave edildiğinde boya gideriminde artışın ihmal edilebilir seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir.

4.2.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.2.2.1. İzoterm çalışmaları

BB FCF ve AMR boyalarının adsorpsiyon çalışmalarında farklı boya başlangıç derişimleri alınarak kesikli kap çalışmalarında, reçine için boya giderim kapasiteleri hesaplanmıştır. Reçine-boya dengesine ulaşıldığında reçine miktarı için tutulan boya derişiminin ve çözelti ortamında tutunmadan kalan boya derişimi için çizilen Freundlich,

Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluk araştırılmıştır. Farklı boya derişim çalışmaları için dengeye ulaşıldığı zaman elde edilen adsorpsiyon verileri izelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları için adsorpsiyon izoterm verileri

Boya	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			D-R İzotermi			Scatchard İzotermi			Reçine
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2	K	E	R^2	Q_s	K_s	R^2	
Brilliant Blue FCF	59.88	0.705	0.998	17.67	2.06	0.931	0.047	3.25	0.893	54.64	0.926	0.951	Lewatit SR 7
Amaranth	65.79	0.374	0.996	14.19	1.89	0.943	0.0672	2.73	0.802	60.58	0.475	0.926	

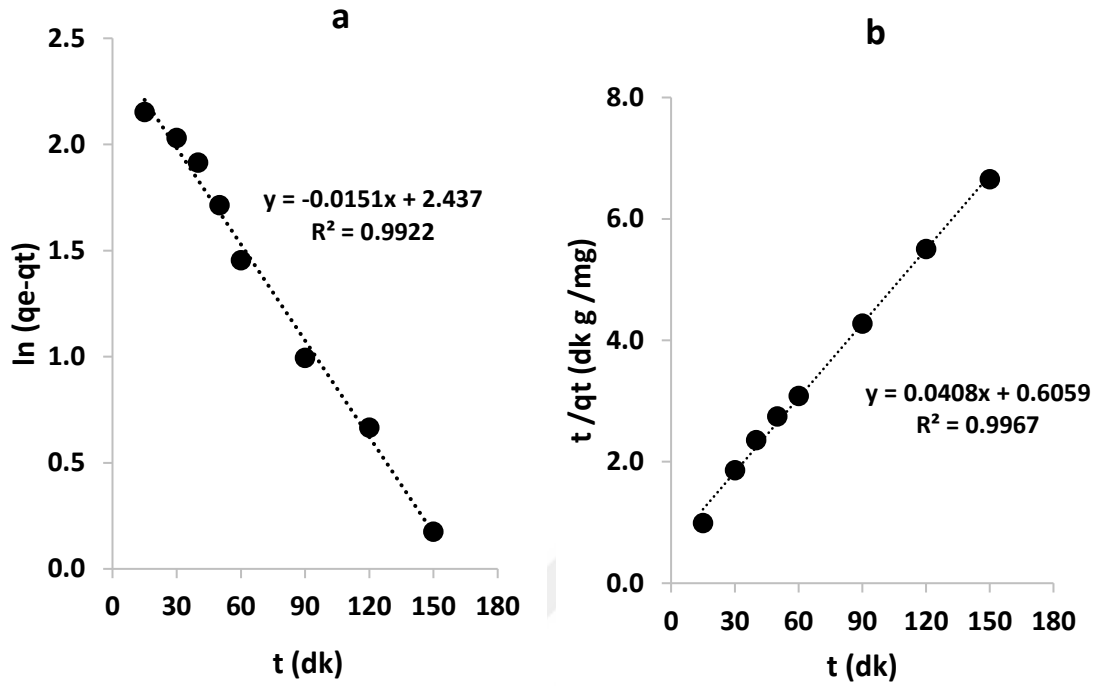
Deneysel verilerin Langmuir izotermine uygunluğunu belirlemek amacıyla Denklem 1.10’da belirtilen eşitlik kullanılarak q_m , K_L ve R^2 değerleri hesaplanmıştır. Bu izoterme göre, Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları için sırasıyla maksimum kapasiteleri, 59.88 mg boya/g reçine ve 65.79 mg boya/g reçine ve R^2 değerleri 0.998 ve 0.996 olarak bulunmuştur. Bu değerlere bakıldığında Langmuir izotermine uygun olduğu sonucuna varılır. Freundlich izotermine uygunluğu belirlemek amacıyla Denklem 1.12 ve Denklem 1.13 eşitlikleri kullanılarak K_F ve n değerleri hesaplanmıştır. K_F değeri BB FCF boyası için 17.67, AMR boyası için 14.19 ve n değerleri sırasıyla 2.06 ve 1.89 olarak bulunmuştur. Hesaplanan n sabitinin 1-10 aralığında olması adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu gösterir. D-R izotermine göre Denklem 1.14, 1.15 ve 1.16’da belirtilen eşitlikler kullanılarak K ve E_{ad} değerleri hesaplanmıştır. BB FCF ve AMR boyları için sırasıyla E_{ad} değerleri 3.25 kJ/mol ve 2.73 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ortalama adsorpsiyon enerjisi değerinin 8 kJ/mol’den küçük olması boya gideriminin iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir (Mashkour, 2013). Scatchard izoterm modeline göre Denklem 1.17’de belirtilen eşitlik kullanılarak Q_s ve K_s değerleri hesaplanmıştır. Maksimum kapasite BB FCF boyası için 54.64 mg/g, AMR boyası için 60.58 mg/g ve korelasyon katsayıları sırasıyla 0.951 ve 0.926 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Langmuir izoterm modelini destekler niteliktedir.

4.2.2.2. Kinetik çalışmaları

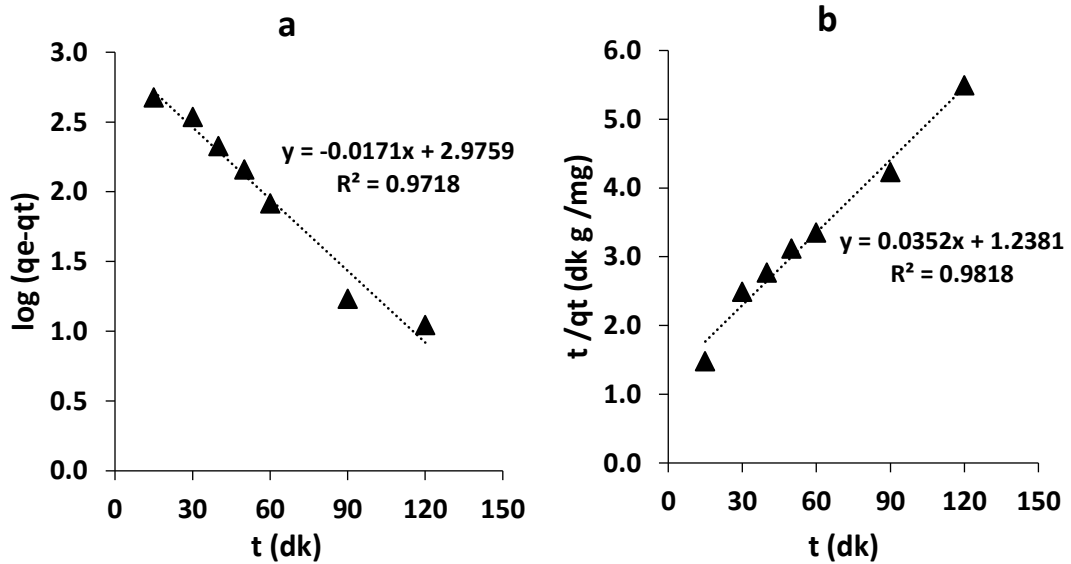
Boya adsorpsiyon hızı ve zaman arasındaki ilişkiyi kontrol etmek amacıyla Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF ve AMR boyaalarının adsorpsiyonu için yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece reaksiyon kinetik değerleri incelenmiştir. Çizelge 4.4’de verilen BB FCF boyası için deneysel kapasite 23.7 mg/g iken; yalancı-birinci-derece kinetik modele göre hesaplanan kapasite 11.4 mg/g ve yalancı-ikinci-derece kinetik modele göre ise 24.5 mg/g olarak bulunmuştur. Bu veriler sonucu kullanılan reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu söylenebilir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde kullanılan reçinenin ikinci-derece-kinetik modele daha yakın olduğu görülmektedir. AMR boyası için deneysel kapasite 24.7 mg/g iken; yalancı-birinci-derece kinetik modele göre hesaplanan kapasite 19.6 mg/g ve yalancı ikinci-derece-kinetik modele göre ise 28.4 mg/g olarak bulunmuştur. Bu veriler sonucu kullanılan reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu söylenebilir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF ve AMR boyaaları için adsorpsiyon kinetik verileri

