

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



MUNZUR
ÜNİVERSİTESİ
2008

**SENTEZLENMİŞ POLİMER İLE İNDİGO KARMİN GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zeynep MEŞE**

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

**I.DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehtap TANYOL
II. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Gülben TORĞUT**

TUNCELİ – 2019

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SENTEZLENMİŞ POLİMER İLE İNDİGO KARMİN GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zeynep MEŞE
(11881042)

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Mehtap TANYOL

II. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Gülben TORĞUT

TUNCELİ – 2019

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SENTEZLENMİŞ POLİMER İLE İNDİGO KARMİN GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Zeynep MEŞE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 25/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza:.....

Doç. Dr. Mehtap TANYOL
(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

İmza:.....

Dr. Öğr. Üyesi Özlem TEPE
(Fırat Üniversitesi)

ÜYE

İmza:.....

Dr. Öğr. Üyesi Şule TATAR
(Munzur Üniversitesi)

ÜYE

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

Prof. Dr. Numan YILDIRIM
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu çalışma, Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: YLMUB017-07

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

ÖZET

Bu çalışma kapsamında atıksulardan çok zehirli bir indigoid boyar madde sınıfında olan indigo karminin (İK) giderimi adsorpsiyon prosesi kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla yeni bir adsorbent, başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) kullanılarak 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) ve akrilonitrilin (AN)'in serbest radikal kopolimerizasyonu yoluyla hazırlanmıştır. Sentezlenen adsorbent poli (2-(dimetilamino) etil metakrilat)-ko-akrilonitril kısaca poli (DMAEMA-ko-AN); Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi (FT-IR), proton NMR spektroskopisi (^1H -NMR) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Adsorbentin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon üzerine pH (3-9), sıcaklık (25-45 °C), adsorbent dozajı (0,05-2,5 g/100 mL), başlangıç İK konsantrasyonu (25-100 mg/L) gibi parametrelerin etkileri kesikli sistemde araştırılmıştır. En yüksek giderim verimi pH 7, 25 °C sıcaklık ve 0,1 g/100 mL adsorbent dozajı ve 25 mg/L başlangıç İK konsantrasyonu için %99,50 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesi Freundlich and Langmuir izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir ve adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile daha iyi uyum sağladığı ($R^2=0,99$) tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 188,67 mg/g olarak bulunmuştur. Kütle transferi ve kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasını ve reaksiyon hızını kontrol eden potansiyel adımları belirlemek için uygulanmıştır. Hem dış kütle transferi hem de parçacık içi difüzyon İK'nin adsorpsiyon mekanizması üzerinde önemli bir rol oynamıştır ve adsorpsiyon kinetikleri sözde ikinci derece tip kinetiği izlemiştir. İK adsorpsiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik doğada meydana geldiğini ortaya koyan termodinamik parametreler (ΔH° , ΔG° , ΔS°) belirlenmiştir.

Bu çalışmanın sonuçları, laboratuvar ortamında sentezlenen poli (DMAEMA-ko-AN)'nin sulu çözeltilerden İK gideriminde etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, poli (2-(dimetilamino) etil metakrilat)-ko-akrilonitril), İndigo Karmin, Yanıt Yüzey Yöntemi.

ABSTRACT

Investigation of Indigo Carmine Removal with Synthesized Polymer

In this study, the removal of indigo carmine (IC), which is a highly toxic indigoid dyestuff, from wastewaters was investigated by using adsorption process. For this purpose, a new adsorbent was prepared by free radical copolymerization of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) and acrylonitrile (AN) using 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The synthesized adsorbent poly (2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-co-acrylonitrile) briefly poly(DMAEMA-co-AN); was characterized by Fourier transformed infrared spectrophotometer (FT-IR), proton NMR spectroscopy (^1H -NMR) and scanning electron microscopy (SEM). The thermal properties of the adsorbent were determined by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The effects of parameters such as pH (3-9), temperature (25-45 °C), adsorbent dosage (0.05-2.5 g/100 mL), initial IC concentration (25-100 mg /L) on adsorption were investigated. The highest removal efficiency was found as pH 7, 25 °C temperature and 0.1 g/100 mL adsorbent dosage and 99.50% for 25 mg/L initial IC concentration. Adsorption equilibrium was analyzed by using Freundlich and Langmuir isotherm models and adsorption was found to be better fitted with Langmuir isotherm ($R^2 = 0.99$). The maximum adsorption capacity was found to be 188.67 mg/g. Mass transfer and kinetic models were applied to determine the potential steps that control the adsorption mechanism and reaction rate. Both the external mass transfer and the intra-particle diffusion played an important role on the adsorption mechanism of the IC and the adsorption kinetics followed the pseudo second-order kinetic model. Thermodynamic parameters (ΔH° , ΔG° , ΔS°) which showed the adsorption of IC occurred spontaneously and in the exothermic nature were determined.

The results of this study showed that poly(DMAEMA-co-AN) synthesized in the laboratory can be used as an effective adsorbent for the removal of IC from aqueous solutions.

Key Words: Adsorption, poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)-co-acrylonitrile), Indigo Carmine, Response Surface Methodology.

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen I. Danışmanım Doç. Dr. Mehtap TANYOL'a ve II. Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Gülben TORĞUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını YLMUB017-07 proje numarası ile destekleyen Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Hayatımın her safhasında bana destek olan ve yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Zeynep MEŞE

TUNCELİ – 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜRLER.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLOLAR LİSTESİ	IX
KISALTMALAR.....	X
SEMBOLLER LİSTESİ	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyar Maddeler	2
1.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
1.1.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Bazı Boyar Maddeler.....	4
1.1.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Bazı Boyar Maddeler.....	7
1.2. Boyar Maddelerin Çevresel Etkileri	9
1.3. Boya Giderimi için Arıtım Metodları	10
1.3.1. Kimyasal Arıtım Yöntemleri	10
1.3.1.1. Oksidasyon Prosesleri	12
1.3.1.2. Kimyasal Floklaşma	12
1.3.1.3. Kimyasal Çöktürme Yöntemi	13
1.3.2. Biyolojik Arıtım Yöntemleri	13
1.3.2.1. Anaerobik ve Aerobik Arıtım.....	13
1.3.3. Fiziksel Arıtım Yöntemleri.....	14
1.3.3.1. Membran Prosesler	14
1.3.3.2. İyon Değişimi	15
1.3.3.3. Adsorpsiyon.....	15
1.4. Adsorpsiyon Mekanizması	15
1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon	16
1.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon	16
1.4.3. İyonik Adsorpsiyon	16
1.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	17
1.5.1. Ortamın pH Değeri	17
1.5.2. Ortam Sıcaklığı.....	18
1.5.3. Adsorbent Tanecik Boyutu.....	18
1.5.4. Adsorbentin Yüzey Alanı	18
1.5.5. Adsorbentin Temas Süresi.....	18
1.6. Adsorpsiyon İzotermi	18
1.6.1. Freundlich İzotermi	19
1.6.2. Langmuir İzotermi	20
1.7. Adsorpsiyon Kinetiği Modellemesi.....	21
1.7.1. Dış Difüzyon Kinetiği	22
1.7.2. İç Difüzyon Kinetiği.....	22
1.7.3. Sözde (Yalancı) Birinci Mertebe Kinetiği.....	23
1.7.2. Sözde (Yalancı) İkinci Mertebe Kinetiği.....	23
1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	24

1.9. Polimerizasyon	25
1.9.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Mekanizması	26
1.9.1.1. Başlatma	27
1.9.1.2. Yayılım	27
1.9.1.3. Sonlandırma.....	28
1.10. Yanıt Yüzey Yöntemi.....	29
1.10.1. Değişkenlerin Taranması.....	30
1.10.2. Deney Tasarımının Seçimi	30
1.10.3. Değişken Seviyelerinin Kodlanması	31
1.10.4. Matematiksel ve İstatistiksel Veriler	32
1.10.5. Uyan Modelin Değerlendirilmesi	33
1.10.6. Optimal Koşulların Belirlenmesi.....	35
1.10.7. Merkezi Kompozit Tasarım.....	37
1.11. Literatürde İK İle İlgili Yapılmış Adsorpsiyon Çalışmaları.....	37
2. MATERYAL VE METOD	41
2.1. Kimyasallar.....	41
2.2. Adsorbentin Sentezi.....	41
2.3. İndigo Karmin Çözeltilerinin Hazırlanması ve Analizi	42
2.4. Adsorbentin Karakterizasyonu	43
2.5. Adsorpsiyon Deneyleri.....	43
2.6. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Deneysel Dizayn	45
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
3.1. Adsorbentin Karakterizasyonu	47
3.2. Adsorpsiyon Üzerine Ortam Parametrelerinin Etkisi	51
3.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	51
3.2.2. Adsorbent Madde Dozajının Etkisi	53
3.2.3. Başlangıç İK Konsantrasyonunun Etkisi	54
3.2.4. Sıcaklığın Etkisi	55
3.2.5. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermi	56
3.2.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	59
3.2.6.1. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması	59
3.2.6.2. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması	60
3.2.6.3. Birinci Mertebe Adsorpsiyon Kinetiği	62
3.2.6.4. İkinci Mertebe Adsorpsiyon Kinetiği.....	63
3.2.7. Adsorpsiyon Termodinamikleri.....	64
3.3. Merkezi Kompozit Tasarım.....	65
3.3.1. Varyans Analizi	65
3.3.2. İK Adsorpsiyonu İçin Tepki Yüzeyi Grafikleri.....	67
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	70
5. KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ	80

SEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	3
Şekil 1.2.	Azo Boyar Madde Çekirdek Yapısı	4
Şekil 1.3.	İndigo Boyar Madde Çekirdek Yapısı	5
Şekil 1.4.	Nitro ve Nitrozo Boyar Madde Çekirdek Yapısı	6
Şekil 1.5.	Küpe Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısı	8
Şekil 1.6.	Başlangıç Aşamasında Tür ve Aktif Merkezin Başlatılmasının Oluşturulması	27
Şekil 1.7.	Serbest Radikal Polimerizasyonunun Tipik Yayılma Reaksiyonları ...	28
Şekil 1.8.	Birleştirme ve Orantısızlık İle Sonlandırma.....	28
Şekil 1.9.	(i) Vinil Monomerler (ii) Alfa-Metil Vinil Monomerler.....	29
Şekil 1.10.	İki Değişkenin Optimizasyonunda İkinci Dereceden Bir Modelden Elde Edilen Tepki Yüzey Profilleri: (a) Maksimum, (b) Plato, (c) Deney Alanının Dışında Maksimum, (d) Minimum ve (e) Eyer Yüzeyleri ...	36
Şekil 1.11.	Optimizasyon İçin Merkezi Kompozit Tasarımlar: (α) İki Değişken ($\alpha=1,41$) Ve (b) Üç Değişken ($\alpha=1,68$)	37
Şekil 2.1.	İK'nin Kimyasal Yapısı	41
Şekil 2.2.	2-(Dimetilamino) Etil Metakrilat (DMAEMA) Kopolimeri.....	42
Şekil 2.3.	DMAEMA ve AN Monomerlerinin Serbest Radikal Polimerizasyonu	42
Şekil 2.4.	Adsorbent İçin Dalga Boyu Taraması	43
Şekil 3.1.	Poli(DMAEMA-Ko-AN) Kopolimerin IR Spektrumu, (a: Adsorpsiyondan Önce b: Adsorpsiyondan Sonra)	48
Şekil 3.2.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'nin ¹ H-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 3.3.	Poli(DMAEMA-ko-AN) Kompozitin SEM Resimleri, (a: adsorpsiyondan önce b: adsorpsiyondan sonra).....	50
Şekil 3.4.	Poli(DMAEMA-ko-AN) Kompozitin a) TGA b) DSC Eğrileri	51
Şekil 3.5.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK Adsorpsiyonunda Başlangıç pH'ının Etkisi ($m=0,1$ g/100 mL, $C_0=50$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=300$ rpm).....	52
Şekil 3.6.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK Adsorpsiyonunda Adsorbent Miktarının Etkisi ($pH=7$, $C_0=50$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=300$ rpm).....	54
Şekil 3.7.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda başlangıç İK derişiminin etkisi ($m=0,1$ g/100 mL, $pH=7$, $T=25$ °C, $KH=300$ rpm).....	55
Şekil 3.8.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi, a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C ($m=0,1$ g/100 mL, $pH=7$, $C_0=50$ mg/L, $KH=300$ rpm)	56
Şekil 3.9.	İK'nin Poli(DMAEMA-ko-AN)'a Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($m=0,1$ g/100 mL, $pH=7$, $KH=300$ rpm).....	57
Şekil 3.10.	İK'nin Poli(DMAEMA-ko-AN)'a Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($m=0,1$ g/100 mL, $pH=7$, $KH=300$ rpm).....	58

Şekil 3.11.	25°C’de Poli(DMAEMA-ko-AN)’a İK Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç İK Derişimlerinde Elde Edilen C/C_0 ’a Karşı t Eğrileri (pH=7, $m=0,1$ g/100 mL, KH=300rpm)	60
Şekil 3.12.	25 °C’de Poli(DMAEMA-ko-AN)’a İK Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç İK Derişimlerinde Elde Edilen q ’ya Karşı $t^{0.5}$ Eğrileri (pH=7, $m=1$ g/100 mL, KH=300rpm)	61
Şekil 3.13.	Poli(DMAEMA-ko-AN)’a İK Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Birinci Mertebe Kinetik Model Grafikleri (pH=7, $m=0,1$ g/100 mL, $C_0= 50$ mg/L, KH=300 rpm)	62
Şekil 3.14.	Poli(DMAEMA-ko-AN)’a İK Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İkinci Mertebe Kinetik Model Grafikleri (pH=7, $m=0,1$ g/100 mL, $C_0= 50$ mg/L, KH=300rpm)	63
Şekil 3.15.	Poli(DMAEMA-ko-AN)’a İK Adsorpsiyonunda $\ln K$ Değerlerinin $1/T$ İle Değişimi (pH=7, $m=0,1$ g/100 mL, KH=300 rpm).....	64
Şekil 3.16.	İK'nin Giderilme Verimi Üzerine Bağımsız Değişkenlerin Etkisi.....	68
Şekil 4.1.	Adsorpsiyondan Önce ve Sonra Çözeltideki Renk Değişimi.....	72

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1.	Boyar Maddelerin Sınıfları, Kimyasal Grupları ve Oluşan Kirlilik....	11
Tablo 2.1.	İK Giderimi İçin Deneysel Faktörler ve Seviyeleri	46
Tablo 3.1.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH'larında Dengede Adsorplanan İK miktarları ve % Giderim Değerleri ($m=0,1$ g/100 mL, $C_0=50$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=300$ rpm) ..	53
Tablo 3.2.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK Adsorpsiyonunda Farklı Adsorbent Miktarlarında Dengede Adsorplanan İK Miktarları ve % Giderim Değerleri ($pH=7$, $C_0=50$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=300$ rpm).....	54
Tablo 3.3.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç Derişimlerinde Ve Sıcaklıklarda Elde Edilen Dengede Adsorplanan İK Miktarları ve % Giderim Değerleri ($m=0,1$ g/100 mL, $pH=7$, $KH=300$ rpm)	56
Tablo 3.4.	İK'nin Poli(DMAEMA-ko-AN)'a Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri	58
Tablo 3.5.	İK'nin Poli(DMAEMA-ko-AN)'a Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri	59
Tablo 3.6.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç İK Derişimlerinde Elde Edilen Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayıları	60
Tablo 3.7.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç İK Derişimlerinde Elde Dilen İç Difüzyon Hız Sabiti Değerleri	62
Tablo 3.8.	Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Birinci ve İkinci Mertebe Hız Sabitlerinin ve Deneysel ve Kinetik Modellerden Bulunan qden Değerlerinin Karşılaştırılması ($pH=7$, $m=0,1$ g/100 mL, $C_0= 50$ mg/L, $KH=300$ rpm).....	63
Tablo 3.9.	Farklı Sıcaklıklarda Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK Adsorpsiyonunda Elde Edilen Termodinamik Sabitler	65
Tablo 3.10.	Merkezi Kompozit Tasarıma Göre Deneysel Faktörler ve İK Giderim Sonuçları.....	66
Tablo 3.11.	Varyans Analizi (ANOVA).....	67

KISALTMALAR

ANOVA	: Varyans Analizi
İK	: İndigo Karmin
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
KH	: Karıştırma hızı
Poli(DMAEMA-ko-AN)	: Poli(metakrilat-ko-Akrilonitrilin)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-ışını Kırınım Difraktometresi
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
NMR	: Proton Spektroskopisi
AIBN	: Azobisisobutironitril
AN	: Akrilonitrilin
AKM	: Askıda Katı Madde
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
CV	: Katsayı Varyasyonu

SEMBOLLER LİSTESİ

$\pm a$	: Eksenel nokta
A	: Birinci faktör, adsorbent miktarı (g/100 mL)
a	: Kütle aktarımı için özgül yüzey alanı (cm ² /cm ³)
b	: Adsorbansın adsorbente ilgisini gösteren enerji ile ilgili bir sabit (L/mg)
B	: İkinci faktör, başlangıç İK konsantrasyonu (mg/L)
C	: Üçüncü faktör, temas süresi (dk)
C_o	: $t=0$ anında çözeltideki başlangıçtaki bileşen konsantrasyonu (mg/L)
C_t	: Herhangi bir t anında çözeltideki adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mg/L)
C_{den}	: Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde miktarı (mg/L)
C_s	: Herhangi bir t anındaki partikül yüzeyindeki adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mg/L)
D	: Partikül içi difüzyon katsayısı
d_p	: Partikül çapı (cm)
K	: İç difüzyon hız sabiti (mg/g.dak ^{0.5})
k_1	: Sözde birinci derece kinetiği hız sabiti (1/saat)
K_1	: Termodinamik denge sabiti
k_2	: Sözde ikinci derece kinetiği hız sabiti (g/mg/min)
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabiti
k_L	: Sıvı-film kütle aktarım katsayısı (cm/dak),
m	: Çözeltideki adsorbent konsantrasyonu (g/100 mL)
n	: Adsorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich sabiti
q_t	: Herhangi bir t anında adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_{den}	: Dengede adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_{maks}	: Adsorbentin tek tabakalı maksimum sorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	: İdeal gaz sabiti (J/mol K)
R^2	: Korelasyon katsayısı
r_p	: Partikül yarıçapı (cm)
T	: Mutlak sıcaklık (K) ve sıcaklık, °C
x_i ve x_j	: Değişkenlerin kodlanmış değerleri
β_0	: Sabit katsayı,
β_i	: Doğrusal katsayılar,
β_{ii}	: Kuadratik katsayılar
β_{ij}	: Etkileşim katsayıları
ΔG^o	: Standart Gibbs serbest enerji değişimi, kJ/mol
ΔH^o	: Standart Entalpi değişimi, kJ/mol
ΔS^o	: Standart Entropi değişimi, kJ/molK
ρ	: Partikül yoğunluğu (g/L)

1. GİRİŞ

Dünya genelinde sanayi üretiminin yoğun bir şekilde gelişmesi, atıksuların giderek daha fazla oluşmasına, oluşan bu atıksuların arıtımları için var olan yöntemlerin iyileştirilmesine ve yeni yöntemlerin getirilmesine neden olmuştur (Vesna ve ark., 2013). Genellikle; boya üretimi, tekstil renklendirme, gıda renklendirme, kozmetik endüstrisi, kağıt endüstrisi ve farklı endüstriyel kaynaklardan atıksularla yayılan çeşitli boya ve pigmentlerin varlığı çevresel sorunlara neden olur (Ahmed ve ark., 2017). Endüstriyel atıksular ve su kaynaklarından gelen atıksulardaki boyaların birçoğunun toksisite göstermesi nedeniyle giderilmesi son yıllarda büyük önem taşımaktadır. Boyalar ile kirlenme yaşam kalitesini düşürerek insan sağlığını olumsuz etkiler, aynı zamanda sucul ekosistem için de ciddi bir tehdit oluşturur. Boyar maddelerin, doğal bozunmaya karşı direnç, kanserojen ve alerjik olması istenmeyen özellikleri arasında gösterilebilir (Vesna ve ark., 2013). Bu bağlamda, endüstriyel atıksulardan su ekosisteme deşarj edilmeden önce boyaların uzaklaştırılması çok önemlidir. Bu nedenle, birçok ülkede katı yasalar ve yönetmelikler getirilmiştir (Suteu ve Coseri, 2015).