Boya	1. Derece Kinetik					2. Derece Kinetik			Reçine
	C_0	$q_{e_{any}}$	$q_{e_{hsp}}$	k_1	R^2	$q_{e_{hsp}}$	k_2	R^2	
Brilliant Blue FCF	50	23.7	11.4	0.015	0.992	24.5	0.0027	0.997	Lewatit SR 7
Amaranth	50	24.7	19.6	0.017	0.972	28.4	0.001	0.982	



Şekil.4.11. Lewatit SR 7 reçinesi üzerine BB FCF boyasının adsorpsiyon sonuçları **a)** Yalancı-birinci-derece kinetik model **b)** Yalancı-ikinci-derece kinetik model (Boya için; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, reçine miktarı: 0.05 g, pH:2)

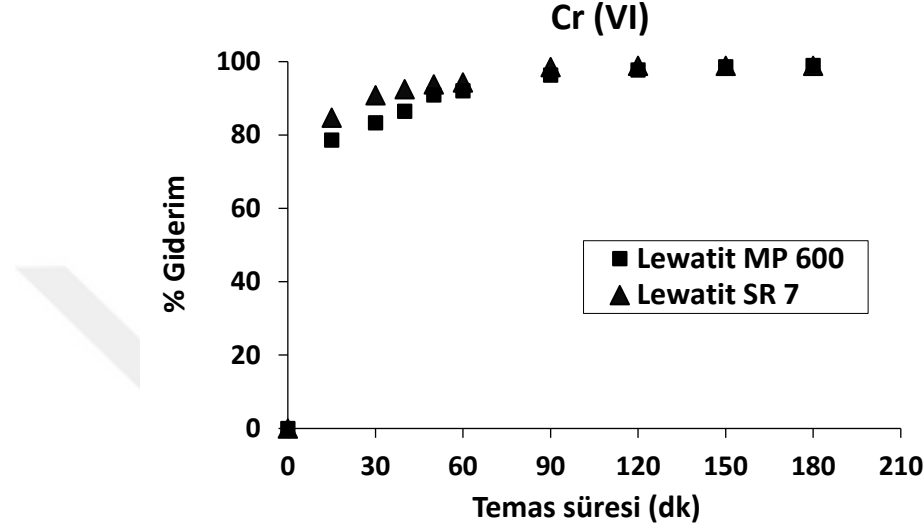


Şekil.4.12. Lewatit SR 7 reçinesi üzerine AMR boyasının adsorpsiyon sonuçları **a)** Yalancı-birinci-derece kinetik model **b)** Yalancı-ikinci-derece kinetik model (Boya için; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, reçine miktarı: 0.05 g, pH:2)

4.3. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 Reçineleri ile Cr (VI) Giderimi

4.3.1. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 ile Cr (VI) giderim çalışmaları

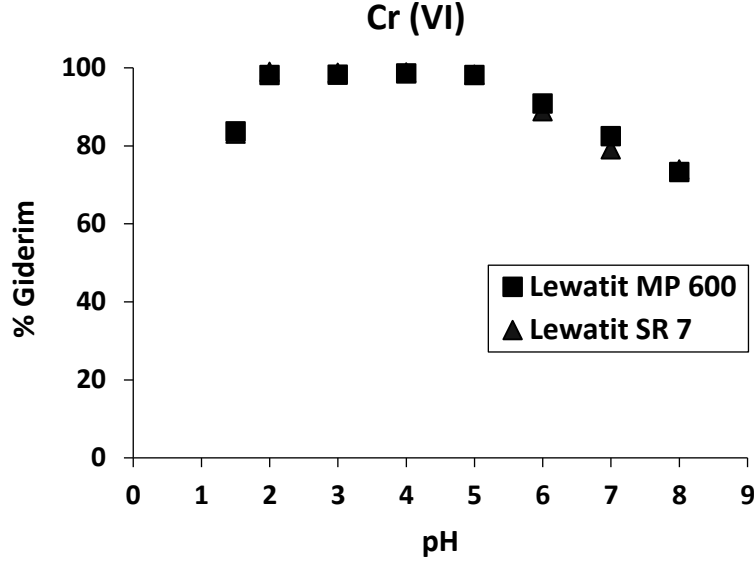
4.3.1.1. Temas süresinin etkisi



Şekil 4.13. Temas süresinin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7, Anyon; Cr (VI), Giderim şartları; pH, 2.5-3; Cr (VI) derişimi, 100 mg/L; reçine miktarı, 0.05 g; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C)

Şekil 4.13’de reçineler tarafından Cr (VI) gideriminde temas süresinin etkisi gösterilmektedir. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri için yüksek Cr (VI) giderimi ilk 60 dk’ya kadar gözlenmektedir. 60. dk’dan sonra 30 dk içerisinde plato değerine ulaşır. Artan temas süresi, Cr (VI) giderimi artmış ve 100 mg/L’lik başlangıç derişimi için 90 dk’da dengeye ulaşıldıktan sonra sabit kalmıştır. Çözeltide kalan Cr (VI) derişiminin çok az olması, Cr (VI)’nın her iki reçine tarafından güçlü bir şekilde tutulduğunu gösterir. Şekil 4.13’e göre Cr (VI)’nın giderilmesi, reçine yüzeyini Cr (VI) iyonlarının homojen bir şekilde kapladığı, reçine yüzeyinin pürüzsüz ve tek katmanlı olduğunu gösterir (Gode ve Pehlivan, 2005).

4.2.1.2. pH'nin etkisi



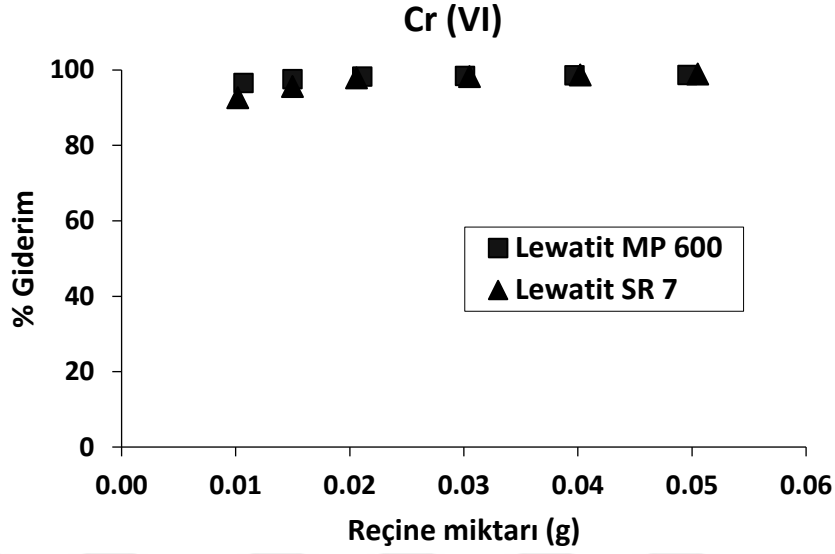
Şekil 4.14. pH'nin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7, Anyon; Cr (VI), Giderim şartları; Cr (VI) derişimi, 100 mg/L; reçine miktarı, 0.05 g; temas süresi, 180 dk; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Her iki reçine için Cr (VI) % giderimi, pH 2-5 aralığında %98'den %96'ya kadar değişmiştir (Şekil 4.14). Çözelti pH'ının artması ile Cr (VI) giderim yüzdesinin artması şu şekilde yorumlanabilir; kuvvetli bazik anyon değıştirici reçinelerinin asidik çözeltilerdeki davranışı, reçinelerde iyonlaşmanın yüksek olmasından dolayı elektrostatik etkileşimin ve hidrojen bağlarının daha fazla oluşmasından kaynaklanır. Bu reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterebiliriz (Balan ve ark., 2013):



pH 1.5'de giderimin biraz daha düşük olması pH ayarlamada kullanılan HCl'den gelen Cl^- iyonlarının HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ile birlikte, reçinede bulunan aktif amin gruplarının etkileşime girmesiyle ilgilidir. pH 2-5 aralığında maksimum seviyede Cr (VI) giderimi sağlanmıştır. pH 5'den sonra ortamda OH^- iyonlarının artmasıyla birlikte reçinelerin Cr (VI)'yı tutması azalmıştır. Bu durum yüksek pH'larda, çözeltide bulunan OH^- iyonlarının artması nedeniyle, OH^- iyonların CrO_4^{2-} ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anyonlarıyla rekabet ederek reçineye daha fazla bağlanmasıyla ilgilidir.

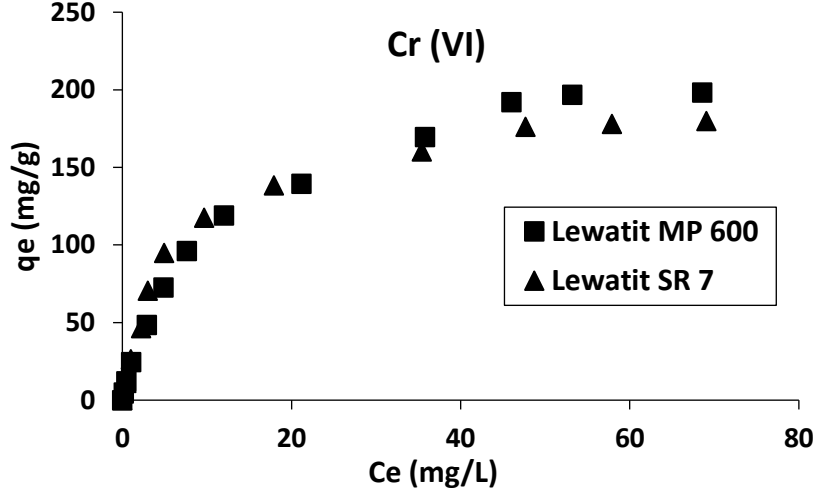
4.2.1.3. Reçine miktarının etkisi



Şekil 4.15. Reçine miktarını Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7, Anyon; Cr (VI), Giderim şartları; pH, 2.5-3; Cr (VI) derişimi, 100 mg/L; temas süresi, 180 dk; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Reçine miktarının artmasıyla yüzey alanı artacak ve bununla birlikte yüzeyde bulunan protonlanmış amin gruplarının sayısı artacak ve buna bağlı Cl^- iyonların sayısı artacaktır. Çözelti içerisindeki krom iyonları sulu çözeltiden kolayca reçine yüzeyine geçerek mevcut Cl^- iyonları ile yer değiştirecek ve reçine yüzeyine tutunacaktır. Bu durum, Cr (VI) gideriminin artmasına sebep olacaktır. Reçine miktarı arttığı zaman çözeltide bulunan Cr (VI) derişimi azalacağından dolayı reçine yüzeyinde bazı bölgeler boş kalacaktır. Cr (VI)'nın tutulacağı ve yer değiştireceği kısımlar, reçine miktarındaki artışla artar fakat Cr (VI) gideriminin artışı belli bir düzeyde kalır. Çözeltide Cr (VI) tükeneyeceği için reçine miktarının daha da arttırılmasının bir rolü olmayacaktır (Edebalı ve Pehlivan, 2010). Şekil 4.15 incelendiğinde 0.02 g Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin eklenmesiyle çözelti içerisinde bulunan Cr (VI)'nın maksimum seviyede giderildiği görülmektedir. 0.02 g'dan daha fazla reçine eklenmesinin giderim üzerinde çok az bir etkisi olduğu söylenebilir. Bu durum, reçine yüzeyinde bulunan Cr (VI)'nın yer değiştirebileceği ve tutunacağı kısmın doygunluğa ulaştığını gösterir.

4.2.1.4. Başlangıç Cr (VI) derişimi değişiminin etkisi



Şekil 4.16. Başlangıç Cr (VI) derişiminin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi (Reçine; Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7, Anyon; Cr (VI), Giderim şartları; pH, 2.5-3; temas süresi, 180 dk; reçine miktarı, 0.05 g; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Cr (VI) stok çözeltisinden farklı derişimlerde hazırlanan çözeltiler ile Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri ile muamele edilerek denge çalışmaları tamamlanmıştır. Başlangıç derişimleri 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 ppm olarak ayarlanmıştır. Şekil 4.16'da farklı başlangıç derişimleri ile dengeye gelme durumunda çözeltilerde kalan Cr (VI) derişimleri (C_e) ve reçinelerin birim kütlesi başına tutulan Cr (VI) miktarları (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir.

Her iki reçine için başlangıç Cr (VI) derişimi yaklaşık 400 mg/L'nin üzerine çıkarıldığı zaman dengeye ulaşılmıştır. Cr (VI) derişiminin bu değerin üzerine çıkarılması Cr (VI) giderimini değiştirmeyecektir. Bu durum, mevcut reçine yüzeyinin aktif fonksiyonel bölgelerinin dolmasıyla daha fazla kromat anyonlarının reçinelerin yapısına difüzyon edemeyeceğini gösterir.