En eski boyalardan biri olan indigo karmin (İK) özellikle giyim endüstrisi (polyester fiber ve denim boyama) ve yiyecek ve kozmetik endüstrileri, tıbbi teşhiş gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Öte yandan, indigo karmin boyası, yüksek derecede toksik indigoid boya sınıfındadır ve cilt ve göz tahrişlerine, kornea ve konjonktivada kalıcı hasarlara yol açmaktadır.

Bu toksik boyanın atıksulardan uzaklaştırılması için koagülasyon, iyon değişimi ve membran filtrasyonu gibi eşitli geleneksel işlemler kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu yöntemler birçok ekonomik soruna sahiptir. Koagülasyon prosesi, yüksek bertaraf maliyetlerine yol açan büyük miktarda çamur üretir. Pahalı bir proses olan iyon değişimi, rejenerasyonda adsorban kaybına yol açmaz, ancak geniş bir boya çeşitliliğinde kullanılamaz. Membran ayırma prosesi boyaların giderilmesinde etkilidir, ancak nispeten yüksek yatırım maliyeti ve tıkanma sorununa bağlı olarak membran uygulaması sınırlıdır. Boyaların bir adsorbente adsorpsiyonu, kirlenici maddelerin uzaklaştırılmasında etkili ve düşük maliyetli bir yöntem olabilir. Başlangıç maliyeti, tasarımın esnekliği ve sadeliği; kullanım kolaylığı ve zehirli kirlenicilere karşı duyarlılık açısından suyun yeniden kullanımı için diğer tekniklerden daha üstün olduğu bulunmuştur (Ahmed ve ark., 2017).

Literatürde İK'nin adsorpsiyon prosesi ile gideriminde aktif karbon, uçucu kül, kitin, kitosan, metal oksitler, tarımsal atık, polimerler, zeolit, alümin, kalsiyum oksit gibi adsorbentlerin kullanımı daha önce rapor edilmiştir (Ramesh ve ark., 2017).

Polimer bilimi alanında, polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu günümüzde dikkat odağıdır ve uygulama alanları dikkate değerdir. Polimerler; geniş yüzey alanı, kimyasal stabilitesi ve tekrarlanabilirliği nedeniyle boya atıksularının giderilmesinde kullanılmıştır (Tokuyama ve Ishihara 2010). 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA)'ın kopolimerleri, yapılarında üçüncül amin gruplarının bulunması nedeniyle başarıyla sentezlenebilir ve kirleticilerin uzaklaştırılması için uygun bir adsorbent olarak kullanılabilir.

Bu çalışmanın amacı serbest radikal kopolimerizasyonu yoluyla sentezlenen poli(DMAEMA-ko-AN)'nın adsorpsiyon özellikleri araştırmaktır. Bu amaçla sentezlenen poli(DMAEMA-ko-AN) adsorbent olarak kullanılarak sulu çözeltilerden indigo karmin giderimi incelenmiştir.

1.1. Boyar Maddeler

Kirletici maddelerin en önemlilerinden biri boyar maddelerdir ve suyla karışıtlarında bazı boyaların sentetik ve karmaşık bir moleküler yapıya sahip olması boyar maddelerin daha kararlı bir halde olmasına ve biyolojik olarak parçalanmasının zorlaşmasına sebep olur (Gupta ve Suhas, 2009).

Boyar maddeler, oksorom olarak adlandırılan kromoforların rengini oluşturan veya yoğunlaşmasını sağlayan bir elektron veren veya alan özellikler taşımaktadırlar (Vesna ve ark., 2013).

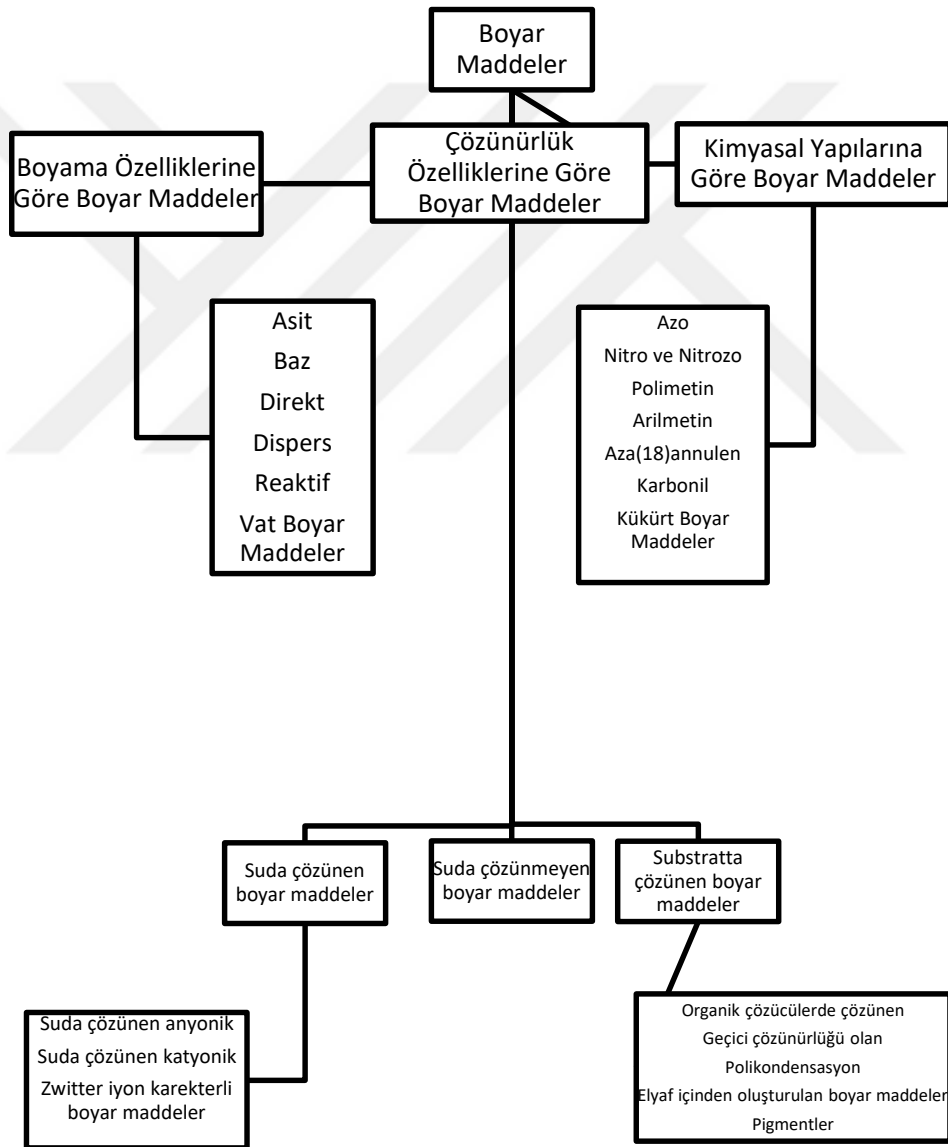
Boyar maddeler genellikle renk vermek için yüzeylere veya kumaşlara bağlanabilen kimyasal bileşiklerdir. Boyaların geneli karmaşık organik moleküllerdir ve birçok kimyasala karşı dirençlidirler (Yagub ve ark., 2014).

Tekstil atıksuları yüksek hacimli ve bileşimi (ağır metal, kromik asit, arsenik, tekstil lifleri, organik ve anorganik boyarmaddeler ve çeşitli organik maddeler) büyük değişimler gösterebilen atıksular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyarmaddeler ve toksik bileşikler içerme olasılığının yüksek olması, alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Alıcı su kaynaklarında çok küçük derişimlerde boyarmadde bulunması estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu sebeple

boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır (Abak, 2008).

1.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyalar, önemli yapısal çeşitlilik sergilerler. Boyar maddeler Şekil 1.1’de gösterildiği gibi, kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine veya çözünürlük özelliklerine göre sınıflandırılabilirler (Gupta ve Suhas, 2009).



Şekil 1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması (Özcan, 1978).

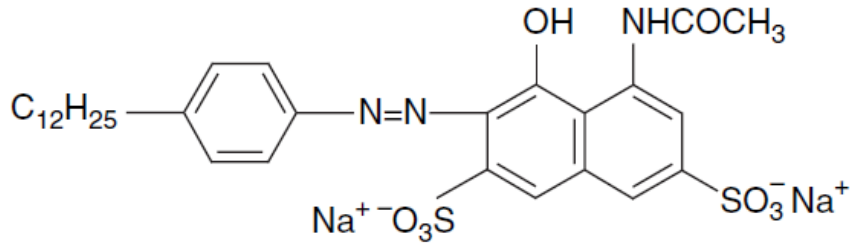
1.1.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Bazı Boyar Maddeler

Boyar maddeler, kimyevi özelliklerine göre aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Azo boyar maddeler
- İndigo boyar maddeler
- Nitrozo ve nitro boyar maddeler
- Polimetin boyar maddeler
- Arilmetin boyar maddeler
- Kükürt boyar maddeler

a. Azo boyar maddeler

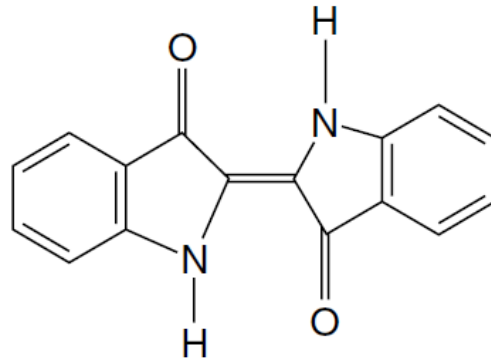
Sanayi işlerinde kullanılan boyar maddelerin %70'i azo boyar maddelerdir (Şekil 1.2). Azo boyar maddeler organik boyar maddelerin çok önemli bir miktarını oluşturmaktadır. Küpe ve kükürt boyar maddelerin dışındaki tüm boyar maddelerde azo grupları görülebilir. Azo boyar maddeleri yapılarında kromofor grup barındırır. Bu sınıftaki azot atomları sp^2 hibritleşmesiyle karbon atomuna tutunur. Azo sınıfına tutunan karbon atomları aromatik (naftalon, benzen v.b) ya da heterosiklik halka ile enolleşebilen alifatik zincirine bağlı bir küme olabilir. Molekülde bundan dolayı bir tane (en az) aril grubu bulunmaktadır. Azo boyar maddeler, $Ar-N=N-R$ şeklinde formülize edilebilir. Alifatik grup içeren azo boyar maddelerin renk şiddetleri azdır. Renk tonu açısından geniş alana sahiptir. Azo grubu doğal boyar maddelerde yoktur. Azo boyar maddeler farklı yöntemlerle sentetik olarak elde edilmektedir (Çalışkan, 2018).



Şekil 1.2. Azo boyar madde çekirdek yapısı (URL-1).

b. İndigo boyar maddeler

İndigo boyar maddelerin toksisitesi, potansiyel mutajenisitesi ve kanserojen madde içermesinden dolayı insan sağlığı ve ekosistem için çok fazla tehlike oluşturmaktadır (Saatçi ve Hanay, 2013). İndigo boyar maddeler, vat boya grubundandır. Vat boyalar; indigo, indigoid ve thioindigo boyalar ve antraquinoid boyalar olmak üzere iki gruba ayrılabilir. İndigo çekirdeği bulunan sentetik boyalar mikrobiyal parçalanmaya direnç gösterdikleri için konvansiyonel aerobik metotlarla ayrıştırılamamaktadır. İndigo boyar maddelerin çekirdek yapısı Şekil 1.3’de gösterilmiştir (Sponza ve ark., 2000).

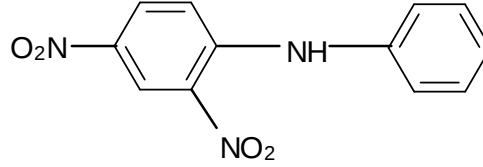


Şekil 1.3. İndigo boyar madde çekirdek yapısı (URL-1).

c. Nitro ve nitrosa boyar maddeler

Bu boyar maddeler nitro ve nitrosa gruplarıyla beraber elektrodonör grubu bulundurlar. Ağır metal tuzları ile kompleks oluşturarak boyar madde özelliği göstermektedirler (Çalışkan, 2018). Kimyevi yapılarında nitro (-NO₂) bulundurlar. İçeriğinde -NO₂ grubu bulunduran aromatik amin, naftol veya fenol türevleri bu grup içerisinde bulunur. Grupta en fazla bulunanlar; o-nitrozonaftol ve o-nitrozofenol türevleridir. Bunları taşıyan boyar maddeler en eski sentetik boyar maddelerdir. Asetat liflerini ve yünü sarı rengine boyamada kullanılırlar. Işığa ve suya dayanıklılıkları ve hassasiyetleri azdır. Bu sebeple tekstil sanayisinde fazla tercih edilmemektedirler. Bu grup içerisindeki boyar maddelerin yapısında sülfö grubu bulunduğunda asidik özellikler sergilerler. Ayrıca asidik boyar maddeler sınıfında bulunmaktadır. Nitro boyar maddeler yapı olarak kinoid yapıda bulunabilirler. Nitrozo boyar maddeler o-nitro naftol veya o-nitro fenol; naftol ve fenollerin nitrolanması ya da naftokinonun veya benzokinonun, uygun

koşulda hidroksil aminle tepkimesi sonucunda üretilmektedirler. Nitro ve Nitrosa boyar maddeler Şekil 1.4.'de gösterilmiştir (Koçak, 2011).



Şekil 1.4. Nitro ve Nitrozo Boyar Madde Çekirdek Yapısı (Kocak,2011).

d. Polimetin Boyar Maddeler

Bünyesinde heteroatomlar ve polimetin (-CH=) bulunduran bileşiklerdir. Bu kategorideki boyalar katyon olup, poliakrilonitril liflerini boyama amacıyla kullanılmaktadırlar (Koçak, 2011).

e. Arilmetin boyar maddeler

Bu sınıfta bulunan boyar maddeler, organik bileşiklerin sodyum polisülfid ve kükürt ile gerçekleştirmiş oldukları bileşikler olup, polisülfür (-Sn-), disülfür (-S-), sülfhidrür (-SH), sülfoksit (-SO-), sülfür (-S-) ve diğer gruplar içeren ve suda çözünebilen kükürtlü boyar maddelerdir. Yeşil, siyah ve mavi renkte olan kükürt içeren boyar maddeler tiazin türevleridir. Oranj, sarı ve kahve renkte olan kükürt içeren boyar maddelerin tiyazol, kırmızı ve kahverengi olanlar azin halkaları ihtiva ettikleri belirtilmektedir (Koçak, 2011).

f. Kükürt Boyar Maddeleri

Kükürt boyarmaddeleri, pamuğu özellikle siyah, kahverengi, zeytin yeşili, haki, lacivert v.b koyu renklere boyayabilen çok hesaplı boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler, aynı renk sertliğini veren diğer boyarmadde sınıflarına oranla fiyatlarının %70-90 daha düşük ve renk tonajlarının genellikle soluk olması sebebiyle ucuz materyalin boyanmasında kullanılırlar. Bu sınıf boyarmaddelerin en önemli karakteristik özellikleri moleküllerinde kükürt bağları ihtiva etmeleridir. Kükürdün moleküldeki vaziyetine göre; kükürt boyarmaddeleri, leuko kükürt boyarmaddeleri ve çözünür kükürt boyarmaddeleri olmak üzere üç grupta toplanabilirler. Kükürt boyar maddeleri suda çözünme özelliği göstermezler (Öden, 2010).

1.1.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Bazı Boyar Maddeler

Boyar maddeler boya özelliklerine göre;

- a. Direkt
- b. Küpe (Vat)
- c. Asit
- d. Bazik (Katyonik)
- e. Reaktif
- f. Dispers
- g. Pigment ve
- h. Mordan boyar maddeler olarak gruplandırılabilir.