4.2.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.2.2.1. İzoterm çalışmaları

Cr (VI) adsorpsiyon çalışmalarında farklı başlangıç Cr (VI) derişimleri (10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 mg/L), alınarak kesikli kap çalışmalarında, reçineler için Cr (VI) giderim kapasiteleri hesaplanmıştır. Reçine-Cr (VI) dengesine ulaşıldığında reçine miktarı için tutulan Cr (VI) derişiminin ve çözelti ortamında tutunmadan kalan Cr (VI) derişimi için çizilen Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluk araştırılmıştır. Cr (VI) derişim çalışmaları için dengeye ulaşıldığı zaman elde edilen adsorpsiyon verileri Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

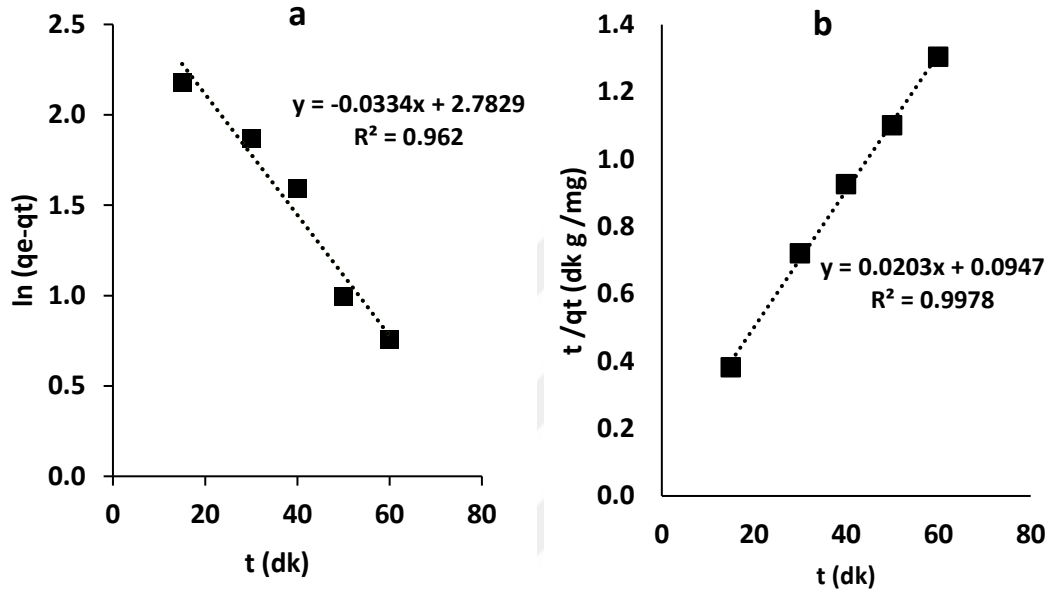
Çizelge 4.5. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin Cr (VI) için adsorpsiyon izoterm verileri

Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi			D-R İzotermi			Scatchard İzotermi					Reçine
Anyon	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2	K	E	R^2	Q_s	K_s	R^2	
Cr (VI)	227.3	0.101	0.995	21.09	1.65	0.964	0.158	1.78	0.743	212.1	0.121	0.950	Lewatit MP 600
	200.0	0.145	0.999	22.66	1.72	0.910	0.162	1.76	0.776	203.8	0.140	0.940	Lewatit SR 7

Deneyisel verilerin Langmuir izotermine uygunluğunu belirlemek amacıyla q_m , K_L ve R^2 değerleri hesaplanmıştır. Bu izoterme göre, Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin Cr (VI) giderimi için maksimum kapasiteleri sırasıyla, 227.3 mg Cr (VI)/g reçine ve 200.0 mg Cr (VI)/g reçine ve R^2 değerleri 0.995 ve 0.999 olarak bulunmuştur. Bu değerlere bakıldığında Langmuir izotermine uygun olduğu sonucuna varılır. Freundlich izotermine uygunluğu belirlemek amacıyla K_F ve n değerleri hesaplanmıştır. Lewatit MP 600 reçinesinin Cr (VI) için K_F değeri, 21.09 ve Lewatit SR 7 reçinesinin Cr (VI) için K_F değeri, 22.66 olarak hesaplanmıştır. n değerleri Lewatit MP 600 reçinesi için 1.65 ve Lewatit SR 7 reçinesi için 1.72 olarak bulunmuştur. Hesaplanan n sabitinin 1-10 aralığında olması adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu gösterir. D-R izotermine göre K ve E_{ad} değerleri hesaplanmıştır. Lewatit MP 600 reçinesi için E_{ad} değeri 1.78 kJ/mol, Lewatit SR 7 reçinesi için 1.76 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ortalama adsorpsiyon enerjisi değerinin 8 kJ/mol'den küçük olması Cr (VI) gideriminin iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir (Mashkour, 2013). Scatchard izoterm modeline göre Q_s ve K_s değerleri

hesaplanmıştır. Bu izoterme göre Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin Cr (VI) giderimi için maksimum kapasiteleri sırasıyla 212.1 mg/g ve 203.8 mg/g olarak hesaplanmıştır. Reçinelerin korelasyon katsayıları sırasıyla 0.950 ve 0.940 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Langmuir izoterm modelini destekler niteliktedir.

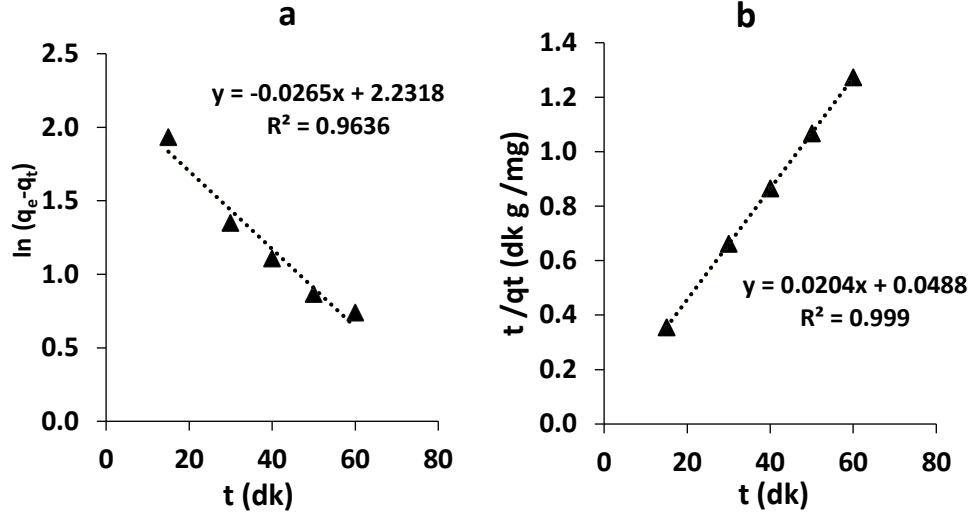
4.2.2.2. Kinetik çalışmalar



Şekil.4.17. Lewatit MP 600 reçinesi üzerine Cr (VI) adsorpsiyon sonuçları **a)** Yalancı-birinci-derece kinetik model **b)** Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli (Cr (VI) için; $C_0 = 100$ mg/L, reçine miktarı: 0.05 g, pH:2.5-3)

Çizelge 4.6. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin Cr (VI) için adsorpsiyon kinetik verileri

Anyon	C_0	1. Derece Kinetik				2. Derece Kinetik			
		$q_{e_{dny}}$	$q_{e_{hsp}}$	k_1	R^2	$q_{e_{hsp}}$	k_2	R^2	
Cr(VI)	100	48.1	16.1	0.033	0.962	49.2	0.004351	0.998	Lewatit MP 600
Cr(VI)	100	49.2	9.3	0.027	0.964	49.0	0.008528	0.999	Lewatit SR 7

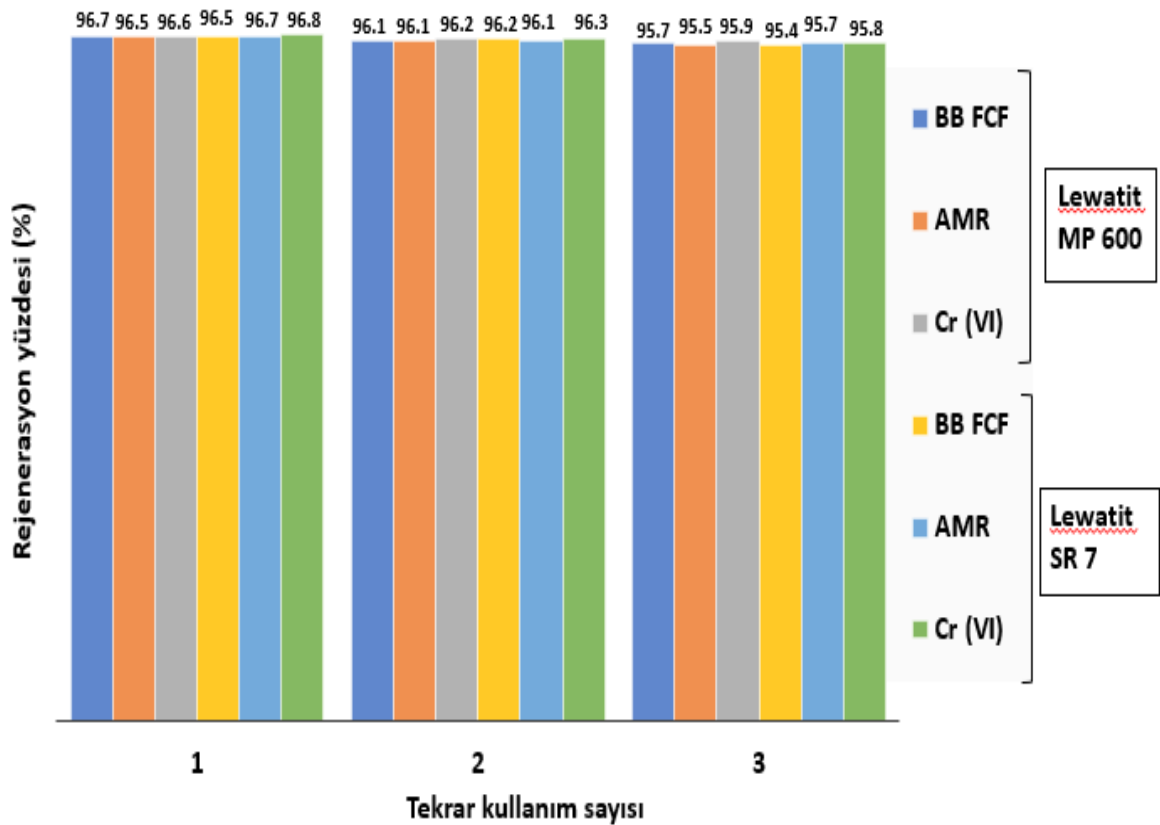


Şekil.4.18. Lewatit SR 7 reçinesi üzerine Cr (VI) adsorpsiyon sonuçları **a)** Yalancı-birinci-derece kinetik model **b)** Yalancı-ikinci-derece kinetik model (Cr (VI) için; $C_0 = 100$ mg/L, reçine miktarı: 0.05 g, pH:2.5-3)

Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri kullanılarak Cr (VI) giderimi denge çalışmalarında, adsorpsiyon hızı ve zaman arasındaki ilişkiyi açıklamak için adsorpsiyon kinetik verileri araştırılmıştır. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de kinetik model değerleri grafiği çizilmiştir. Çizelge 4.6’da verilen Lewatit MP 600 reçinesinin Cr (VI) giderimindeki deneysel kapasite 48.1 mg/g iken; yalancı-birinci-derece kinetik modele göre hesaplanan kapasite 16.1 mg/g ve yalancı-ikinci-derece kinetik modele göre ise 49.2 mg/g olarak bulunmuştur. Bu veriler sonucu kullanılan reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu söylenebilir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde kullanılan reçinenin ikinci-derece-kinetik modele daha yakın olduğu görülmektedir. Lewatit SR 7 reçinesinin Cr (VI) giderimindeki deneysel kapasite 49.2 mg/g iken; yalancı-birinci-derece kinetik modele göre hesaplanan kapasite 9.3 mg/g ve yalancı-ikinci-derece kinetik modele göre ise 49.0 mg/g olarak bulunmuştur. Bu veriler sonucu kullanılan reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu söylenebilir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu görülmektedir.

4.3. Reçine Rejenarasyonu (Geri Kazanımı)

Reçinelerin yeniden kullanılabilirliğini araştırmak için desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Belirli bir çözünen madde için (boya veya kromat anyonu) adsorpsiyon aşamasının sonunda çözelti ortamından ayrılan reçine numunesi tekrar tekrar ultra saf su ile yıkanır. Bir sonraki adımda, desorpsiyon çalışması için 1 mol/L NaOH çözeltisi ile bir gün boyunca muamele edilmiştir. Çözeltilerek süzülerek reçineler bazik çözeltiden ayrılmıştır. Daha sonra reçineler ultra saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Kurutulan reçineler iyon değişimi işlemi için başlangıç materyali olarak yeniden kullanılmıştır. Şekil 4.19'da reçineler için % giderim verilmiştir. Şekil 4.19'da reçinelerin % gideriminde 3 kez rejenerasyon yapıldıktan sonra giderim çok az değişmiş olup reçinelerin tekrar kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.19. Reçine rejenerasyonu

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Çeşitli endüstriyel alanlardan gelen atıksuların arıtılması için uygulanan sorbentlerin çoğu iyon değiştirici reçinelerdir. İyon değiştirici reçineler iyi kinetik özelliklere sahip olup yüksek seçicilik ve dirence sahiptirler. Bu tez çalışmasında, kuvvetli bazik anyonik reçineler olan Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri kullanılarak sulu çözeltilerden BB FCF ve AMR boya ve Cr (VI) giderimi çalışılmıştır. Boya ve Cr (VI) giderimine etki eden pH, temas süresi, reçine miktarı ve başlangıç derişim parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını kontrol etmek amacıyla kinetik parametreler ile birlikte adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, D-R ve Scatchard izoterm modelleri uygulanmıştır.

BB FCF ve AMR boya ve Cr (VI) gideriminin Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri tarafından tutularak giderilmesi üzerindeki zaman dilimi etkisini incelemek amacıyla farklı temas sürelerinde sulu çözeltiler içerisinde kalan boya derişim miktarları ölçülerek temas süresine karşı % giderim derişim grafiğı çizilmiştir. Lewatit MP 600 reçinesi üzerine BB FCF ve AMR boya ve Cr (VI) giderilmesinde optimum temas süresi araştırılmıştır. Lewatit SR 7 reçinesi ile BB FCF ve AMR boya ve Cr (VI) giderilmesinde sırasıyla 180 dk ve 150 dk'lık temas sürelerine kadar boya çözeltilerinde önemli ölçüde boya giderimi gözlemlenmiştir. Bu reçineler için, 180 dk ve 150 dk'dan sonraki temas sürelerinin boya giderimlerini artırmadığı belirlenmiştir. Kısa sürede sulu çözeltilerden boya giderimi, reçinelerin bu tür atıksu giderim işlemlerinde kolayca kullanılabileceğini ve sürenin kısa olması nedeniyle atıksu sistemlerinin çalışmasında etkili olacağını gösterir.