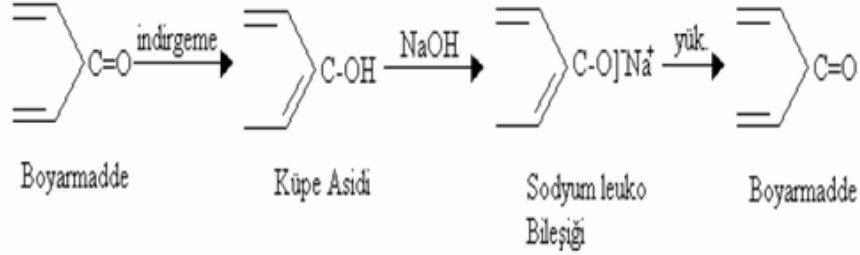
a. Direkt boyar maddeler

Bu boyar maddeler karboksilli asitlerin, çoğunlukla da sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Pek çoğu kimyasal yapısından dolayı azo boyar maddeler grubuna girmektedir. Selülozik elyafa direkt bağlanabilmektedirler. Bunlara substantif boyar maddeler de denir. Direkt boyar maddeler protein elyafını da boyamakla beraber özel nedenler dışında bu sebeple kullanılmaktadır. Direkt boyar maddelerin maliyetinin düşük olması, boyama işlemlerinin kolay olması ve boyama esnasında elyafın zarar görmemesi gibi özellikleri dolayısı ile tercih edilirler. İpek, rayon, jüt, keten, naylon, pamuk ve kendir elyafıta kullanılabilirler (Metin, 2009).

b. Küpe boyar maddeler

Küpe boyar maddeler genellikle selülozik ve kısmen de protein elyafın baskısında ve boyanmasında kullanılan boyar maddeler olup, bazı doğal kökenli üyeleri eski zamanlardan beri bilinmektedir. Örneğin doğal indigo, sentetik indigonun kullanılmasından 5000 yıl öncesine kadar Hindistan'da bulunan *indigofera* bitkisinden alınmakta ve boyacılıkta kullanılmaktaydı. Küpe boyar maddeleri moleküllerinde halkaya bağlı ve halka elektronlarıyla konjuge şeklinde olan en az iki oksijen atomu içeren renkli ve suda çözünmeyen bileşiklerdir. Alkali ortamda indirgenle temas edildiklerinde bu oksijenler, rahatlıkla fenolata dönüşerek molekülün suda çözünmesini sağlarlar. Bu işleme küpeleme denir. Meydana gelen ürüne de küpe veya sodyum leuko bileşiği adı verilir. Leuko

bileşiklerinin de direkt boyar maddeler gibi selülozik elyafa karşı substantivitesi yüksektir (Öden, 2010). Şekil 1.5’de küpe boyar maddelerin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.5. Küpe boyar maddelerin kimyasal yapısı (Öden, 2010).

c. Asit boyar maddeler

Asit boyar maddelerin genel formülleri Bm-SO₃-Na⁺ (Bm: Boyar madde, renkli kısım) şeklindedir. Molekülde bir veya birden fazla karboksilik asit grubu veya sülfonik asit grubu bulundurmaktadırlar. Besin maddelerinin, poliamid, yün, kağıt, deri, katyonik, ipek ve modifiye akrilonitril elyafların boyanmasında kullanılmaktadır (Çalışkan, 2018).

d. Bazik boyar maddeler

Bazik (katyonik) boyar maddelerin genel formülleri Bm-NH³⁺-Cl⁻ şeklindedir. Katyonik grup renkli kısmı taşımaktadır. İpek, deri, naylon, pamuk, kağıt boyanması muamelelerinde bazik boyar maddeler kullanılmaktadır (Öden, 2010).

f. Reaktif boyar maddeler

Suda çözünürlükleri yüksek olan reaktif boyar maddeler küçük ve basit molekül yapısında olup son nesil boyalardandır. Selüloz esaslı liflerin boyanması için geliştirilmiştir. Bu boyalar günümüzde pamuk (procion), ipek ve yün (procilan) vb. elyafların boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyalar renk oluşturmak amacıyla liflerin molekülleri ile reaksiyona girererek tesir ederler. Reaktif boyar maddeler ışık ve yıkamalarda kararlılık gösterir (Yakhdansaz, 2015).

g. Dispers boyar maddeler

Asetat lifleri için geliştirilen bu boyar maddeler, şimdilerde sentetik lifler için kullanılmaktadır. Dispersiyon boyar maddeler, toz boyar maddeler ve sıvı boyar maddeler olmak üzere iki şekilde bulunurlar (Yakhdansaz, 2015).

h. Pigment boyar maddeler

Boyar maddeler içerisinde özel bir gruba sahip olan pigment boyar maddelerin tekstil elyafa karşı afinitesi bulunmaz. Bu sebeple, bağlayıcı bir madde yardımı ile (örneğin; reçine) elyafa fikse edilirler. Bunların elyafın histolojik yapısına ve kimyasal bileşimine bakılmadan yalın bir metotla her tür elyafa uygulanabilmeleridir (Karaoğlu, 2007).

1. Mordan boyar maddeler

Sentetik ve doğal pek çok boyar madde içermektedirler. Sentetik formdakiler çoğunlukla antrasenden meydana gelir. Tekstilde materyallere doğrudan afiniteye sahip değildirler (Karaoğlu, 2007).

1.2. Boyar Maddelerin Çevresel Etkileri

Tekstilde yıllık üretim dünyada ortalama 30 milyon ton olup, yılda 7×10^5 ton farklı boyalar kullanılmaktadır (Polat, 2010). Tekstil endüstrilerinden alıcı ortamlara bırakılan atıksu, çevresel açıdan ciddi sorunlara sebep olmaktadır. Bazı ağır metaller, çözünmüş tuzlar, boyar maddeler, organik ve inorganik maddeler içeren ve farklı pH'larda dış ortamlara verilen atıksular birinci derece çevresel kirlетici unsurlarıdır. Boyar madde atıksuları, boyama prosesi sırasında fazla kalan boyaları içermesi sebebiyle renklidir. Bu renk, boyların konsantrasyonunu ve akarsuların rengini kademeli şekilde artırır ve ışık geçirgenlik seviyesini zayıflatır. Gün ışığını absorblayarak ışık geçirgenliğini zayıflatmaları sebebi ile ortamdaki bitkilerin fotosentez hızlarını ve oksijen üretimlerini düşürmektedir. Akarsu deşarjının yapıldığı alandaki bitkilerin yok olmasına ve bunun sonucunda ekosisteme önemli zararlar vermektedir. İkinci etki olarak da kullanılan boyar maddelerin belirli düzeylerin üzerinde olması halinde suda bulunan canlıların özellikle balıkların zehirlenmesine neden olmaktadır.

Tekstil yolu ile deşarj olan boyar maddeleri içeren suyun insan vücudu ile temas etmesi ve partiküler olarak sürekli artan toksisite sebebiyle kanserojenik olması insanlar için

bir sorun haline gelmektedir. Ülkemizde reaktif boyar madde tüketimi yılda ortalama 5700 ton civarındadır (Halipçi ve ark., 2012). Tekstil atıksuları halk sağlığını ve çevreyi önemli miktarda etkilediğinden arıtılması zorunludur (Karaoğlu, 2007).

1.3. Boya Giderimi için Arıtım Metodları

Tekstil atıksuları, çok farklı inorganik ve organik madde içermesi ve yüksek renk yoğunlukları sebebiyle en önemli kirleticilerdendir. Tekstil endüstrisi genel olarak pamuk, yün ve sentetik elyaftan (naylon, polyester, akrilikler) bir sıra işleminden oluşan kumaşların üretimini içerir.

Yaş dokuma prosesleri için tekstil endüstrileri çok yüksek ölçülerde kimyasal ve su tüketmektedirler. Boyamada ve diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik şekildeki bileşiklerin türüne bağlı olarak, meydana gelen atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara bırakılan renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini zayıflatır ve bunun sonucunda fotosentetik eylemleri de olumsuz yönde etkiler. Boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi kanserojenik ve toksik maddelerin oluşumuna sebep olabilir. Bu nedenle boyar madde barındıran tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik olarak önem arz etmektedir. Fakat kompleks sentetik kökenlerine ve kimyasal yapılarına bağlı olarak, boyar maddelerin uzaklaştırılması zordur. Boyama işlemi tekstil endüstrisinde kumaşı renklendirme amacıyla yapılır. Boyar madde içeren atıksu karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki değişikliklerden ve boyama prosesinin değişiminden ötürü çok güçtür (Kocaer ve Alkan, 2002). Sürekli kullanılan boyar maddelerin kimyasal yapısı ve meydana getirdikleri kirlilik Tablo 1.1.'de özetlenmektedir (Özdoğan ve Çelebi, 2018).

1.3.1. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Tekstil atıksularında kimyasal yöntemlerle arıtım uzun zamandır ilgi gören yöntemlerden biridir. Bunun sebebi atıksu kalitesinde oluşan değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan miktarda yapılan değişikliklerle rahatça tolere edilebilmesidir (Socha, 1991). Tekstil endüstrisinde atıksuyun arıtılmasında en çok kullanılan kimyasal yöntemler kimyasal çöktürme, oksidasyon yöntemleri, flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtmadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Tablo 1.1. Boyar maddelerin sınıfları, kimyasal grupları ve oluşan kirlilik (Özdoğan ve Çelebi, 2018).

Boya Sınıfı	Tanımı	Metodu	Uygulanacağı Elyaf Tipi	Fikasyon (%)	Oluşturduğu Kirleticiler
Asit	Suda çözünebilir anyonik bileşikler	Boya banyosu, yuvarlak tekneler, sürekli boyama (halı)	Yün, naylon	80-93	Renk, organik asitler, fikse edilmeyen boya artıkları
Baz	Suda çözünebilir, çok parlak boyalar	Boya banyosu, yuvarlak tekneler	Akrilik, bazı polyesterler	97-98	-
Direkt	Suda çözünebilir, anyonik bileşikler, selülozik elyafa direkt uygulanabilir	Boya banyosu, yuvarlak tekneler, sürekli boyama	Pamuk, rayon (suni ipek) – diğer selülozikler	70-95	Renk, tuz, fikse edilemeyen boya artıkları, karyonik fikasyon kimyasalları, yüzey aktif maddeler, köpük kırıcılar, düzgünleştirici, rearder ve apreleme kimyasalları, seyrelticiler
Dispers	Suda çözünemez	Boya banyosu (yüksek ısıda sürekli boyama)	Polyester, azetat, diğer sentetikler	80-92	Renk, organik asitler, taşıyıcılar, fosfitler, düzgünleştiriciler, köpük kırıcılar, ağırtıcılar, parlaklaştırıcılar, dispersantlar, seyrelticiler
Reaktif	Suda çözünebilir anyonik bileşiklerdir. En geniş boya sınıfıdır.	Boya banyosu, fular soğuk besleme yöntemi, sürekli boyama	Pamuk, diğer selülozikler, yün	60-90	Renk, tuz, alkalinite, fikse edilmeyen boya artıkları, yüzey aktif maddeler, köpük kırıcılar, seyrelticiler, apreleme kimyasalları
Vat	En eski boyalar, kimyasal olarak daha kompleks suda çözünmez	Boya banyosu, bobinde ve sürekli boyama	Pamuk, diğer selülozikler	80-95	Renk, alkalinite, oksidan ve maddeler, indirgen maddeler

1.3.1.1. Oksidasyon Prosesleri

Oksidasyon prosesleri, organiklerin oksidatif parçalanması için hidroksil radikallerinin üretilmesine dayanan basınçlı su arıtımı işlemleri olarak tanımlanabilir. Hidroksil radikali, reaksiyona ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı girerek, sistem boyutunu ve arıtım maliyetini önemli miktarda azaltmaktadır.

Ayrıca hidroksil radikali güçlü, seçici olmayan kimyasal oksidanttır. Buhar fazlı oksidasyon proseslerinin bazıları, tek oksijenli ya da O(1D) şekline isimlendirilen baskın oksidasyon çeşitlerine sahiptir (Loraine ve Glaze, 1992). Çoğu ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan hidroksil radikali, yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. O₃/H₂O₂/UV, H₂O₂/UV, O₃, O₃/H₂O₂, O₃/UV, VUV, foto-Fenton, Fenton, sonokimyasal oksidasyon, fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon kapasitelerine sahip radikal üretimi yapan proseslerdir.

Oksidasyon proseslerini 6 ana başlık altında toplamak mümkündür:

- Ozon–hidrojen peroksit prosesi
- Yüksek pH’ta ozonlama (pH > 11)
- Ozon–UV prosesi
- Hidrojen peroksit–UV prosesi
- O₃/H₂O₂/UV prosesi
- Vakum ultraviyole prosesi (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

1.3.1.2. Kimyasal Floklaşma

Atıksulardan renk gideriminde kullanılan etkili ve basit metotlardan biri de flotasyondur. Proseste, sürekli karıştırılan ortamda köpük oluşturunucu hava ve madde ile birlikte oluşan köpük yardımı ile konsantre şekle gelen maddelerin flotasyon sonucu ortamdan uzaklaştırılması sağlanır. Meydana gelen konsantreden boya ve yüzey aktif madde geri kazanılabilir (Karaoğlu, 2007).

1.3.1.3. Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Kimyasal çöktürme ile boyar maddeler çöktürme esnasında flokların iç kısımlarına tutunur ya da metal hidroksitlere tutunarak çökelirler. Metal hidroksitler koagülant ve çöktürücü şeklinde tesir ederler. Tekstil endüstrisi atıksularına CaCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO})_4$, FeSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gibi kimyasalların eklenmesi neticesinde çöktürülmek istenen maddeler çökeleğe geçer ve atıksudan ayrılır. Kullanılan kimyasal maddelerin optimal verimlilikleri, sıcaklık, tuz konsantrasyonu, boyar maddenin türü ve konsantrasyonu ve pH değerlerine bağlıdır. Kimyasal çöktürme prosesi yoluyla dispers ve vat boyalar gibi çözünmemiş boyaların sebep olduğu renk rahatlıkla uzaklaştırılmaktadır. Çözünmüş maddelerden oluşan rengin de kimyasal çöktürme işlemi vasıtasıyla giderimi yüksektir. Boyar madde atıksuyunun arıtımı için kimyasal çöktürme metodu uygulandığında, yüksek konsantrasyonda kimyasal madde eklenmesinden ötürü ikincil bir kirlilik ortaya çıkmaktadır (Şimşeker, 2009).

1.3.2. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında konvansiyonel aktif çamur sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Konvansiyonel aktif çamur sistemleri ve havalandırma havuzları tekstil atıksularındaki askıda katı maddelerin (AKM) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerinin azaltılmasında etkilidir. Fakat en çok endüstriyel ve evsel atıksuların arıtımında kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin dirençli organik bileşenler biyolojik olarak oldukça zor indirgenebilmekte veya bozunmamaktadırlar. Atıksuda, bazı azo ve direkt boya atıkları bulunuyorsa, mikroorganizmalar bu atıkları biyolojik olarak indirgeyememekte, fakat bir kısmını adsorbe ederek uzaklaştırmaktadır. Aktif çamur sistemleri, reaktif ve asit boyaları çok zayıf şekilde giderebilmektedir (Metin, 2009).

1.3.2.1. Anaerobik ve Aerobik Arıtım

Ön arıtma işlemi olarak anaerobik arıtmanın kullanılması, renk ve KOİ giderim verimliliklerini artırmaktadır. Laboratuvar ölçekli yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörde (UASB) %90 KOİ ve %96 renk giderme verimlerine ulaşılmıştır (Jianrong ve ark.,

1994). Tekstil atıksularının metan fazı oluşumunu inhibe etmektedir ve bunun önüne geçmek için aktif karbon eklenmesi renk giderme verimini arttırmıştır (Vandervivere ve ark., 1998). Boyar madde içeren atıksular evsel atıksu arıtma çamurlarıyla birleştirilerek anaerobik biçimde arıtılmış ve çok iyi derecede renk giderimine ulaşılmıştır (Koyuncu, 2001).

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyalar aerobik koşullarda mikrobiyal şekilde parçalanmaya dirençlidir. Bunun sebebi boya malzemelerinin, ışık ve kimyasal kaynaklı oksidatif tesirler neticesinde renklerinin solmamasını sağlayacak biçimde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu güçleştiren bir diğer etken de moleküler ağırlıklarının fazla olması sebebiyle biyolojik hücre zarından geçmelerinin güç olmasıdır (Willmott ve ark., 1998). Atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğu, gerisinin ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişiklik olmadan geçtiği ve bünyesinde azo boyar madde içeren tekstil atıksuların rengin uzaklaştırılmasında aerobik arıtımın yetersiz olduğu belirtilmiştir. Ancak kimi boyar maddelerin aerobik şekilde parçalanabileceği çalışmalar da vardır (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.3.3. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtma işlemlerinde membran prosesleri, iyon değişimi, adsorpsiyon en çok başvurulan metotlardır (Willmott ve ark., 1998).

1.3.3.1. Membran Prosesler

Bu metot çıkış sularından boyayı sürekli olarak verimli bir şekilde arıtma yeteneğine sahiptir. Sıcaklığa, olumsuz kimyasal bir ortama ve mikrobiyal saldırıya karşı dayanıklı olması diğer yöntemlere karşı avantaj sağlamaktadır. Ayırma işleminden sonra kalan konsantrasyon artık, bertaraf problemlerini ortaya çıkarır ve yüksek yatırım maliyeti ve tıkanma olasılığı prosesin dezavantajlarıdır. Ayrıca membran proseslerinde membranların ömürleri sınırlıdır ve periyodik şekilde değiştirilmeleri gereklidir. Bu durum proses maliyetlerinin artmasına neden olmaktadır. Bu yöntem, eğer atık madde düşük boya konsantrasyonu içeriyorsa bir tekstil boya fabrikasında suyun geri dönüşümü için uygundur, ancak suyun tekrar kullanımını sağlayan çözünmüş katı muhteviyatını azaltmaz (Polat, 2010).

1.3.3.2. İyon Değişimi

İyon değişimi, katı yüzeye (iyon değiştirici) elektrostatik kuvvetlerle bağlı olan iyonlar yerine, sıvı fazda olan farklı özelliğe sahip iyonların geçmesi işlemidir (Eren, 2013).

İyon değişim teknolojisi verimlilik, ucuz maliyet ve işletim kolaylığı açısından diğer proseslere oranla avantaj sağlamaktadır. İyon değişimi düşük konsantrasyonlarda ağır metal barındıran atıksuların arıtma işlemlerinde kullanılan en yaygın metodlardan biridir. Teorik olarak iyon değişimi boya giderimi için de kullanılabilir. Bununla birlikte, esasen iyon değiştirici reçinelerin birçok boyanın giderimi için etkili olmaması nedeniyle ve doygun hale geldiklerinde pahalı organik çözücüler kullanılarak rejenere edilmeleri gerektiğinden boya içeren atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmamışlardır (Aşçı, 2017).

1.3.3.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ile renk giderimi çok yaygın bir metottur. En fazla kullanılan adsorban madde aktif karbondur. Bunun yanı sıra bentonit, zeolit, odun külü vb. bazı maliyeti ucuz ve üretimi kolay adsorban maddeler de adsorpsiyonla renk gideriminde sıklıkla kullanılmıştır. Atıksulardan boyar madde gideriminde koagülasyon, flokülasyon, kimyasal yükseltgeme, süzme, membran süreçleri ve mikrobiyal bozundurma gibi pekçok yöntem kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin arıtım verimleri sınırlıdır. Bu nedenle kullanımı kolay, yüksek giderim verimine sahip adsorpsiyon proseslerinin atıksu ve su arıtımında kullanımı giderek artmıştır (Gerçel ve Seydioğlu, 2015).

1.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Bir sıvı (ya da gaz) ile bir katı temas haline geçtiğinde, bir miktar sıvı katı tarafından tutulur. Oluşan tutulma, katının içine sıvı moleküllerinin girmesiyle oluşuyorsa absorpsiyon, katının yüzey kısmında gerçekleşiyorsa adsorpsiyon şeklinde adlandırılır. Sıvının tutulduğu katıya adsorbent, katının yüzey kısmına maddeye de adsorplanan madde denir (Yörükoğulları, 1997).