BB FCF ve AMR boya ve Cr (VI) gideriminin Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri tarafından tutularak giderilmesi üzerindeki pH etkisini incelemek amacıyla farklı pH değerlerinde sulu çözeltiler hazırlanarak, içerisinde kalan boya derişimleri ölçülmüştür. Her iki reçine için BB FCF ve AMR boya ve Cr (VI) giderimi pH 2-4 aralığında en yüksek % giderime ulaşılmıştır. Düşük pH'larda boya gideriminin optimum düzeyde olması, reçine-boya arasındaki elektrostatik etkileşim, hidrofobik etkileşim ve hidrojen bağlarının oluşmasından kaynaklanır. Kuvvetli bazik anyon değiştirici olarak kullanılan Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri her pH değerinde etkili olmuştur. Bununla birlikte pH 2-4

aralığında boyaların giderilmesinde daha fazla etkili olduğu, yapılan deneylerde belirlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, negatif yüklü boya grupları ve pozitif yük taşıyan kuaterner amonyum gruplarına sahip anyon değiştiriciler arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle iyon çifti oluşarak boyaların sulu çözeltilerden giderimi sağlanmıştır.

Boya giderim çalışmalarında uygun reçine miktarının tespit edilmesi, prosesin etkinliği ve maliyeti açısından önem taşımaktadır. Boya gideriminde reçine miktarı etkisini araştırmak amacıyla yapılan deneyler sonucunda her iki boyanın sulu ortamdan gideriminde her iki reçine için 0.05 g reçine miktarı yeterli olmuştur. Bu durum, reçine yüzeyinde bulunan boya iyonlarını tutan aktif kısımların doygunluğa ulaştığını gösterir. 0.05 g üzerindeki reçine miktarları kullanıldığı zaman % giderim artışının değişmediği görülmüştür. Bu durum, çok az miktarlarda kuvvetli anyonik reçinelerin boya gideriminde kullanılmasının yeterli ve etkin olabileceğini göstermektedir.

Lewatit MP 600 reçinesi ile başlangıç boya derişimi 5 mg/L'den 120 mg/L'ye artırılmasıyla boya gideriminde hızlı bir artış görülmektedir. Başlangıç boya derişiminin 120 mg/L'den 150 mg/L'ye artırılması sonucunda boya gideriminde çok az bir artış olmakta ve sonrasında sabit bir plato değerine ulaşmaktadır. Lewatit SR 7 reçinesi ile 5 mg/L ve 75 mg/L aralığında çalışılan tüm boya çözeltileri için hızlı bir giderim etkisi olduğu görülmektedir. 100 mg/L ve üzeri derişimlerde boya içeren çözeltide, boya giderimi yavaşlamıştır. Lewatit SR 7 reçinesinin yüzeyindeki aktif fonksiyonel gruplar, boya derişimin artmasıyla hızlı bir şekilde dolmaktadır. Belirli süre sonunda reçine yapısında bulunan bu aktif gruplar boya iyonlarıyla dolarak doygunluğa ulaşacağı için o noktadan sonra ortamdaki boya derişiminin artmasıyla boya giderim artışında değişim olmamış ve daha fazla boya ilave edildiğinde boya gideriminde artışın ihmal edilebilir seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir. Aynı durum, Lewatit MP 600 reçinesi için de geçerli olmuştur. Bu verilerden yararlanılarak Langmuir izoterm modeline göre, Lewatit MP 600 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları için sırasıyla maksimum kapasiteleri, 65.36 mg boya/g reçine ve 51.81 mg boya/g reçine olarak bulunmuştur. Lewatit SR 7 reçinesinin BB FCF ve AMR boyları için sırasıyla maksimum kapasiteleri, 59.88 mg boya/g reçine ve 65.79 mg boya/g reçine olarak bulunmuştur. Sonuçlardan görüldüğü gibi reçinelerin boya giderim kapasitesinin günümüzde kullanılan diğer adsorbanlar ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülür (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Literatürde BB FCF ve AMR boya gideriminde kullanılan bazı adsorbanlar ve kapasiteleri

Adsorban	q _{max} (mg/g)	Referanslar	
Portakal kabuğu	11.62	(Mafra ve ark., 2013)	BB FCF
Bentonit	6.16	(Hernández-Hernández ve ark., 2013)	
Demir modifiye bentonit	14.22		
Su sümbülü yaprakları	70.00	(Guerrero-Coronilla ve ark., 2015)	
Avokado tohumu	89.20	(Munagapati ve ark., 2021)	AMR
Nar kabuğu	3.448	(Mashkour ve ark., 2013)	
Lewatit MP 600	65.36	Bu çalışma	BB FCF
Lewatit SR 7	51.81	Bu çalışma	
Lewatit MP 600	51.81	Bu çalışma	AMR
Lewatit SR 7	65.79	Bu çalışma	

Boya adsorpsiyon hızı ve zaman arasındaki ilişkiyi kontrol etmek amacıyla Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin BB FCF ve AMR boyalarının adsorpsiyonu için yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece reaksiyon kinetik değerleri incelenmiştir. BB FCF ve AMR boyaları için deneysel kapasite ve kinetik modellere göre hesaplanan kapasite kıyaslandığında her iki reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Kinetik modellere göre hesaplanan korelasyon katsayıları göz önüne alındığında reçinelerin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha uygun olduğu söylenebilir. Yalancı-ikinci-derece reaksiyon kinetiği iyon değiştirme işleminin yavaş basamağı olarak seçilmiştir.

Cr (VI) gideriminde temas süresi etkisini belirlemek amacıyla farklı temas sürelerinde çalışmalar yapılmıştır. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri için yüksek Cr (VI) giderimi ilk 60 dk'ya kadar gözlenmektedir. 60. dk'dan sonra 30 dk içerisinde plato değerine kademeli olarak ulaşır. Artan temas süresi, Cr (VI) giderimini arttırarak 100 mg/L'lik başlangıç derişimi için 90 dk'da dengeye ulaşıldıktan sonra sabit kalmıştır. Çözeltide kalan Cr (VI) derişiminin çok az olması, kromun her iki reçine tarafından güçlü bir şekilde tutulduğunu gösterir.

Her iki reçine için Cr (VI) % giderimi, pH 2-5 aralığında %98'den %96'ya kadar değişmiştir. Çözelti pH'ının azalması ile Cr (VI) giderim yüzdesinin artması şu şekilde

yorumlanabilir; kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinelerinin asidik çözeltilerdeki davranışı, reçinelerde iyonlaşmanın yüksek olmasına bağlıdır. Düşük pH'larda Cr (VI) gideriminin optimum düzeyde olması, reçine-Cr (VI) arasındaki elektrostatik etkileşim, hidrofobik etkileşim ve hidrojen bağlarının oluşmasından kaynaklanır. Bu reçineler, nispeten hidrofobiktir ve bu nedenle daha az hidratlı anyonları tercih eder. Bu nedenle HCrO_4 , Cr_2O_7^- gibi Cr (VI) türlerine karşı ilgisi daha fazladır.

0.05 g Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin eklenmesiyle çözelti içerisinde bulunan Cr (VI)'nın maksimum seviyede giderildiği görölmektedir. 0.05 g'dan daha fazla reçine eklenmesinin giderim üzerinde çok az bir etkisi olduğu söylenebilir. Bu durum, reçine yüzeyinde bulunan, Cr (VI) ile reçine yüzeyinde yer değiştirecek iyonların azaldığını ve Cr (VI)'nın tutulacağı boş kısım kalmadığını gösterir.