Sıvı katının yüzey kısmına bağlı kaldığı süre zarfında, adsorbent ile adsorplanan arasında kimyasal tepkimeye benzeyen kuvvetli bir etkileşme veya yoğunlaşmaya benzeyen zayıf bir etkileşme oluşabilir. İlk olay kimyasal adsorpsiyon, ikincisi fiziksel adsorpsiyon

şeklinde adlandırılabilir. Bu iki çeşit adsorpsiyonun beraber gerçekleşmesi durumunda sorpsiyon olayından bahsedilir (Günhan, 2006).

1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arasındaki zayıf çekim kuvvetlerinden veya Van der Walls kuvvetlerinden oluşur. Adsorblanan molekül katı yüzeyine bağlanmaz ve yüzeyde hareketli bir şekildedir. Fiziksel adsorpsiyon çoğunlukla tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazlar ve metanın adsorpsiyonu örnek gösterilebilir. Fiziksel şekilde adsorplanmış sistemlerdeki bağlanma güçsüz olduğundan dolayı çözünenin konsantrasyonunu azaltmakla bu durum rahatlıkla tersine döndürülebilir (Sponza ve ark., 2000).

1.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlardan oluştuğu için adsorbent ile adsorblanan madde arasında daha güçlü çekim kuvvetleri görülür. Çoğunlukla adsorplanan madde, adsorbent yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir katman meydana getirir. Bu sebeple adsorplanan madde molekülleri yüzey üzerinde hareketsizdirler. Hemen hemen hepsi büyüklüğüyle ayırt edilir. Çoğunlukla kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon entalpisi 60kJ/mol'den büyüktür. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki bağ kuvvetli olduğu için durum tersinir değildir. Kimyasal adsorbsiyon, adsorplanan madde ve adsorbent arasındaki elektron değiştirilmesi ile karakterize edildiğinden spektroskopik metodlar, yüzey bağlarının yapısında aydınlatma amacıyla kullanılır (Sponza ve ark., 2000).

1.4.3. İyonik Adsorpsiyon

Yüzey kısmındaki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetlerle çözeltideki iyonik olarak adsorplanan maddelerin çekilmesiyle oluşur. Adsorpsiyon, adsorplanan ve adsorbentlerin moleküler büyüklüğüne ve iyonik gücüne göre oluşur. Eş yüklü iyon halindeki küçük iyon tercih edilir. Yüzey kısmına tutunan iyonlara eş yüklü diğer iyonların, aynı anda yüzeyden ayrılması halindeki bu duruma iyon değişimi denir. Birçok özelliğine istinaden, çoğu zaman

iyonik, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım tespit edilemez, bazen beraber ya da ardarda oluştukları görülür (Yıldız, 2016).

1.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Karışık bir proses olan adsorpsiyonda çoğu parametre adsorpsiyon süresini etkilemektedir. Laboratuvarında yapılan çalışmalar ile adsorbent seçimi ve seçilen adsorbentin optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde hangi parametrelerin ne biçimde etki ettiğinin saptanması endüstriyel uygulamalar açısından son derece önem arz etmektedir. Etkili olan bu parametreler genellikle adsorban, adsorplanan madde ve adsorpsiyon ortamının özellikleri şeklinde sınıflandırılabilir (Kayman, 2009).

1.5.1. Ortamın pH Değeri

Bir çözeltinin pH'ı, hidrojen iyonlarının molar derişiminin bir ölçüsüdür. Çözeltinin pH değeri 7'den küçükse asidik 7'den büyükse bazik çözelti meydana gelir. Çözelti pH'ındaki değışim adsorbent yüzeyini ve boyanın kimyasını değıştireceğı için en önemli deneysel parametrelerden biridir. Bu yüzden boyanın adsorpsiyon kapasitesi çözeltinin pH değerine bağıdır (Dawood ve Sen, 2014).

Adsorpsiyonun oluştğı çözelti pH'ı bazik ve asidik bileşiklerin iyonlaşma derecesinden dolayı adsorpsiyonu etkilemektedir. Çoğunlukla sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin pH'ı azaldıkça adsorpsiyonda artma gözlemlenir (Ustabaş, 2016).

Adsorpsiyon sistemlerinde adsorbent ile adsorbatın pH etkinliğı fizikokimyasal davranışlarını etkiler ve adsorbent izoelektrik noktasına bağı olarak, çözeltide sahip olacağı yük değerlerini ortaya koyar. Bu noktada, adsorbent izoelektrik noktası değerlerinin altındaki pH koşullarında adsorbent pozitif yüklenirken, izoelektrik noktası değerlerinin üstünde ise negatif yüklenecektir. Böylelikle adsorbent çözeltideki pozitif ya da negatif yük davranışı adsorpsiyonda etkili olacaktır (Yalvaç, 2018).

1.5.2. Ortam Sıcaklığı

Sıcaklığın adsorpsiyon prosesine iki etkisi bulunur. Ortaya çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olmaktadır (Ustabaş, 2016).

1.5.3. Adsorbentin Tanecik Boyutu

Adsorpsiyon hızına etki eden en önemli faktörlerden biri de tanecik büyüklüğüdür. Adsorpsiyon deneylerinde adsorbentin adsorplama hızı, boyut büyüklüğü arttıkça azalır. Belli bir miktarda adsorbent ile yapılan adsorpsiyon işlemi ile eşit tanecik boyutlarındaki parçacıkların adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı yaklaşık olarak doğru orantılı değişmektedir (Berkan, 2010).

1.5.4. Adsorbentin Yüzey Alanı

Kimyasal reaksiyon işlemlerinde yüzey alanının büyük olması reaksiyonu olumlu yönde etkiler. Adsorbentin yüzey alanı büyüdükçe adsorplanan madde ile teması daha fazla olur. Adsorpsiyonun artması yüzey alanının büyüklüğüne bağlıdır (Yağız, 2016).

1.5.5. Adsorbentin Temas Süresi

Sıvı film tabaka adsorbentin etrafını sararak sıvı film tabakadaki maddeyi adsorplar. İlk temasta adsorpsiyonun hızı en yüksek noktadadır. Azalma bir süre sonra azalır ve değişim olmamaya başlar. Adsorbentin adsorplama işlemini en iyi yaptığı süreye denge süresi denilmektedir (Yılmaz, 2007).

1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Genellikle adsorpsiyon izotermi, bir maddenin sulu ortamdan veya sudaki ortamlardan sabit bir sıcaklık ve pH'da katı bir faza tutulumunu (veya salınmasını) anlatan bir eğridir. Adsorpsiyon dengesi, bir adsorbentle adsorplanan madde temas haline

getirildiğinde, çözeltideki adsorplanan madde konsantrasyonunun ara yüzey (katı yüzey) konsantrasyonu ile dinamik bir dengeye gelme halidir (Çalışkan, 2018).

1.6.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeyler üzerinde meydana gelen adsorpsiyona uygulanmaktadır. Freundlich izotermine göre önce belli miktarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı hızla artar, sonra yüzeyin adsorplanan moleküller ile dolgunlaşmasıyla adsorplanma hızı azalır. Adsorpsiyon dengesi aşağıdaki formülle gösterilir (Günhan, 2006).

$$q_{den} = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_{den}^{1/n} \quad (1.1)$$

Burada,

q_{den} : Denge durumunda birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

m : adsorbentin miktarı (g),

x : adsorplanan madde miktarı (mg),

C_{den} : adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan adsorplanan derişimi (mg/L),

K_F : adsorpsiyon kapasitesinin ifade edildiğı Freundlich sabiti (mg/g),

n : adsorpsiyon yoğunluğunun ifade edildiğı Freundlich sabiti.

Freundlich sabitleri olan K_F ve n adsorpsiyon işlemi sıcaklığına ve adsorbente özğüdür. q_{den} ve C_{den} sırasıyla katı ve sıvı derişimlerine karşılık gelir.

K_F değeri özellikle adsorpsiyon kuvvetiyle çok ilgilidir. C_{den} ve $1/n$ değerlerinin sabit olduğı zamanda yüksek K_F değerleri için q_{den} adsorplanan miktarda yüksek olur. K_F ve C_{den} sabitken, $1/n$ değerinin küçük olması, güçlü adsorpsiyon bağlarının oluştuğunu gösterir. $1/n$ değerinin daha küçük olması halinde adsorpsiyon kapasitesi C_{den} değerinden ayrı olur ve izoterm eğrisinde sabit düzeye gelir. q_{den} değerinin sabit olması, izotermin tersinir olmayan izoterm biçiminde olduğı anlamına gelir. $1/n$ değerinin oldukça büyük olması zayıf adsorpsiyon bağının olduğuna işaret eder.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin iki yanının da logaritması alınır ve doğrusal hale getirilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{den} \quad (1.2)$$

$\log x/m$ 'nin $\log C_{den}$ 'e karşı grafiğe geçirilmesi ile Freundlich sabitleri bulunabilir. Doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log K_F$ 'yi, eğimi de $1/n$ 'i verir. $1/n$ değeri yüzeyin heterojen olduğunu temsil eder. Bu değer sıfıra yakınsa yüzeyin heterojenliği artar. Bu izotermin doğruluğu heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine oranla daha iyidir (Bektaş, 2009).

1.6.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi homojen yüzey üzerinde meydana gelen adsorpsiyona uygulanır. Langmuir izotermi, çoğu sistemin katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek ve denge adsorpsiyon davranışını anlatmak için kullanılmaktadır (Karaoğlu, 2007).

Bu izoterm aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$q_{den} = \frac{q_{maks} b \cdot C_{den}}{1 + b \cdot C_{den}} \quad (1.3)$$

Burada,

C_{den} : Denge de adsorplanmadan çözeltiden kalan maddenin derişimi (mg/L),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorplananın adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağı kuvvetliliğini belirten Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

q_{maks} : Yüzeyde kısmında tam tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (veya adsorbentin maksimum kapasitesi) (mg/g)'dir.

Yukarıdaki eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{q_{maks}} + \frac{1}{b \cdot q_{maks}} \frac{1}{C_{den}} \quad (1.4)$$

$1/q_{den}$ 'e karşı $1/C_{den}$ grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/b$ 'yi, eğimi $1/q_{maks}$ 'ı verir. q_{maks} ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesi anlamına gelir. Adsorpsiyon çok az, yani $b \cdot C_{den} \ll 1$ ise, dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı, çözeltide adsorplanan madde miktarıyla doğru orantılıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_{den} = q_{maks} b \cdot C_{den} \quad (1.5)$$

Adsorpsiyonun fazla olduğu zaman ise $b \cdot C_{den} \gg 1$ olup, dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı sabittir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_{den} = q_{maks} \quad (1.6)$$

Langmuir modeli ile seyreltik çözeltideki adsorpsiyonda güzel sonuçlar elde edilmektedir. Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan R_L gibi boyutsuz denge parametresiyle anlatılmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (1.7)$$

R_L değerinin 1'den büyük çıkması halinde adsorpsiyon prosesinin elverişsiz, 1'e eşit ise lineer, ve 0 olması halinde tersinmez olduğu anlamına gelir. R_L değerinin 0-1 arası bir değerde olması istenir (Karaoğlu, 2007).

1.7. Adsorpsiyon Kinetiği Modellemesi

Boyar madde adsorpsiyonunda, boyar madde moleküllerinin sıvı fazdan katı yüzeye dış difüzyonu, gözeneklerin içindeki boyar madde moleküllerinin partiküller arası difüzyonu ve gerçek adsorpsiyon olarak çeşitli kütle transfer işlemleri söz konusudur. Adsorpsiyon işlemi genellikle iç ve dış difüzyondan çok daha hızlıdır. Adsorpsiyon dengesine birkaç dakika içinde ulaşıldığı iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, uzun adsorpsiyon denge süresi, iç difüzyonun reaksiyon hızını kontrol ettiğini gösterir. Kinetik aşama çalışması ile bir kirleticinin sulu çözeltilerden giderilme hızı tahmin edilebilir ve adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını anlamak için önemli veriler sağlanır. Adsorpsiyonu kontrol eden mekanizmaları belirlemek için, dört kinetik model, yani dış kütle aktarım modeli, partikül içi kütle aktarım difüzyon modeli, sözde birinci merteye ve sözde ikinci mertebeden modeller uygulanmıştır (Ahmed ve ark., 2017).

1.7.1. Dış Difüzyon Kinetiği

Dış kütle transferine dayanan modelde (Findon ve ark, 1993; McKay 1983), zaman içinde adsorbent konsantrasyonundaki değişim, sıvı-katı dış kütle transfer katsayısı k_L (cm/dk) ile ilgilidir:

$$\frac{d\left(\frac{C}{C_0}\right)}{dt} = -k_L S \quad (1.8)$$

Burada C , t zamanda sıvı fazda çözünen adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/L), C_0 adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L) ve S kütle transferi için spesifik yüzey alanıdır (cm²).

$$S = \frac{6m}{d_p \rho_p} \quad (1.9)$$

Burada m , çözeltideki adsorbent konsantrasyonu (g/L), d_p ortalama partikül çapı (cm) ve ρ_p adsorbent yoğunluğudur (g/cm³).

1.7.2. İç Difüzyon Kinetiği

Parçacık içi difüzyon hızı $t^{0.5}$ 'in bir fonksiyonu olup, aşağıdaki denklem ile verilebilir (Weber ve Morris, 1963):

$$q = f\left(\frac{Dt}{r_p^2}\right) = Kt^{0.5} \quad (1.10)$$

Burada r_p partikül yarıçapı, D iç difüzyon katsayısı ve K iç difüzyonu sabitidir. K değerleri, $q = f(t^{0.5})$ eğrisinin doğrusallaştırılmasıyla belirlenebilir (Choy ve ark., 2004).

1.7.3. Sözde (Yalancı) Birinci Mertebe Kinetiği

Sözde birinci mertebe kinetik modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir (Lagergren,1898)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{den} - q_t) \quad (1.11)$$

Başlangıç koşulları uygulanan integrasyon sonrası ($t=0$ 'da $q_t=0$ ve $t=t$ 'de $q_t=q_t$) denklem (1.8) aşağıdaki gibi olur:

$$\log(q_{den} - q_t) = \log(q_{den}) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.12)$$

Bu eşitlikte q_{den} ve q_t değerleri sırasıyla, denge konumunda ve t zamanında adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 birinci mertebe kinetiği hız sabitidir (1/dk). $\log(q_{den} - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin eğimi ve keseni, denge adsorpsiyon miktarı q_{den} ve birinci mertebe hız sabiti k_1 'i bulmak için kullanılır (Ho ve ark., 2002).

1.7.4. Sözde (Yalancı) İkinci Mertebe Kinetiği

Sözde ikinci mertebe kimyasal adsorpsiyon hız eşitliği, aşağıda gibi ifade edilmektedir (Ho ve McKay., 1999).

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

Bu eşitlik sınır değerlerle birlikte integre edildiğinde Eşitlik (1.14)'deki gibi olur.

$$\frac{1}{q_{den} - q_t} = \frac{1}{q_{den}} + k_2 t \quad (1.14)$$

Burada k_2 , sözde ikinci mertebe hız sabitidir (g/mg.dk). Eşitlik (1.13)'ün lineer hale gelmesi ile (1.12) ve (1.13) eşitlikleri ile ifade edilmektedir.

$$\frac{t}{q_1} = \frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (1.15)$$

$$h = k_2 q_{den}^2 \quad (1.16)$$

Son eşitlikteki h , başlangıç adsorpsiyon hızını ifade etmektedir (mg/g.dk) (Duman, 2012).

1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Litaretürlerde adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan enerjilerin iki farklı yol ile hesaplanabileceği ifade edilmektedir:

1. Adsorpsiyonda, adsorplanan madde birikimle daha düzenli bir hale geldiği için entropi azalmaktadır. Adsorpsiyonun kendi kendine gerçekleşebilmesi için aşağıdaki temel termodinamik eşitliğe göre adsorpsiyonun ekzotermik halde olması gerekmektedir (Singh ve Pant, 2003; Nollet ve ark., 2003).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (1.17)$$

veya

$$\ln k_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.18)$$

Burada ΔG^0 , Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH^0 , entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS^0 , entropi değişimi (kJ/mol K), T , mutlak sıcaklık (K), R gaz sabiti ve k_e denge sabitidir. (1.18) no'lu eşitlikten yararlanılarak $\ln k_e$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek eğimden ΔH^0 ve kaymadan ΔS^0 değeri elde edilir. Çizilen bu grafiğe Van't Hoff grafiği denilmektedir (Orbak, 2009).

2. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon davranışı Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Entalpi değişimi ΔH^0 , Gibbs serbest enerji değişimi ΔG^0 ve entropi değişimi ΔS^0 aşağıda belirtilen denklemler kullanılarak hesaplanabilir (Liu ve ark., 2001).

$$\ln b = \ln b^t - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1.19)$$

$$\ln b^l = \frac{\Delta G}{RT} \quad (1.20)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (1.21)$$

$$b = \frac{\Delta S}{R} \quad (1.22)$$

Burada b , Langmuir sabiti (l/mg)'dir.

ΔH° 'ın negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik bir davranış sergilediği ve ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendi kendine gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS° 'in negatif değeriye çözünen-çözeltili arayüz adsorplanan derişimindeki azalmayı göstermektedir. Aynı zamanda katı faz üzerindeki adsorplanan derişimin arttığını belirtir. ΔS° 'in pozitif değeriye katı-çözeltili ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını göstermektedir (Goswami ve Ghosh, 2005).

Adsorpsiyon ısılarının bulunmasında ki önemli hesaplamalardan birisi de izosterik ısılar ve izosterlerdir. İzosterik adsorpsiyon ısılarının hesaplanmasında önce $1/T$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri çizilir ve izosterler meydana getirilir. İzosterik adsorpsiyon ısının hesaplanması için temel Clasius-Clapeyron denkleminden faydalanılmaktadır

$$\frac{d \ln C_{den}}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.23)$$

ΔH° izosterik ısı, T adsorpsiyon sıcaklığı ve C_{den} adsorplanan maddenin derişimidir. (Srivastava ve ark., 2009; Srivastava ve ark., 2007).

1.9. Polimerizasyon

Polimerler ilk kez 1929'da Carothers tarafından sınıflandırılmıştır (Carothers, 1931). Carothers'ın bu sınıflandırması, polimer ve monomerler arasındaki farka dayanmaktadır. Yoğuşma polimerizasyonları, monomerlerin kimyasal reaksiyonları ile oluşan genel olarak H_2O şeklinde küçük moleküllerin eliminasyonunu içerirken; yığılma polimerizasyonları,

monomerle aynı moleküler formüle sahip tekrarlanan ünitelere sahip olan polimerler sağlar. Carothers'ın sınıflandırma şekli tamamen kabul edilebilir değildir, bunun nedeni bazı yığılma polimerizasyonlarının yoğunlaşma polimerizasyonunun özelliklerini sergilemesi veya bunun tam tersi şeklinde olmasıdır.

Sonraki zamanlarda polimerizasyon mekanizmasına bağlı sınıflandırma için daha iyi bir terminoloji sağlanmıştır (Flory, 1953). Basamaklı polimerizasyonlarda, monomer veya oligomer gibi iki moleküler tür arasındaki reaksiyonlar yavaş yavaş ilerler. Zincir büyütme polimerizasyonlarında, polimerin elde edilmesi için büyüme zincirindeki aktif uca monomerler sırayla eklenir. Zincir ve adım-büyüme polimerizasyonları farklı özelliklerdedir, ancak en önemli fark, reaksiyon gösteren türlerin karakteristiğidir (O'dian, 2004). Adım-büyüme polimerizasyonları fonksiyonel monomerlere ihtiyaç duyarken, zincir büyütme polimerizasyonları zincir büyümesini ve monomeri başlatmak için başlatıcı moleküle ihtiyaç duyar. Bir başka önemli fark ise, moleküler ağırlık gelişiminde polimerlerin moleküler ağırlıkları, polimerizasyon derecesine bağlıdır (URL-2). Adım büyüme polimerizasyonlarında, moleküler ağırlık reaksiyonun derecesine dayanır ve neredeyse tam monomer dönüşümlerde yüksek değerlere ulaşmaktadır.

Diğer yandan, polimer zincirlerinin moleküler ağırlığı, zincir büyüme polimerizasyonlarında reaksiyonun başında sabitlenir. Zincir büyümesi polimerizasyonları, zincir büyümesini başlatmak için bir monomere tutunacak başlangıç spekleri gerektirir. Başlangıç molekülü, polimerizasyon mekanizmasını belirlemede rol oynar. Zincir büyütme polimerizasyonlarında, türlerin başlatılması radikal, anyon ya da katyon olabilir (O'dian, 2004). Bu başlatıcılar, zincir büyümesi polimerizasyonlarını başlatabilirler, ancak her türlü monomerde kullanılamazlar. İyonik başlatıcıların, kullanımlarını sınırlayan, yüksek oranda monomer seçiciliğidir. Radikal başlatıcılar, vinil monomerlerin polimerizasyonunda genellikle kullanılırlar. Birçok endüstriyel işlem, vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu da içerir. Tüm zincir büyütme polimerizasyonları genel olarak başlangıç, çoğaltma ve sonlandırma şeklinde sınıflandırılabilir (Young ve Lovell, 2011).

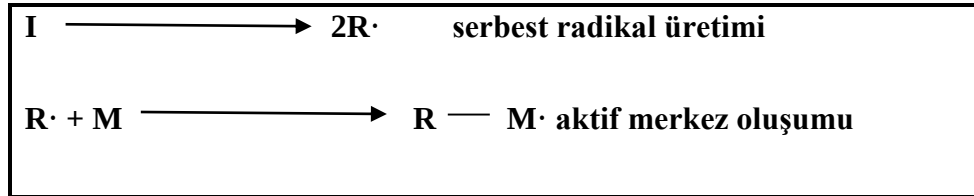
1.9.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Mekanizması

Serbest radikaller, genellikle ömürleri kısa olan, bir elektronla eşleşmeyen oldukça reaktif türlerdir (Young ve Lovell, 2011). Karbon merkezli serbest radikaller sp^2 hibridizasyonuna sahiptir ve doymamış monomerlerin çift bağlarına karşı oldukça

reaktifler. Serbest radikal polimerizasyon mekanizmasını araştıran ilk çalışmalar, 1939 yılında Flory tarafından gerçekleştirilmiştir (Flory, 1939). Serbest radikal polimerizasyonu, monomerlerin çoğu bu tip zincir polimerizasyonuna eğilimli olduğundan, Flory'nin ilk çalışmalarından beri vinil monomerler için en fazla uygulanan polimerizasyon haline gelmiştir (Young ve Lovell, 2011). Diğer zincir çoğalması polimerizasyonları gibi serbest radikal polimerizasyonları da tipik olarak başlama, çoğalma ve sonlanma olmak üzere üç aşamaya sahiptir. “Zincir aktarımı” dördüncü adım olarak da düşünülebilir.

1.9.1.1. Başlatma

Serbest radikal polimerleşmenin ilk adımı başlangıçtır (Şekil 1.6). Bu adım iki farklı reaksiyondan oluşmaktadır. İlk reaksiyonda serbest radikaller bir başlatıcı molekülden, kararsız bağların (yani peroksitler -O-O- veya azo-N = N-) homolitik bölünmesi veya bir redoks reaksiyonu ile üretilir. Sonraki reaksiyonda bu serbest radikal, aktif merkez ismi verilen monomerik serbest radikal veya zincir başlatıcı radikalini oluşturmak için doymamış monomerin karbon-karbon çift bağının p orbitallerinde bulunan elektronlarla reaksiyona girer (Teofilo, 2006).

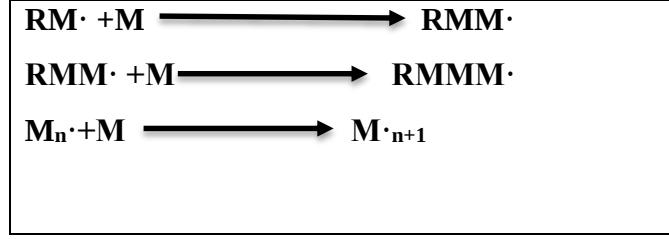


Şekil 1.6. Başlangıç aşamasında tür ve aktif merkezin başlatılmasının oluşturulması

Başlatıcı molekülün homolizi ısı (termoliz) veya radyasyon (fotoliz) ile indüklenebilir. Fotoliz oda sıcaklığında gerçekleştirilebildiğinden ve açık ve kapalı olarak değiştirilebilir reaksiyon sağlayabildiğinden çok avantajlıdır.

1.9.1.2. Çoğalma

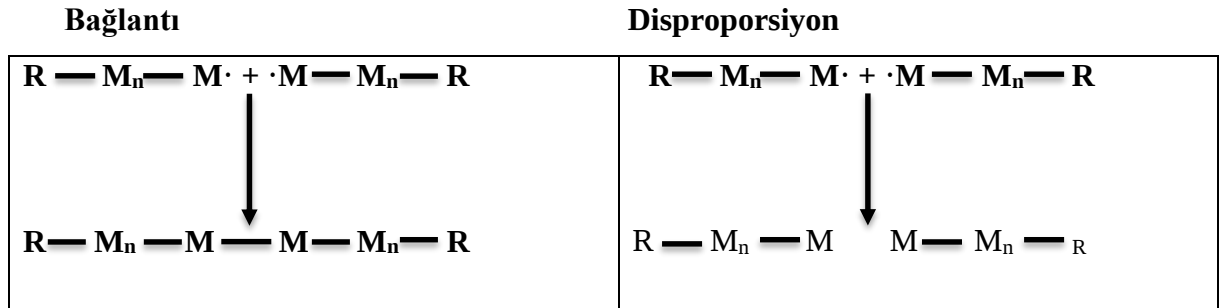
Aktif merkezler, hızla büyüyen zincire monomerler ekler ve her ekleme sonrasında büyüyen zincirin sonunda yeni bir aktif merkez oluşur (Şekil 1.7) (Teofilo, 2006).



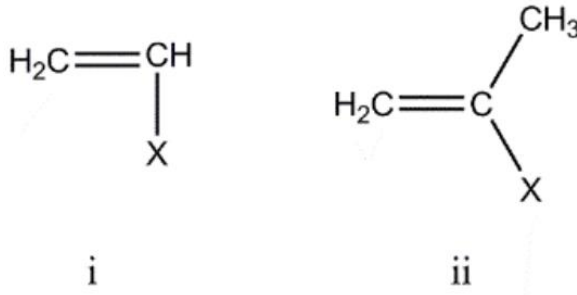
Şekil 1.7. Serbest radikal polimerizasyonunun tipik yayılma reaksiyonları

1.9.1.3. Sonlanma

Sonlanma basamağında, iki radikalın bimoleküler reaksiyonu, bir aktif polimeri verilir, yani aktif zincirlerin yayılmasının durması anlamına gelir. Genel olarak iki mekanizma sonlandırma basamağına baskındır (Şekil 1.8). Birleştirme, iki büyüyen zincirin polimerin uçlarında başlatıcı kısım olan bir polimer vermek üzere birleştiği işlemdir. Başka bir süreç orantısızlıktır. Orantısızlık mekanizmasında, bir büyüyen zincirin beta karbonu üzerindeki bir hidrojen atomu başka bir büyüyen zincir tarafından soyutlanır. Bu işlem, bir uçta doymamış bir uç grubu ve doymuş bir uca sahip bir polimer ile sonuçlanır (Teofilo, 2006).



Şekil 1.8. Birleştirme ve orantısızlık ile sonlandırma



Şekil 1.9. (i) vinil monomerler, (ii) alfa-metil vinil monomerler

Kombinasyon işlemi genellikle vinil monomerler (i) ile gerçekleşirken, orantısız olarak alfa-metil vinil monomerler (ii) ile meydana gelir (Şekil 1.10). Kombinasyon ve orantısızlığın tipik örnekleri, sırasıyla stiren polimerizasyonunun ve metil metakrilat polimerizasyonunun sonlandırılmasıdır. Bağlama işlemi genellikle vinil monomerler (i) ile gerçekleşirken, orantısız olarak tipik olarak alfa-metil vinil monomerler (ii) ile meydana gelir. Kombinasyon ve orantısızlığın tipik örnekleri, sırasıyla stiren polimerizasyonunun (Vasishtha ve Srivastava, 1989) ve metil metakrilat polimerizasyonunun (Kaur ve Srivastava, 1998) sona ermesidir (Teofilo, 2006).

1.10. Yanıt Yüzey Yöntemi

Optimizasyon, bir sistemin, bir sürecin veya bir ürünün performansını maksimum fayda elde etmek amacıyla iyileştirmek anlamına gelir. Geleneksel olarak optimizasyon, bir faktörün deneysel bir tepki üzerindeki etkisini izleyerek gerçekleştirilmektedir. Burada sadece bir parametre değiştirilirken, diğerleri sabit bir seviyede tutulur. Başlıca dezavantajı, incelenen değişkenler arasında etkileşimli etkileri içermemesidir. Sonuç olarak bu teknik, parametrenin yanıt üzerindeki tüm etkilerini göstermemektedir (Lundstedt ve ark., 1998). Tek faktörlü optimizasyonun bir diğer dezavantajı, araştırmayı yürütmek için gerekli olan deney sayısındaki artıştır, bu da zaman ve giderlerin artmasına ve ayrıca reaktif maddelerin ve malzemelerin tüketiminde bir artışa yol açar. Bu problemin üstesinden gelmek için çok değişkenli istatistik teknikleri kullanılarak analitik prosedürlerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Analitik optimizasyonda kullanılan en uygun çok değişkenli teknikler arasında yanıt yüzey yöntemi (YYY) bulunmaktadır. Yanıt yüzey yöntemi, bir veri kümesinin istatistiki öngörüler yapma amacı ile davranışını tanımlaması gereken, deneysel

verilere bir polinom denkleminin uymasına dayanan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir araya getirilmesidir. Amaç, en iyi sistem performansını elde etmek için aynı anda bu değişkenlerin seviyelerini optimize etmektir.

Optimizasyon tekniği olarak yanıt yüzey yöntemi uygulamasında bazı aşamalar şöyledir;

- Araştırmanın amacına ve araştırmacının deneyimlerine göre, tarama çalışmaları ve deneysel bölgenin sınırlandırılması yoluyla sistem üzerindeki önemli etkilerin bağımsız değişkenlerinin seçilmesi,
- Deney tasarımının seçimi ve seçilen deney matrisine göre deneylerin gerçekleştirilmesi,
- Elde edilen deneysel verilerin bir polinom fonksiyonunun uyumu aracılığıyla matematik-istatistiksel analizi,
- Model uyumunun değerlendirilmesi,
- Gerekliliğin doğrulanması ve optimal bölgeye doğru bir yer değiştirme gerçekleştirme olasılığı,
- Çalışılan her bir değişken için optimum değerleri elde etmek (Teofilo, 2006).

1.10.1. Değişkenlerin Taranması

Çok sayıda değişken çalışılan sistemin yanıtını etkileyebilir ve her birinin küçük katkılarını tanımlamak ve kontrol etmek neredeyse imkânsızdır. Bu nedenle, etkisi büyük olan değişkenleri seçmek gereklidir. Birkaç deneysel değişkenden hangisinin ve etkileşimlerinin daha önemli etkilerini ortaya çıkardığını belirlemek için tarama tasarımları bulunmalıdır. Tam veya kısmi iki seviyeli faktöriyel tasarımlar, bu amaç için genel olarak verimli ve ekonomik oldukları için kullanılabilir (Lundstedt ve ark., 1998).

1.10.2. Deney Tasarımının Seçimi

Yanıt yüzey yönteminde kullanılabilecek en basit model doğrusal bir fonksiyona dayanmaktadır. Uygulanması için, elde edilen cevapların aşağıdaki denkleme iyi uyması gerekir:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1.24)$$

Burada k , değişkenlerin sayısıdır; β_0 , sabit terimdir; β_i , lineer parametrelerin katsayılarını temsil eder; x_i , değişkenleri temsil eder ve ε , deneylerle ilişkili kalıntıdır.

Bu nedenle yanıtlar herhangi bir eğrilik göstermemelidir. Eğriliği değerlendirmek için ikinci dereceden bir model kullanılmalıdır. Birinci mertebeden etkilerin tahmininde iki seviyeli faktöriyel tasarımlar kullanılır, ancak ikinci dereceden etkiler gibi ek etkiler olduğunda başarısız olurlar. Yani iki seviyeli faktöriyel tasarımlarda merkezi bir nokta eğriliği değerlendirmek için kullanılabilir. Polinom modelinin bir sonraki seviyesi, farklı deneysel değişkenler arasındaki etkileşimi açıklayan ek terimler içermelidir. Bu şekilde, bir ikinci dereceden bir etkileşim modeli aşağıdaki gibidir:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 < i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1.25)$$

β_{ij} , etkileşim parametrelerinin katsayılarını temsil eder. Kritik bir noktayı belirlemek için (maksimum, minimum veya eyer), polinom fonksiyonunun aşağıda sunulan denkleme göre ikinci dereceden terimleri içermesi gerekir:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 < i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1.26)$$

Burada β_{ii} , karesel parametrenin katsayılarını temsil eder.

Denklem (1.26)'daki parametreleri tahmin etmek için deneysel tasarım, incelenen tüm değişkenlerin en az üç faktör seviyesinde yapılmasını sağlamalıdır. Bu iki modelleme için simetrik cevap yüzeyi tasarımları mevcuttur. En yaygın ikinci derece simetrik tasarımlar; üç seviyeli faktöriyel tasarım, Box-Behnken tasarımı, merkezi kompozit tasarım ve Doehlert tasarımıdır. Bu simetrik tasarımlar, deneysel noktalar, değişkenler için seviye sayısı ve çalışma ve blok sayısı seçimine göre birbirinden farklıdır (Bezerra ve ark., 2008).

1.10.3. Değişken Seviyelerinin Kodlanması

Değişken seviyelerinin kodlanması, incelenen her gerçek değer, deneysel boşluktaki lokalizasyonunda orantılı olması gereken boyutsuz değerlere sahip bir ölçek içindeki koordinatlara dönüştürülmesini içerir. Kodlama ilgi çekicidir, çünkü daha küçük

olanın değerlendirmesini etkilemeden farklı büyüklük derecelerindeki değişkenlerin araştırılmasını sağlar. Aşağıdaki denklem, gerçek bir değeri (z_i) belirli bir deney tasarımına göre kodlanmış bir değere (x_i) dönüştürmek için uygulanabilir:

$$x_i = \left(\frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \right) \beta_d \quad (1.27)$$

Burada Δz_i , merkez noktadaki gerçek değer ile bir değişkenin üst veya alt seviyesindeki gerçek değer arasındaki mesafedir, β_d , her bir değişken için matriste ana kodlanmış sınır değerdir ve z^0 , merkez noktadaki gerçek değerdir (Bezerra ve ark., 2008).

1.10.4. Matematiksel ve İstatistiksel Veriler

Seçilen bir tasarımın her bir deneysel noktasına ilişkin verileri elde ettikten sonra, çalışılan değerlerin seviyelerine göre yanıtın davranışını tanımlamak için matematiksel denklemin yerleştirilmesi gerekmektedir. Diğer bir deyişle, Eşitlik (1.24)-(1.26)'daki b parametrelerinin tahminleri olmalıdır. Bu nedenle, matris notasyonunda Eşitlik (1.24)-(1.26) denklemleri aşağıdaki gibi temsil edilebilir:

$$y_m x_i = X_{m \times n} b_{n \times 1} + e_{m \times 1} \quad (1.28)$$

y yanıt vektörüdür, x seçilen deneysel matrisidir, b modelin parametreleri tarafından oluşturulan vektördür, e kalandır, m ve n sırasıyla matrislerin satır ve sütun sayılarını temsil eder.

Eşitlik (1.28) en küçük kareler olarak adlandırılan istatistiksel bir yaklaşım kullanılarak çözülür. Bu yaklaşım bir matematik modelini mümkün olan en düşük kalıntıyı üreten bir dizi deneysel veriye uydurmak için kullanılan çoklu bir regresyon tekniğidir. Matematiksel dönüşümlerden sonra parametreleri içeren vektör b eşitliği, aşağıdaki denklemle elde edilebilir:

$$b_{n,1} = (X_{n,m}^T X_{m,n})^{-1} (X_{n,m}^T y_{m,i}) \quad (1.29)$$

Eşitlik (1.29), deneysel alandaki cevabın davranışını tanımlayan yanıt yüzeyinin yapımında kullanılır. Eşitlik (1.29)'un avantajı b katsayılarını belirlemek için gerekli düşük hesaplama maliyetidir.

En küçük kareler yaklaşımında; hataların sıfır ortalama ve ortak bilinmeyen bir varyans ile rastgele bir dağılım profili sunduğu ve bu hataların birbirinden bağımsız olduğu varsayılmaktadır. Bu şekilde, vektör b 'nin her bir bileşeninin varyansının tahmin edilmesi, Eşitlik (1.30)'a göre merkez noktanın gerçek tekrarları ile elde edilir.

$$\hat{V}(b)_{n.m} = (X_{n.m}^T X_{m.n})^{-1} s^2 \quad (1.30)$$

Bu nedenle, $\hat{V}(b)$ 'nin her bir bileşeni için karekökünün alınması, yanıt yüzeyinin denklemini oluşturan b katsayıları için standart hataların elde edilmesini sağlayarak öneminin değerlendirilmesine izin verir (Bezerra ve ark., 2008).