Cr (VI) stok çözeltisinden farklı derişimlerde hazırlanan çözeltiler ile Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri ile muamele edilerek denge çalışmaları tamamlanmıştır. Her iki reçine için başlangıç Cr (VI) derişimi yaklaşık 400 mg/L'nin üzerine çıkarıldığı zaman dengeye ulaşılmıştır. Cr (VI) derişiminin bu değerin üzerine çıkarılması Cr (VI) giderimini değiştirmeyecektir. Bu durum, mevcut reçine yüzeyinin aktif fonksiyonel bölgelerinin dolmasıyla daha fazla kromat anyonlarının reçinelerin yapısına difüzyon edemeyeceğini gösterir. Bu verilerden yararlanılarak Langmuir izoterm modeline göre, Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin Cr (VI) için sırasıyla maksimum kapasiteleri, 227.3 mg Cr (VI)/g reçine ve 200.0 mg Cr (VI)/g reçine olarak bulunmuştur. Sonuçlardan göröldüğü gibi reçinelerin Cr (VI) giderim kapasitesinin günümüzde kullanılan diğer adsorbanlar ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu göröölür (izelge 5.2).

Çizelge 5.2. Literatürde Cr (VI) gideriminde kullanılan bazı adsorbanlar ve kapasiteleri

Adsorban	$q_{\max}$ (mg/g)	Referanslar
Purolite A-400	120.55	(Balan ve ark., 2013)
Purolite A-850	95.82	
Eichrom 1-X4	280.25	(Kahraman ve Pehlivan, 2019)
Lewatit M+ M800	147.67	
Lewatit A8071	163.67	
Spectra/Gel IE 1x8	173.80	(Jamshaid Rashid ve ark., 2014)
Kayısı çekirdeği aktif karbon	55.56	(Parlayıcı ve Pehlivan, 2017)
Lewatit MP 600	227.30	Bu çalışma
Lewatit SR 7	200.00	Bu çalışma

Cr (VI)

Cr (VI) giderim hızı ve zaman arasındaki ilişkiyi kontrol etmek amacıyla Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin Cr (VI) adsorpsiyonu için yalancı-birinci-dereceve yalancı-ikinci-derece reaksiyon kinetik değerleri incelenmiştir. Cr (VI) için deneysel kapasite ve kinetik modellere göre hesaplanan kapasite kıyaslandığında her iki reçinenin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakındır. Kinetik modellere göre hesaplanan korelasyon katsayıları göz önüne alındığında reçinelerin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha uygun olduğu söylenebilir. Yalancı-ikinci-derece reaksiyon kinetiği iyon değiştirme işleminin yavaş basamağı olarak seçilmiştir.

Kullanılan iyon değiştirici reçinelerin avantajı, düşük maliyetidir. Kullanılan reçinelerin boyları ve Cr (VI)'yı tutma kapasiteleri yüksektir. Reçineler rejenerasyon işlemine tabi tutulduğu zaman tekrar kullanılabilirlik özelliğini göstermiştir.

5.2. Öneriler

Mevcut reçineler manyetik reçine haline getirilebilir veya hazır manyetik reçineler benzer şekilde boyaların ve Cr (VI)'nın giderilmesi için kullanılabilir. Nano gümüş, nano demir, nano kobalt, nano nikel ve benzeri nano metaller reçineye yüklenerek boya giderim çalışmaları UV-Visible ışık veya güneş ışığı altında gelecekteki çalışmalarda yapılabilir. Başka boyar maddelerin ve değişik anyonların (arsenat, nitrat, bromür vs.) bu reçineler ile sulu çözeltilerden giderim çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Adam, M. R., Salleh, N. M., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Ali, M. H., Puteh, M. H., Ismail, A., Rahman, M. A. ve Jaafar, J., 2018, The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane, *Journal of Environmental Management*, 224, 252-262.
- Ahmed, M. J., 2017, Application of raw and activated *Phragmites australis* as potential adsorbents for wastewater treatments, *Ecological Engineering*, 102, 262-269.
- Ali, S. W., Mirza, M. L. ve Bhatti, T. M., 2015, Removal of Cr (VI) using iron nanoparticles supported on porous cation-exchange resin, *Hydrometallurgy*, 157, 82-89.
- Anwer, H., Mahmood, A., Lee, J., Kim, K.-H., Park, J.-W. ve Yip, A. C., 2019, Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: opportunities and challenges, *Nano Research*, 12 (5), 955-972.
- Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M. ve Tabrizi, N. S., 2005, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (2), 371-376.
- Awasthi, A. ve Datta, D., 2019, Application of Amberlite XAD-7HP resin impregnated with Aliquat 336 for the removal of Reactive Blue-13 dye: Batch and fixed-bed column studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (6), 103502.
- Balan, C., Volf, I. ve Bilba, D., 2013, Chromium (VI) removal from aqueous solutions by purolite base anion-exchange resins with gel structure, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, 19 (4), 615-628.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I. ve Reynel-Ávila, H. E., 2017, Adsorption processes for water treatment and purification, *Springer*, Switzerland, 19-76.
- Deng, Y., Long, T., Zhao, H., Zhu, L. ve Chen, J., 2012, Application of porous N-methylimidazolium strongly basic anion exchange resins on Cr (VI) adsorption from electroplating wastewater, *Separation Science and Technology*, 47 (2), 256-263.
- Dokuzoğlu, Z., 2008, Boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyon işlemiyle biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması, Yüksek Lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü Uludağ Üniversitesi*.
- Dubinin M.M. ve Radushkevich L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proc Acad Sci USSR Phys Chem Sect.*, 55, 331–333.
- Dragan, E. S., Humelnicu, D. ve Dinu, M. V., 2018, Design of porous strong base anion exchangers bearing N, N-dialkyl 2-hydroxyethyl ammonium groups with enhanced retention of Cr (VI) ions from aqueous solution, *Reactive and Functional Polymers*, 124, 55-63.

- Economou-Eliopoulos, M., Antivachi, D., Vasilatos, C. ve Megremi, I., 2012, Evaluation of the Cr (VI) and other toxic element contamination and their potential sources: The case of the Thiva basin (Greece), *Geoscience Frontiers*, 3 (4), 523-539.
- Edebali S. ve Pehlivan E., 2010, Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1× 8 ion-exchange resins for the removal of Cr (VI) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 161 (1-2), 161-166.
- Flury, M. ve Flühler, H., 1994, Brilliant Blue FCF as a dye tracer for solute transport studies—a toxicological overview, *Journal of Environmental Quality*, 23 (5), 1108-1112.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–470.
- Forgacs, E., Cserhati, T. ve Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*, 30 (7), 953-971.
- Gandhi, M. R., Viswanathan, N. ve Meenakshi, S., 2010, Adsorption mechanism of hexavalent chromium removal using Amberlite IRA 743 resin, *Ion Exchange Letters*, 3, 25-35.
- Gode, F. ve Pehlivan E., 2005, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, 119 (1-3), 175-182.
- Guerrero-Coronilla I., Morales-Barrera L. ve Cristiani-Urbina E., 2015, Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves, *Journal of Environmental Management*, 152 99-108.
- Gupta, V. K., Mittal, A., Krishnan, L. ve Mittal, J., 2006, Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293 (1), 16-26.
- Greluk, M. ve Hubicki, Z., 2011, Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958, *Desalination*, 278 (1-3), 219-226.
- Hernández-Hernández, K., Solache-Ríos, M. ve Díaz-Nava, M., 2013, Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process, *Water, Air, & Soil Pollution*, 224 (5), 1562.
- Ho, Y. S., & McKay, G., 1998, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340.
- Jamshaid R., Barakat M. A., and Alghamdi M.A., 2014, Adsorption of Chromium (VI) from Wastewater by Anion Exchange Resin, *Journal of Advanced Catalysis Science and Technology*, 1, 26-34.