1.10.5. Uyan Modelin Değerlendirilmesi

Verilerin fonksiyona uymasından sonra bulunan matematiksel model bazen çalışılan deneysel alanı tatmin edici bir şekilde tanımlayamaz. Uyan modelin kalitesini değerlendirmenin daha güvenilir yolu, varyans analizini (ANOVA) uygulamaktır. Varyans analizinin esas amacı, işleme bağlı varyasyonu (değişken düzeylerin kombinasyonundaki değişim) oluşturulan yanıtların ölçümlerine özgü rastgele hatalardan kaynaklanan değişikliklerle karşılaştırmaktır. Bu karşılaştırmadan, deneysel varyans kaynakları göz önüne alınarak yanıtları öngörmek için kullanılan regresyonun önemini değerlendirmek mümkündür (Bezerra ve ark., 2008).

ANOVA veri seti varyasyonunun değerlendirilmesi, dağılımı incelenerek yapılır. Sapmanın (d_i) değerlendirilmesi, her gözlemin (y_i) veya kopyalarının (y_{ij}) kullanıldığı Eşitlik (1.31) ile yapılabilir:

$$d_i^2 = (y_{ij} - \bar{y})^2 \quad (1.31)$$

Ortamdaki tüm gözlem sapmaları için kareler toplamına toplam kareler toplamı (SS_{tot}) denir. Uyan matematiksel modele bağlı olarak kareler toplamı, regresyon (SS_{reg}) ve modelde oluşan artıklar (SS_{res}) olarak aşağıda gösterildiği gibi parçalara ayrılabilir:

$$SS_{tot} = SS_{reg} + SS_{res} \quad (1.32)$$

Merkezi noktanın tekrarları yapıldıkça, tekrarlarla alakalı hatayı tahmin etmek mümkündür. Böylece, artıklar için kareler toplamı aşağıda gösterildiği gibi ikiye ayrılabilir: saf hatadan dolayı kareler toplamı (SS_{pe}) ve uyum eksikliğine bağlı olarak kareler toplamı:

$$SS_{res} = SS_{pe} + SS_{lof} \quad (1.33)$$

Her bir varyasyon kaynağı için kareler toplamının bölünmesi (toplam, regresyon, artık, uyumsuzluk ve saf hata), ilgili serbestlik derecesi (df) ile yapılır.

Regresyonun önemi, regresyon karesi (MS_{reg}) ve artıkların karesi (MS_{res}) arasındaki oran ile ve regresyon (v_{reg}) ve kalıntı (v_{res}) varyanslarına ilişkin ilgili serbestlik derecelerini dikkate alarak Fisher dağılımını (F testi) kullanarak bu varyasyon kaynaklarını karşılaştırarak değerlendirilebilir:

$$\frac{MS_{reg}}{MS_{res}} \approx F_{v_{reg}.v_{res}} \quad (1.34)$$

Bu nedenle, bu oran için istatistiksel olarak anlamlı bir değer, F için tablolanmış değerden daha yüksek olmalıdır. Bu, matematiksel modelin deneysel verilere iyi uyduğunun bir göstergesidir.

Modeli değerlendirmenin başka bir yolu, uyum eksikliği testidir. Eğer matematiksel model deneysel verilere iyi uyuyorsa, MS_{lof} sadece sisteme özgü rastgele hataları yansıtmalıdır. Ayrıca, MS_{pe} 'de bu rasgele hataların bir tahminidir ve bu iki değer istatistiksel olarak farklı olmadığı varsayılmıştır. Bu, uyum eksikliği testinin anahtar fikridir. Bu iki hata arasında istatistiksel olarak bir fark olup olmadığını değerlendirmek için F dağılımını kullanmak mümkündür. Aynı zamanda regresyonun önemini de doğrulanır:

$$\frac{MS_{lof}}{MS_{pe}} \approx F_{v_{lof}.v_{pe}} \quad (1.35)$$

v_{lof} ve v_{pe} , sırasıyla, uyumsuzluk ve saf hata varyanslarıyla ilişkili serbestlik derecesidir.

Eğer bu oran F 'nin tablodaki değerinden daha yüksekse uyumsuzluk vardır ve modelin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, değer tablodaki değerden daha düşükse, model uygunluğu tatmin edici kabul edilebilir. Uyumluluk testi uygulamak için deneysel tasarım en azından merkezi noktasında gerçek tekrarlarla yapılmalıdır.

Kısacası, anlamlı bir regresyon ve önemli olmayan bir uyumsuzluk mevcut ise, model deneysel verilerle iyi bir şekilde uyum sağlayacaktır. Başka bir deyişle, varyasyon gözleminin en önemli kısmı, regresyon denklemi ile tanımlanmalı ve varyasyonun geri kalanı mutlaka artıklara bağlı olmalıdır. Kalıntılarla ilgili çoğu varyasyon, saf hataya (ölçümlerin rastgele dalgalanması) ve model kalitesiyle doğrudan ilişkili olan uyumsuzluğa bağlı değildir (Pimentel ve Neto., 1996; Cornel, 1990).

1.10.6. Optimal Koşulların Belirlenmesi

Doğrusal modeller ile üretilen yüzeyler, en uygun koşulları elde etmek için orijinal tasarımın değiştirileceği yönü belirtmek için kullanılabilir. Ancak, deneysel alan fiziksel veya enstrümantal nedenlerle yer değiştirilemezse, çalışma, incelenen deney koşullarında görsel inceleme ile en iyi çalışma koşulunu bulmalıdır.

Kuadratik modeller için kritik nokta; maksimum, minimum veya eyer olarak karakterize edilebilir. Kritik noktanın koordinatlarını, tepki yüzeyini tanımlayan ve onu sıfıra eşitleyen, matematiksel fonksiyonun birinci türevi üzerinden hesaplamak mümkündür. Aşağıda açıklandığı gibi iki değişken için elde edilen ikinci dereceden fonksiyon, örneği göstermek için kullanılmıştır:

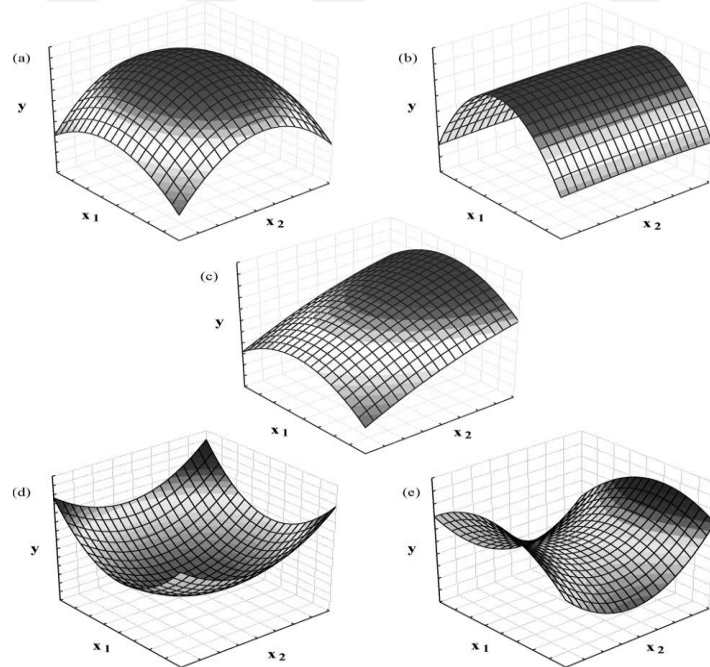
$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (1.36)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = b_1 + 2b_{11}x_1 + b_{12}x_2 = 0 \quad (1.37)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = b_2 + 2b_{22}x_2 + b_{12}x_1 = 0 \quad (1.38)$$

Böylece, kritik noktanın koordinatını hesaplamak ve x_1 ve x_2 değerlerini bulmak için, Eşitlik (1.37) ve (1.38) ile oluşturulan birinci derece sistemi çözmek gereklidir.

Öngörülen model denkleminin görselleştirilmesi, yüzey yanıt grafiği ile elde edilebilir. Bu grafiksel gösterim $(n+1)$ boyutlu uzayda n boyutlu bir yüzeydir. Genellikle, üç boyutlu bir grafiğin iki boyutlu bir temsili çizilebilir. Dolayısıyla üç veya daha fazla değişken varsa, çizim görselleştirmesi yalnızca bir veya daha fazla değişken sabit bir değere ayarlandığında mümkündür. Şekil 1.10, iki değişkenin optimizasyonunda ikinci dereceden yanıt yüzey çizimi için bazı profilleri göstermektedir. Şekil 1.10 (a ve b) maksimum noktanın deney bölgesi içinde bulunduğu yüzeyleri temsil eder. Şekil 10 (b)'de gösterilen yüzeyde, x_2 değişkenine göre, seviyelerinin değişiminin incelenen sistemi etkilemediğini gösteren bir plato vardır. Şekil 10 (c)'de gösterilen yüzey, maksimum noktanın deneysel bölge dışında olduğunu ve eğer mümkünse, onu elde etmek için başlangıç tasarımını değiştirmenin gerekli olduğunu göstermektedir. Şekil 10 (d)'de gösterilen yüzey, minimum bir noktayı göstermektedir ve Şekil 10 (e)'de gösterilen, kritik nokta olarak bir eyer noktası sunmaktadır. Eyer noktası, göreceli bir maksimum ile nispi bir minimum arasındaki bir kıvrılma noktasıdır. Amaç, incelenen sisteme maksimum veya minimum bir yanıt elde etmekse, eyer noktası koordinatları optimal değerler olarak işlev görmez. Yine, yüzeylerin görsel olarak incelenmesiyle optimum bölgenin bulunması mümkündür (Bezerra ve ark., 2008).



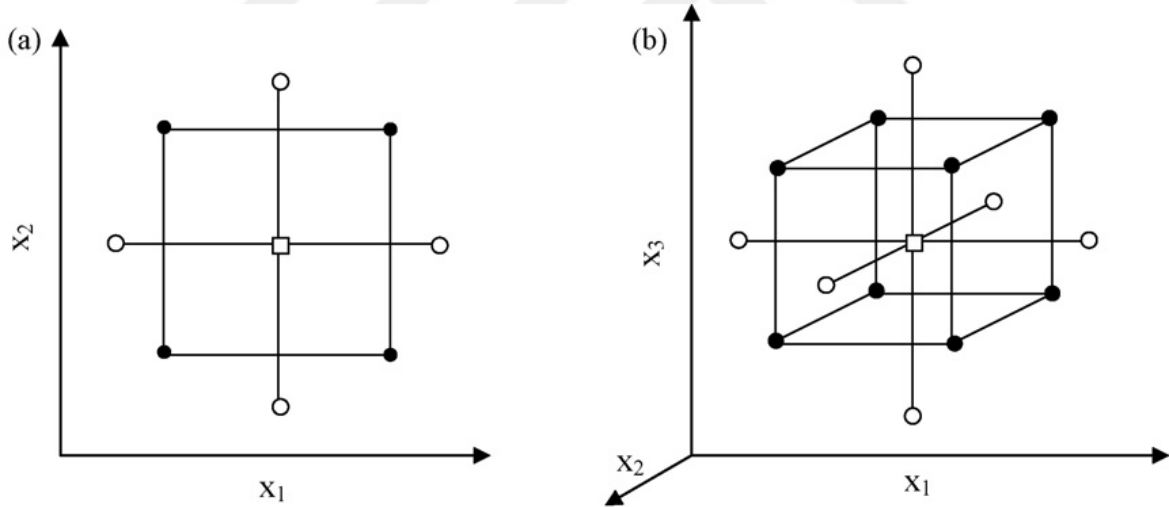
Şekil 1.10. İki değişkenin optimizasyonunda ikinci dereceden bir modelden elde edilen tepki yüzey profilleri: (a) maksimum, (b) plato, (c) deney alanının dışında maksimum, (d) minimum ve (e) eyer yüzeyleri.

1.10.7. Merkezi Kompozit Tasarım

Merkezi kompozit tasarım Box ve Wilson tarafından geliştirmiştir. Bu tasarım aşağıdaki kısımlardan oluşmaktadır: (1) tam faktöriyel veya kesikli faktöriyel tasarım, (2) ilave tasarım, genellikle deneysel noktaların merkezden uzak olduğu bir yıldız tasarımı ve (3) merkez nokta. Şekil 1.11 (a ve b), iki ve üç değişkenin optimizasyonu için tam merkezi kompozit tasarımı göstermektedir.

Tam düzgün yönlendirilebilir merkezi kompozit tasarımlar aşağıdaki özelliklerdedir:

- (1) $N = k^2 + 2k + c_p$ 'ye göre bir deney sayısı gerektirir, burada k faktör sayısı ve c_p merkezi noktanın tekrar sayısıdır;
- (2) α değerleri değişkenlerin sayısına bağlıdır ve $\alpha = 2^{(k-p)/4}$ ile hesaplanabilir. α değeri iki, üç ve dört değişken için sırasıyla, 1,41, 1,68 ve 2,00'dır.
- (3) tüm faktörler beş seviyede incelenir ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$) (Bezerra ve ark., 2008).



Şekil 1.11. Optimizasyon için merkezi kompozit tasarımlar: (a) iki değişken ($\alpha = 1,41$) ve (b) üç değişken ($\alpha=1,68$) (●) Faktöriyel tasarım noktaları, (○) Eksenel noktalar ve (■) Merkezi nokta.

1.11. Literatürde İK ile İlgili Yapılmış Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon işlemleri pek çok kirleticinin giderimi için kullanılır. Bunun yanı sıra boyar madde gideriminde de kullanılmaktadır. Adsorpsiyonla tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan indigo karminin giderilmesi için yapılmış birtakım çalışmalar aşağıdaki gibidir:

Mittal ve ark., (2006); yaptıkları çalışmada atıksulardan çok zehirli bir indigoid boya sınıfı olan indigo karminin uzaklaştırılması için ucuz bir adsorpsiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Atık malzeme olarak bir güç santrali atığı olan dip külü ve tarımsal bir atık olan yağı alınmış soya adsorbent olarak kullanılmıştır. Her iki adsorbentte çalışılan tüm sıcaklıklarda (30, 40 ve 50 °C) pH 2-3 aralığında yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Kinetik araştırmalar, her iki adsorbent için düşük ve yüksek boyar madde konsantrasyonlarında hem film difüzyonu ve hem de partikül difüzyonu mekanizmalarının etkili olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

Cestari ve ark., (2008); yaptıkları çalışmada indigo karmin boyar maddesinin glutaraldehit çapraz bağlı kitosan üzerinde sulu çözeltilerden kantitatif olarak giderimini değerlendirmek için 2^3 faktöriyel tasarımı kullanmışlardır. Adsorpsiyon parametreleri iki doğrulu modelleme kullanılarak istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Değişkenler; kitosan miktarları 100-300 mg, indigo karmin konsantrasyonları $2,0-5,0 \times 10^{-5}$ mol/L ve sıcaklıklar 25-35 °C olarak belirlenmiştir. Sonuçlar kitosan miktarının 100'den 300 mg'a yükseltilmesinin indigo karmin/kütle oranını (mol/g) azalttığı, 25 °C'den 35 °C'ye sıcaklık artışının indigo karmin/kütle oranını (mol/g) arttırdığını göstermiştir. Faktöriyel deneyler kitosan miktarı ve sıcaklık arasında önemli bir antagonistik etkileşim etkisi olduğunu kanıtlamıştır. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri belirlenmiştir. Entalpi değerinin pozitif olması prosesin endotermik olduğunu göstermiştir. Pozitif entropi değerleri, entropinin adsorpsiyon için itici bir güç olduğunu göstermektedir. Gibbs serbest enerjisi değerleri tüm temel ve etkileşimli faktörleri içeren önemli antagonistik ve sinerjistik etkilerden büyük ölçüde etkilendiği sonucuna varılmıştır.

Lakshmi ve ark., (2009); yaptıkları çalışmada pirinç kabuğu külüne indigo karmin boyar maddesinin sulu çözeltilerden adsorptif özelliklerini araştırmışlardır. Kesikli deneyler indigo karminin giderilmesi üzerine başlangıç pH'ı, temas süresi, adsorban dozajı ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisini belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar; pH =5,4, temas süresi 8 saat ve adsorbent dozajı 10 g/L olarak bulunmuştur. Sözde ikinci mertebe kinetik model, indigo karminin adsorpsiyon kinetiğini temsil etmiştir. Denge izotermi Freundlich, Langmuir, Temkin ve doğrusal olmayan bir regresyon tekniği kullanan Redliche-Peterson modelleri ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon ortam sıcaklığındaki artıştan olumlu bir şekilde etkilenmiştir. Entropi değişimin pozitif değeri ve Gibbs serbest enerjisi değişimin negatif değeri, pirinç kabuğu külüne indigo

karmin boyar maddesinin adsorpsiyonunun uygulanabilir ve spontan olduğunu göstermektedir.

Oliveira Brito ve ark., (2010); yaptıkları araştırmada Brezilya'dan temin ettikleri fındık kabukları ile sırasıyla bir bazik ve bir asit boyası olan metilen mavisi ve indigo karminin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Fındık kabukları ile çözeltiden boyar madde giderimi üzerine (i) zayıf elektrostatik nedeniyle fiziksel olarak adsorplanmış türlere yol açan renkli iyonlar ve yüzey bölgeleri arasındaki polarizasyon etkilerinin ve (ii) parametreleri etkileyen difüzyon sınırlamalarının etkili olduğu bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar metilen mavisi ve indigo karmin adsorpsiyonunun spontan ve entropi azalması ile meydana gelen ekzotermik doğada olduğunu göstermiştir. H_0 değerleri, adsorpsiyon işlemlerinin fiziksel olduğunu doğrulamaktadır. Adsorpsiyon test edilen konsantrasyonların tümünde Langmuir modelini ve ikinci dereceden kinetikleri takip etmiştir, ancak proses partikül içi difüzyon ile kontrol edilmiştir. Maksimum birikim oda sıcaklığında metilen mavisi için 7,81 mg/g ve indigo karmin için 1,09 mg/g bulunmuştur.

Ahmed ve ark., (2017); tarafından yapılan çalışmada kot üretiminde yaygın olarak kullanılan indigo karmin mavisi (İK) boyar maddesinin giderilmesi çalışılmıştır. Bu amaçla yeni bir yaklaşım olan Sol-jel yolu ile hazırlanan yeni mezopöz [LDH] nanopartiküller adsorbent olarak kullanılmıştır. Çalışmada çeşitli gözenek boyutlarına sahip nanopartiküller elde edilmiştir. Adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi reaksiyon parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Langmuir modelinin, Freundlich modeline göre İK'nin adsorpsiyonu için daha elverişli olduğu anlaşılmıştır. pH = 9,5'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 62,8 mg/g olarak bulunmuştur. 30 dakikada indigo karmin boyar maddesinin %95'i başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır.

Ramesh ve ark., (2017); yaptıkları çalışmada indigo karmin boyar maddesinin kalsiyum hidroksit üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada; pH, adsorbent dozajı, boyar madde konsantrasyonu, süre ve sıcaklık değişiminin etkileri değerlendirilmiştir. İndigo karmin boyar maddesinin kalsiyum hidroksit üzerine adsorpsiyonu pH 12'de etkili olmuştur (50 dk süre) ve adsorpsiyon Langmuir izotermine uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon süreci, sözde ikinci mertebeden kinetiği takip etmiştir.

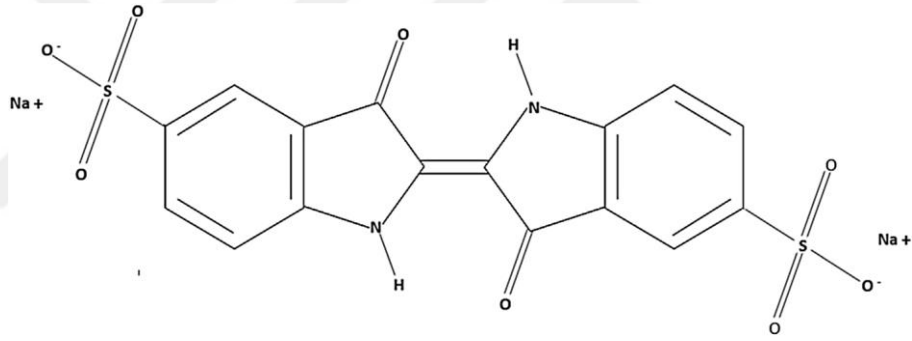
Harrache ve ark., (2019); yaptıkları çalışmada aktif karbon kullanarak sulu çözeltilerden indigo karmin gideriminin denge ve kinetik parametrelerini araştırmışlardır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (10-60 mg/L), temas süresi (0-90 dakika), pH (1-

12), karıştırma hızı (0-600 rpm), adsorbent dozajı (1-10 g/L) ve sıcaklığın (298-323K) etkisi maksimum adsorpsiyon için en uygun koşulları bulmak için belirlenmiştir. pH 2’de 40 °C’de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298,34 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci dereceden kinetik modeli takip ettiği bulunmuştur ($R^2=0.999$). Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Webber-Morris difüzyon modeli uygulanmıştır. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Elovich, Dubinin ve Temkin izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Langmuir modelinin 25 °C’de ($q_{maks}=79,49$ mg/g) ve Dubinin modelinde 40 °C’de ($q_{maks}=298,34$ mg/g) en iyi korelasyonu sağladığını göstermiştir. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi Gibbs serbest enerji (-0,071 kJ/mol), entalpi (28,11 kJ/mol), entropi (0,093) gibi termodinamik parametrelerin belirlenmesi için kullanılmıştır.

2. MATERYAL ve METOD

2.1.Kimyasallar

Çalışmada kullanılan monomerler (DMAEMA ve AN), dioxane (polimerizasyon çözültisi), H₂SO₄, NaOH ve İK Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Boyar madde olarak kullanılan İK, C₁₆H₈O₈N₂S₂Na₂ moleküler formülüne ve 466,36 g/mol moleküler ağırlığına sahip, mavi renkli, suda çözünür bir boyar maddedir. İK'nin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir. 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) kloroformda yeniden kristalleştirilmiştir ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. Ticari olarak temin edilen tüm malzemeler analitik saflıkta kullanılmıştır.



Şekil 2.1. İK'nin kimyasal yapısı

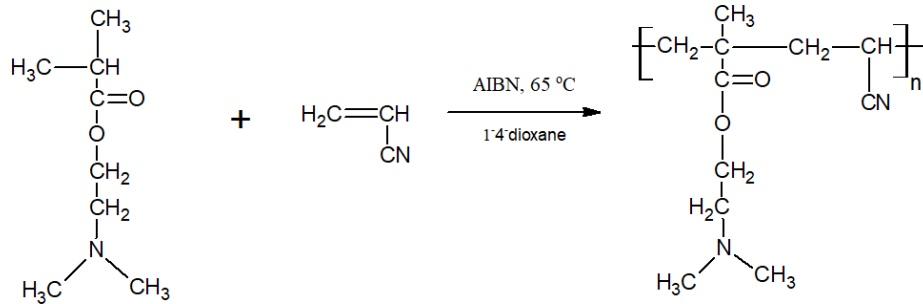
2.2. Adsorbentin sentezi

Adsorbent olarak kullanılan poli(DMAEMA-ko-AN) kopolimeri, 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) ve akrilonitrilin (AN) kopolimerizasyonu ile, başlatıcı olarak 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) kullanılarak 65 °C'de dioksan varlığında serbest radikal polimerizasyonu yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu amaçla her bir monomerden yaklaşık 2 gram polimerizasyon tüpüne yerleştirilmiştir ve 1,4-dioksan çözücüsünde çözündürülmüştür. Kütlece %1 AIBN eklenmiş ve karışım argon gazından geçirilmiştir. Karışım 4 saat boyunca 65 °C'de yağ banyosunda tutulmuştur. Kıvamlaşan karışım diklormetan çözüsü ile seyreltilerek damla damla hekzan içinde çökeltilmiştir. Daha sonra

24 saat 40 °C’de vakum altında kurutulmuştur ve kullanılmaya hazır hali Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Hazırlanan kopolimer öğütücüde öğütülmüştür ve 0,5 mm çapa sahip elekten geçirilmiştir. Elekten geçen madde adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Kopolimerin sentez reaksiyonu Şekil 2.3’de verilmiştir.



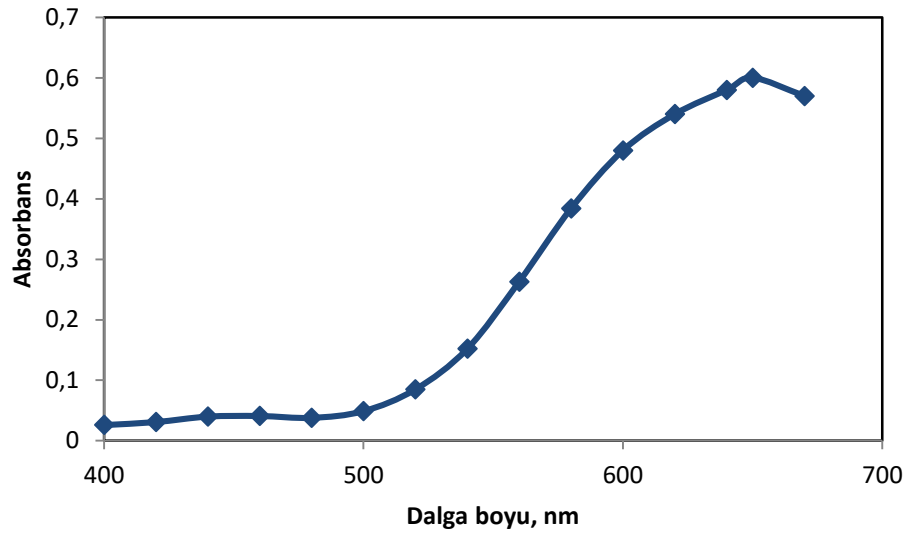
Şekil 2.2. 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) kopolimeri



Şekil 2.3. DMAEMA ve AN monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu

2.3. İndigo Karmin Çözeltilisinin Hazırlanması ve Analizi

Boyar madde çözeltileri belli miktarlarda İK tartılıp, saf suda çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki (25-100 mg/L arasında) bu çözeltiler adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. İK analizi için uygun dalga boyunu belirlemek amacıyla UV-spektrofotometre (Shimadzu, UV-1800) cihazı kullanılarak dalga boyu taraması yapılmış ve Şekil 2.4’de görüldüğü gibi en iyi absorbands değeri 650 nm’de elde edilmiştir. Bu nedenle İK analizleri 650 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.4. Adsorbent için dalga boyu taraması

2.4. Adsorbentin Karakterizasyonu

Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektrumları, Mattson 1000 marka FT-IR spektroskopisi kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir. Proton nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) spektrumları, döteryumlanmış çözücü (kloroform-d) kullanılarak AVANCE III 400 MHz Bruker NMR spektrometresi ile kaydedilmiştir. (taramalı elektron mikroskobu) SEM analizi Hitachi S-3500 cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Termal analiz ölçümleri; (termogravimetrik analiz) TGA Shimadzu, TGA-50 cihazı ile oda sıcaklığından $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ($10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızında), ve (diferansiyel taramalı kalorimetre) DSC Shimadzu, DSC-50 cihazı ile ($20\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma sıcaklığında) oda sıcaklığından $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar dinamik azot atmosferi altında (10 mL/dk az akış hızı) gerçekleştirilmiştir.

2.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli düzendeki adsorpsiyon çalışmaları 100 mL çalışma hacminde 250 mL ' lik erlenlerin kullanıldığı $25, 35$ ve $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ farklı ortam sıcaklıklarında ve sabit karıştırma hızında çalışan orbital inkübatörde (Zhicheng, ZHWY-200B) gerçekleştirilmiştir. Arttırılan sıcaklıklar nedeniyle adsorpsiyon çözeltisinin buharlaşmaması için erlenlerin ağızları pamuk tıkaç ve alimünyum folyo ile kapatılmıştır.

Başlangıç pH'nın etkisinin incelendiği deneyler; 3-9 pH aralığında 0,1 g/100 mL adsorbent dozajı, 50 mg/L başlangıç İK konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlara göre optimum pH belirlenmiştir. pH deneyleri ve sonraki tüm deneyler için pH ayarı 0,1 M NaOH ve 0,1 M H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

Adsorbent madde miktarının etkisinin incelendiği deneyler; 0,05-0,25 g/100 mL adsorbent madde miktarı aralığında, pH=7'de, 50 mg/L başlangıç İK konsantrasyonunda, 25 °C sıcaklıkta ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilerek optimum adsorbent miktarı belirlenmiştir.

Başlangıç İK konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneyler; 25-100 mg/L başlangıç İK konsantrasyonu aralığında, 0,1 g/100 mL adsorbent dozajında, pH=7'de, 25 °C sıcaklıkta ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler ise 25-45 °C sıcaklık aralığında, 0,1 g/100 mL adsorbent dozajında, 50 mg/L başlangıç İK konsantrasyonunda, pH=7'de ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Kesikli düzendeki tüm adsorpsiyon çalışmalarında poli(DMAEMA-ko-AN) kompoziti çözeltiye ilave edilmeden önceki an $t=0$ olarak alınmıştır. Adsorbent ilave edildikten sonra numuneler karıştırmaya bırakılmıştır. Adsorpsiyon sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında (0, 2, 5, 7, 10, ..., 180 dakika) cam tüplere örnekler alınarak 10 dakika santrifüjlendikten (Nüve, NF 200) sonra sıvı kısım İK analizi için kullanılmıştır. İK analizleri 650 nm dalga boyunda UV-spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

İK'nin giderim verimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{İK giderim verimi, \%} = 100 \times \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (2.1)$$

Herhangi bir t anında adsorplanmış İK miktarı aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (2.2)$$

Dengede adsorplanmış İK miktarı aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_{den} = \frac{(C_0 - C_{den}) V}{m} \quad (2.3)$$

Bu denklemlerde;

C_0 ve C_t sırasıyla $t=0$ ve $t=t'$ de çözeltideki İK konsantrasyonu (mg/L), C_{den} dengede çözeltideki İK konsantrasyonu (mg/L), V çözeltinin hacmi (L), q_t herhangi bir t anında adsorplanmış İK miktarı (mg/g), q_{den} dengede adsorplanmış İK miktarı (mg/g) ve m poli(DMAEMA-ko-AN)'nın kütlesidir (g).

2.6. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Deneysel Dizayn

Poli(DMAEMA-ko-AN) kullanılarak İK giderimini etkileyen önemli süreç değişkenleri, adsorpsiyon sürecinin deneysel tasarımı, modellemesi, istatistiksel analizi, varyans analizi (ANOVA) ve grafiksel analizleri, Desing Expert (deneme sürümü 7.0, ABD) yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. 2^3 faktörlü bir merkezi kompozit tasarım, poli (DMAEMA-ko-AN) dozajı (A), İK konsantrasyonu (B) ve temas süresi (C) olarak üç bağımsız parametre ile oluşturulmuştur. Merkezi kompozit tasarım, ($n=3$), 5 seviyede ($-\alpha$, -1 , 0 , 1 , $+\alpha$) 6 merkez nokta, 8 faktöriyel nokta ve 6 eksenel noktadan oluşan 20 deney serisi ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler 25°C sıcaklık ve $\text{pH}=7$ 'de gerçekleştirilmiştir. Bağımsız değişkenlerin gerçek değerleri hem kodlanmış hem de kodlanmamış formlarda Tablo 2.1'de verilmiştir.

Sistemi etkileyen üç bağımsız değişken arasındaki regresyon denklemi, aşağıda tanımlanan ikinci dereceden polinom modelinden elde edilmiştir (Khamparia ve Jaspal, 2017):

$$Y_{IK}(\%) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i K_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} K_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} K_i K_j + e \quad (2.4)$$

Burada,

$Y_{İK}$: cevap değişkeni (İK uzaklaştırma verimi),

β_0 : sabit katsayı,

β_i : 1. mertebeden etkiler,

β_{ii} : 2. mertebeden etkiler,

β_{ij} : etkileşim etkileri,

K_i ve K_j : değişkenlerin kodlanmış değerleri

e : rastgele hatadır.

Tablo 2.1. İK giderimi için deneysel faktörler ve seviyeleri

Faktörler	Aralık ve değerleri				
	$-\alpha(-1,682)$	-1	0	+1	$+\alpha(+1,682)$
A: Adsorbent dozajı (g/100 mL)	0,05	0,072	0,12	0,17	0,20
B: İK konsantrasyonu (mg/L)	25	40,20	62,5	84,80	100
C: Temas süresi (dk)	15	48,45	97,5	146,55	180

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Poli(DMAEMA-ko-AN) kopolimeri kullanılarak sulu çözeltilerden İK giderimi için adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Tekstil atıksularında bulunan İK boyar maddesinin, polimer ile adsorpsiyonu işleminde sabit karıştırma hızında çalışan kesikli sistemde, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda başlangıç pH'ı, kullanılan adsorbent dozajı, başlangıç İK konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Kullanılan adsorbent madde, SEM ve FT-IR analizleri yapılarak, adsorpsiyondan önce ve sonra özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Kopolimerin TGA, DSC ve ¹H-NMR analiz sonuçları belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmış olup, her bir adsorpsiyon modeli için bulunan adsorpsiyon sabitlerinden yararlanarak farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermeleri elde edilmiş ve bulunan sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

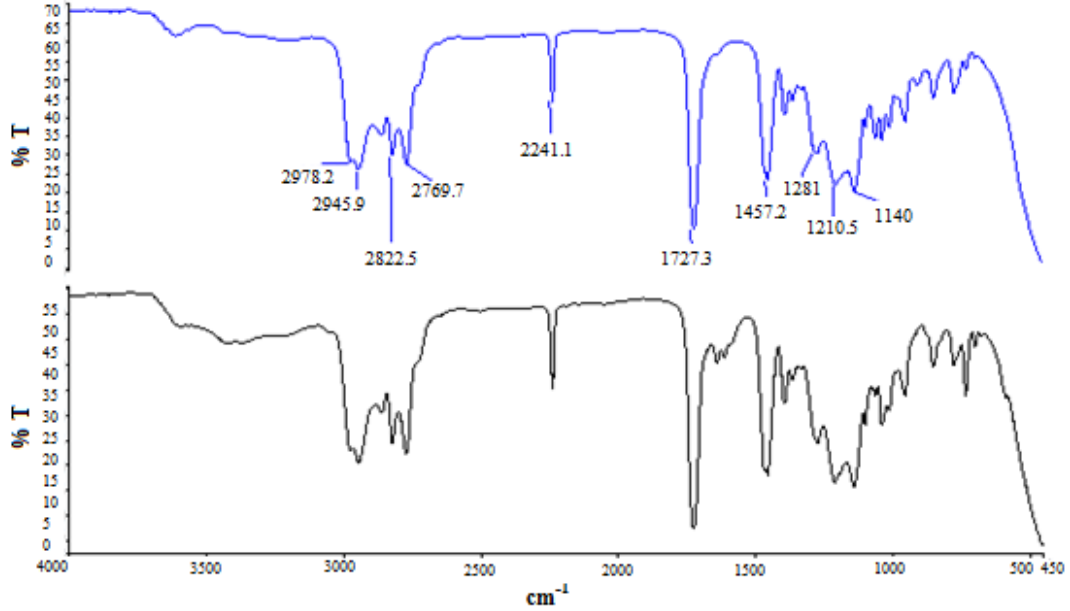
Aynı zamanda İK'nin adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için, Poli(DMAEMA-ko-AN) kopolimerine ait dış taraf kütle aktarım katsayısı, iç difüzyon hız sabiti ve adsorpsiyon kinetik sabitleri belirlenmiş, adsorpsiyon termodinamiği de modellenerek termodinamik sabitler bulunmaya çalışılmıştır.

Seçilen üç parametrenin (adsorbent dozajı, İK konsantrasyonu, ve temas süresi) etkileşim etkisi YYY kullanılarak incelenmiştir.