- Jain, R. ve Sikarwar, S., 2011, Adsorptive and desorptive studies on toxic dye Amaranth onto de-oiled mustard from wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 28 (1-3), 120-129.
- Kahraman T. H. ve Pehlivan E., 2019, Evaluation of anion-exchange resins on the removal of Cr(VI) polluted water: batch ion-exchange modeling, *Arabian Journal of Geosciences*, 12:532.
- Kan, C.-C., Ibe, A. H., Rivera, K. K. P., Arazo, R. O. ve de Luna, M. D. G., 2017, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals, *Sustainable Environment Research*, 27 (4), 163-171.
- Karaçiray, E., 2019, Tekstil atık sularında farklı özellikteki boyar maddelerin membran biyoreaktör (MBR) sisteminde arıtımı, Yüksek Lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi.
- Karaer, H. ve Uzun, I., 2013, Adsorption of basic dyestuffs from aqueous solution by modified chitosan, *Desalination and Water Treatment*, 51 (10-12), 2294-2305.
- Karakurt, S., 2018, Sentetik reçineler ile sularda bulunan arseniğin giderilmesinde fizikokimyasal parametrelerin uygulanması, Doktora, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi.
- Karakurt, S., 2019, Removal of carcinogenic Arsenic from drinking water by the application of ion exchange resins, *Oncogen Journal*, 2 (1), 5.
- Karaoğlu, M. H., 2007, Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi, Doktora, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir Üniversitesi.
- Kıvanç, B., 2011, Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Kołodzyńska, D., Hubicki, Z. ve Geca, M., 2008, Polyaspartic acid as a new complexing agent in removal of heavy metal ions on polystyrene anion exchangers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (16), 6221-6227.
- Langmuir, I., 1918 The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1–39.
- Liao, H. ve Wang, Z., 2018, Adsorption removal of amaranth by nanoparticles-composed Cu₂O microspheres, *Journal of Alloys and Compounds*, 769, 1088-1095.
- Lin, Q., Wang, K., Gao, M., Bai, Y., Chen, L. ve Ma, H., 2017, Effectively removal of cationic and anionic dyes by pH-sensitive amphoteric adsorbent derived from

- agricultural waste-wheat straw, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 76, 65-72.
- Mafra, M., Igarashi-Mafra, L., Zuim, D., Vasques, E. ve Ferreira, M., 2013, Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30, 657-665.
- Miretzky, P. ve Cirelli, A. F., 2010, Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1-3), 1-19.
- Mohan, D., Rajput, S., Singh, V. K., Steele, P. H. ve Pittman Jr, C. U., 2011, Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 188 (1-3), 319-333.
- Munagapati, V. S., Wen, H.-Y., Vijaya, Y., Wen, J.-C., Wen, J.-H., Tian, Z., Reddy, G. M. ve Raul Garcia, J., 2021, Removal of anionic (Acid Yellow 17 and Amaranth) dyes using aminated avocado (*Persea americana*) seed powder: adsorption/desorption, kinetics, isotherms, thermodynamics, and recycling studies, *International Journal of Phytoremediation*, 1-13.
- Öden, M. K., 2010, Sentetik tekstil atıksularında boyar maddelerin fenton prosesi ile arıtımı, Yüksek Lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi.
- Parlayıcı, Ş. ve Pehlivan, E., 2020, Biosorption of methylene blue and malachite green on biodegradable magnetic *Cortaderia selloana* flower spikes: modeling and equilibrium study, *International Journal of Phytoremediation*, 1-15.
- Perez, J. J., Villanueva, M. E., Sánchez, L., Ollier, R., Alvarez, V. ve Copello, G. J., 2020, Low cost and regenerable composites based on chitin/bentonite for the adsorption potential emerging pollutants, *Applied Clay Science*, 194, 105703.
- Piaskowski, K., Świdarska-Dąbrowska, R. ve Zarzycki, P. K., 2018, Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes, *Journal of AOAC International*, 101 (5), 1371-1384.
- Pradhan, D., Sukla, L. B., Sawyer, M. ve Rahman, P. K., 2017, Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 3490, 1-20.
- Rafati, L., Ehrampoush, M. H., Rafati, A. A., Mokhtari, M. ve Mahvi, A. H., 2016, Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen onto functionalized nano-clay composite adsorbent, *Journal of Molecular Liquids*, 224, 832-841.
- Rai, H. S., Bhattacharyya, M. S., Singh, J., Bansal, T., Vats, P. ve Banerjee, U., 2005, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35 (3), 219-238.

- Rashid, J., Barakat, M. ve Alghamdi, M., 2014, Adsorption of chromium (VI) from wastewater by anion exchange resin, *J Adv Cataly Sci Technol*, 1, 2-9.
- Rashid, J., Barakat, M. ve Alghamdi, M., 2014b, Adsorption of chromium (VI) from wastewater by anion exchange Resin, *J. of Advanced Catalysis Science and Technology*, 1 (2), 26-34.
- Sevimli, M. F., 2000, Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, Doktora, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Scatchard G., 1949, The attractions of proteins for small molecules and ions, *Ann N Y Acad Sci*, 51(4), 660–672.
- Shahmoradi, B., Maleki, A. ve Byrappa, K., 2011, Photocatalytic degradation of Amaranth and Brilliant Blue FCF dyes using in situ modified tungsten doped TiO₂ hybrid nanoparticles, *Catalysis Science & Technology*, 1 (7), 1216-1223.
- Suganya, S., 2018, Influence of ultrasonic waves on preparation of active carbon from coffee waste for the reclamation of effluents containing Cr (VI) ions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 418-430.
- Süzen, Y., 2015, Tekstil endüstrisi boyar maddelerinin fenton oksidasyonu ile sulu ortamlardan giderimi ve yanıt yüzey yöntemiyle (YYY) optimizasyonu, Yüksek Lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir Üniversitesi.
- Tahir, M. A., Bhatti, H. N. ve Iqbal, M., 2016, Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2), 2431-2439.
- Taşmakıran, A. F., 2010, Zirai yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu, Yüksek Lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi.
- Wu, J., Li, Q., Li, W., Li, Y., Wang, G., Li, A. and Li, H., 2020, Efficient removal of acid dyes using permanent magnetic resin and its preliminary investigation for advanced treatment of dyeing effluents, *Journal of Cleaner Production*, 251, 119694.
- Wawrzkievicz M. ve Hubicki Z., 2011, Remazol Black B removal from aqueous solutions and wastewater using weakly basic anion exchange resins, *Central European Journal of Chemistry*, 9 (5), 867-876.
- Wawrzkievicz M., 2012, Anion exchange resins as effective sorbents for acidic dye removal from aqueous solutions and wastewaters, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 30 (5), 507-523.

- Wawrzekiewicz M., Hubicki Z. and Polska-Adach E., 2018, Strongly basic anion exchanger Lewatit MonoPlus SR-7 for acid, reactive, and direct dyes removal from wastewaters, *Separation Science and Technology*, 53 (7), 1065-1075.
- Yasmine, A. O., Malika, C., Abdeltif, A. ve Aicha, B., 2012, Sorption of hexavalent chromium metal onto Amberlite IRA 410–equilibrium isotherms and kinetic studies, *Desalination and Water Treatment*, 38 (1-3), 409-415.
- Xu, T., Liu, Z., Li, Y. Ve Yang, W., 2008, Preparation and characterization of Type II anion exchange membranes from poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)(PPO), *Journal of Membrane Science*, 320 (1-2), 232-239.