3.1. Adsorbentin karakterizasyonu

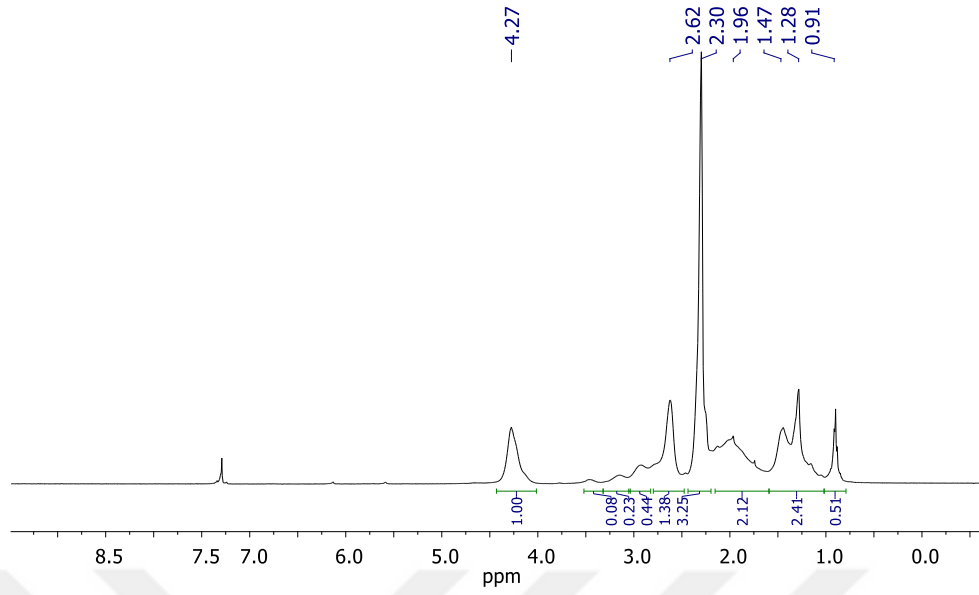
Şekil 3.1, poli(DMAEMA-co-AN)'nın adsorpsiyondan önce ve sonra FT-IR spektrumunu göstermektedir. 1449 cm⁻¹ ve 1144 cm⁻¹'deki absorpsiyon bantları sırasıyla C-N gerilmesini ve C-O-C gerilmesini gösterir ve kopolimerdeki DMAEMA ünitelerine aittir (Gürdağ ve Kurtuluş, 2010). Ayrıca 1727 cm⁻¹'deki keskin bant, kopolimerdeki DMAEMA ünitelerinde -C=O gerilmesine ait en karakteristik piktir. 2241 cm⁻¹'de gözlemlenen pik kopolimerdeki AN birimleri için karakteristik piktir. Kopolimer içindeki metil ve metilen gruplarına ait asimetrik gerilmeler 2978 cm⁻¹ ve 2769 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Adsorpsiyon işleminde iki olası mekanizma vardır: boya molekülleri ve adsorbent arasındaki elektrostatik çekim ve kimyasal reaksiyon. Boya adsorpsiyonundan önce ve sonra spektrumu karşılaştırırken belirgin bir değişimin olmadığı açıktır.

Bu, adsorpsiyon işleminin yüzeydeki elektrostatik etkileşim ile gerçekleştiğini göstermektedir.



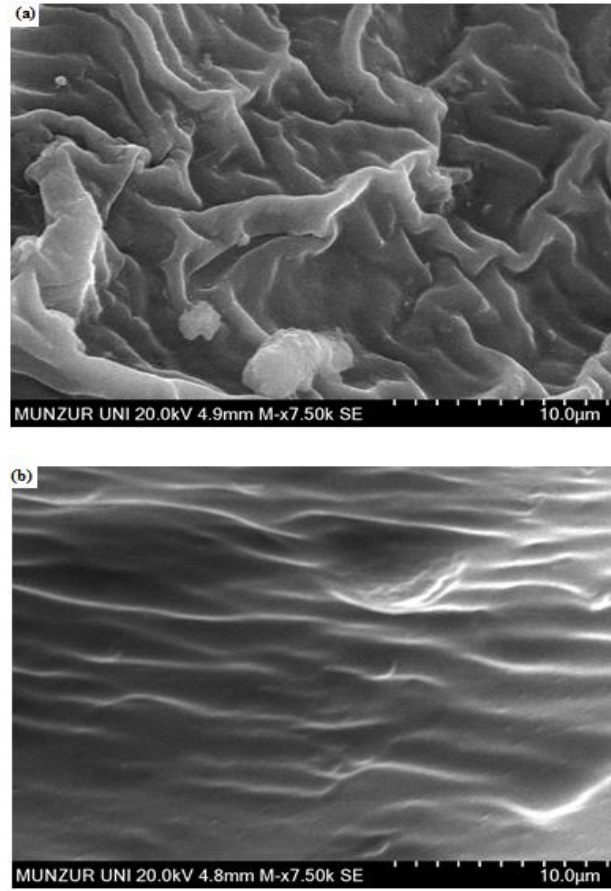
Şekil 3.1. Poli(DMAEMA-ko-AN) kopolimerin IR spektrumu, (a: adsorpsiyondan önce b: adsorpsiyondan sonra)

DMAEMA ve AN arasındaki başarılı polimerizasyon $^1\text{H-NMR}$ ile doğrulanmıştır. Şekil 3.2'deki sinyaller, 4,27 ppm'de (2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 2,62 ppm'de (2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 2,30-2,00 ppm'de (6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2,00-1,75 ppm'de (2H, $-\text{CCH}_2\text{C}-$) ve 1,47-0,91 ppm alifatik protonlar, PDMAEMA kimyasal yapısına karşılık gelen karakteristik rezonanslardır (Santo ve ark., 2017). $^1\text{H-NMR}$ 'deki tüm kimyasal değişim değerleri, Şekil 3.2'de verilen kopolimerin kimyasal yapısı ile tutarlıdır.



Şekil 3.2. Poli(DMAEMA-ko-AN)'nin ^1H -NMR spektrumu

(Şekil 3.3a)'daki SEM resmi, poli(DMAEMA-ko-AN)'ın gözenekliliği ve yüzey morfolojisini göstermektedir. Buna göre, molekül içinde farklı boyutlarda boşluklar vardır. Bu boşluklar, boya moleküllerinin polimerle temas etmesine ve polimer yüzey grupları ile etkileşime girmesine izin verir. Ayrıca, Şekil 3.3b'de görüldüğü gibi, polimerin yüzeyi İK adsorpsiyonundan sonra oldukça pürüzsüz hale gelmiştir. Bu homojenlik, polimer yüzeyindeki İK'nin varlığı ve homojen dağılımını doğrulamaktadır.

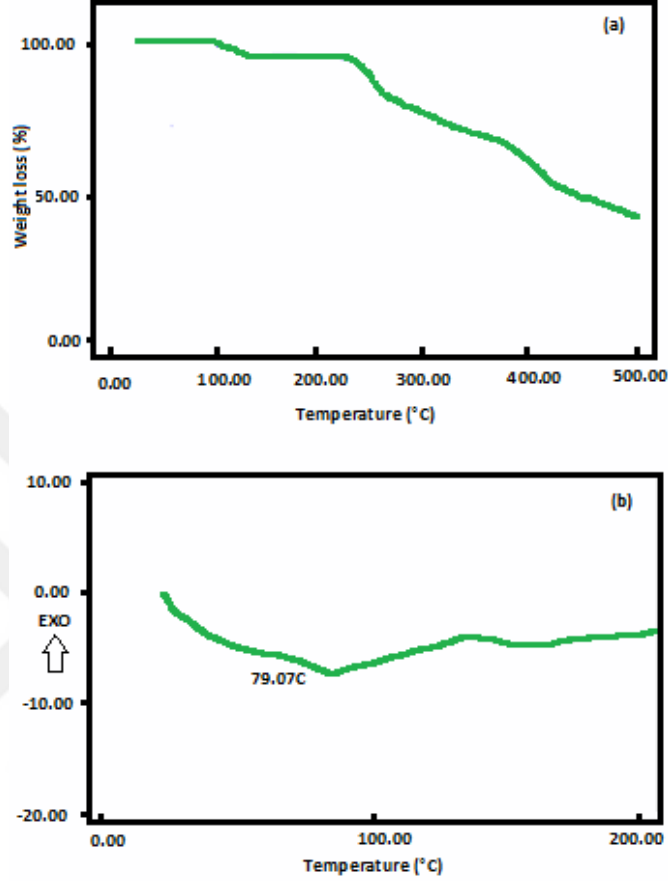


Şekil 3.3. Poli(DMAEMA-ko-AN) kompozitin SEM resimleri, (a: adsorpsiyondan önce b: adsorpsiyondan sonra)

Azot akışı altında 10 °C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar kaydedilen poli(DMAEMA-ko-AN)'nin termogravimetrik eğrisi Şekil 3.4a'da gösterilmiştir. Termogram, kopolimerin iki aşamalı ayrışmaya maruz kaldığını açıkça göstermiştir. Bozulmanın birinci aşamasında %30 ağırlık kaybı, kopolimerden dimetil aminoetil yapısal grupların çıkmasına bağlı olabilir. Bozulmanın ikinci aşaması, DMAEMA ve AN'de CO, CO₂ eliminasyonuna bağlanmıştır (Erol ve Şahin. 2015). Kopolimerin başlangıç bozunma sıcaklığı (IDT) 235 °C'dir. Poli(DMAEMA-ko-AN)'nin 500 °C' de kalan kalıntısı, AN'a bağlı olarak % 40'tır.

Polimerlerde serbest hacimin bir ölçüsü cam geçiş sıcaklıkları (T_g)'dır. DSC ölçümlerinden poli(DMAEMA-ko-AN)'nin T_g değeri Şekil 3.4b'de görüldüğü gibi 79.07 °C olarak kaydedilmiştir. Literatüre göre poli(DMAEMA) ve AN'nin T_g değerleri sırasıyla 19 °C ve 102.2 °C'dir (Ding ve ark., 2016). Kopolimerin T_g değeri iki monomerin T_g 'si arasındadır ve tek yer gözlemi her iki monomerin homojen olarak karıştığını gösterir. Ayrıca, T_g 'nin AN'ye olan yakınlığı, kopolimer zincirindeki daha fazla sayıda AN mol

kesrine bağı olabilir. AN'nin yakınlığı, AN mol kesrinin kopolimer zincirinde daha büyük olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 3.4. Poli(DMAEMA-ko-AN) kompozitin a) TGA b) DSC eğrileri

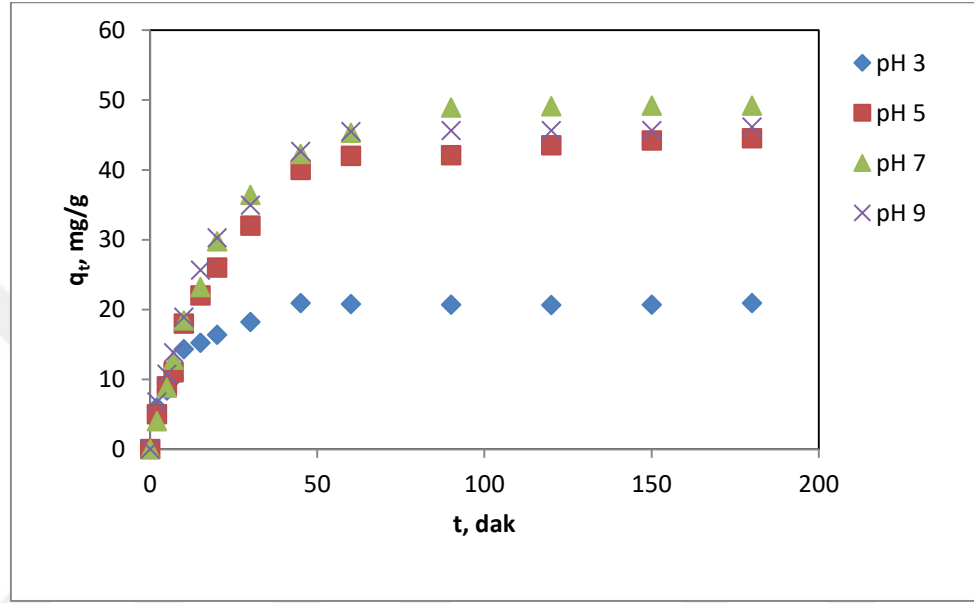
3.2. Adsorpsiyon Üzerine Ortam Parametrelerinin Etkisi

3.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Çözeltilinin pH değeri tüm adsorpsiyon sürecinde, özellikle de adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir rol oynar. Çözeltilinin pH'ını, adsorbentin yüzey yükü, adsorplanan molekülün iyonlaşma derecesi ve adsorbentin aktif bölgeleri üzerindeki fonksiyonel grupların ayrışması değiştirebilir.

Başlangıç pH'ının etkisi 50 mg/L başlangıç İK konsantrasyonunda, pH 3-9 aralığında incelenmiştir. Şekil 3.5'den görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (q_t) pH=7'de

elde edilmiştir. Bununla birlikte, pH değerinin 9'a yükseltilmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin azalması, OH⁻'in ve katı yüzey üzerine adsorbe edilecek olan anyonik boyar maddenin rekabet etkisine bağlı olarak boya adsorpsiyonunun azalması ile ilişkilidir. Kopolimer parçacıklarının yüzey ve gözenek yapısının İK moleküllerine geniş adaptasyonu, boyaların uzaklaştırılmasında temel faktör olarak kabul edilebilir (Ahmed ve ark., 2017).



Şekil 3.5. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi ($m=0,1$ g/100 mL, $C_0=50$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=300$ rpm)

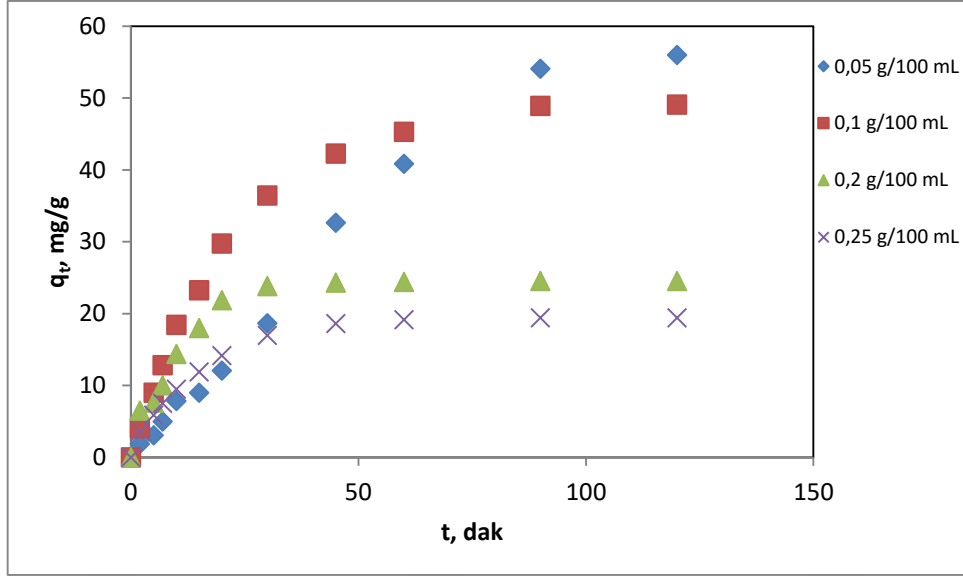
Tablo 3.1'de İK adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında dengede adsorplanan İK miktarları (q_{den}) ve % giderim değerleri verilmiştir. Tablo 3.1'den de görüldüğü gibi 50 mg/L başlangıç İK konsantrasyonunda, dengede Poli(DMAEMA-ko-AN)'nın adsorpsiyon kapasitesi (q_{den}) sırasıyla pH=3 için 20,90 mg/g, pH=5 için 44,52 mg/g, pH=7 için 49,20 mg/g ve pH=9 için 46,12 mg/g belirlenmiştir.

Tablo 3.1. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında dengede adsorplanan İK miktarları ve % giderim değerleri ($m=0,1$ g/100 mL, $C_0=50$ mg/L, $T=25$ °C, $KH=300$ rpm)

pH	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
3	29,10	20,90	41,80
5	5,48	44,52	89,04
7	0,80	49,20	98,40
9	3,88	46,12	92,24

3.2.2. Adsorbent Madde Dozajının Etkisi

Adsorbent madde dozajı boyar maddenin adsorpsiyonu için gerekli yüzey alanı ve bağlanma yerleri sağladığı için uygun miktarda seçilmesi önemlidir. Adsorbent dozajının etkisi sabit sıcaklık (25 °C) , İK konsantrasyonu (50 mg/L) ve pH'da (7), 0,05-0,25 g/100 mL adsorbent dozajı aralığında incelenmiştir (Şekil 3.6). Tablo 3.2'de farklı adsorbent dozajlarında dengede adsorplanan İK miktarları ve % giderim değerleri verilmiştir. Tablo 3.2 incelendiğinde adsorbent dozajının 0,05 g/100 mL'den 0,1 mg/100 mL'ye çıkarılması ile İK giderim verimi %54,05'den %98,40'a yükselirken daha sonra İK giderim veriminin fazla etkilenmediği görülmektedir. Adsorpsiyonun artması, temas için daha fazla yüzey alanının bulunmasına bağlıdır. 0,1 mg/100 mL'den daha yüksek miktarda adsorbent için, İK giderim veriminin fazla değişmemesi adsorbentin daha yüksek dozajlarında toplanma gibi parçacık-parçacık etkileşimi nedeniyle adsorbentin toplam yüzey alanının kullanılabilirliğinde bir azalmaya yol açmasıyla açıklanabilir (Hashemian ve ark., 2015). 0,1 g/100 mL adsorbent dozajından sonra giderim veriminin fazla etkilenmemesi ve q_{den} miktarlarının düşmesi nedeniyle sonraki çalışmalar 0,1 g/100 mL adsorbent dozajlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH=7, $C_0=50$ mg/L, $T=25$ °C, KH=300 rpm)

Tablo 3.2. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında dengede adsorplanan İK miktarları ve % giderim değerleri (pH=7, $C_0=50$ mg/L, $T=25$ °C, KH=300 rpm)

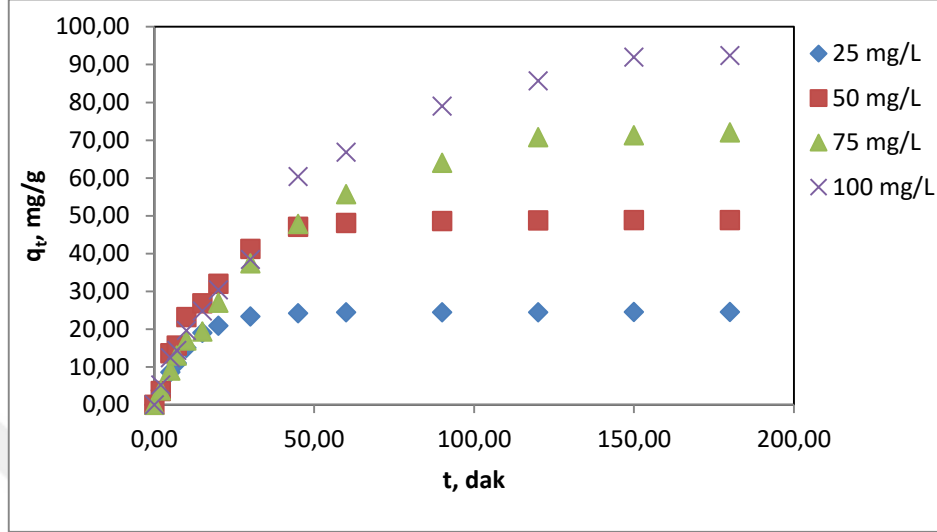
Adsorbent miktarı (g/100 mL)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
0,05	22,98	54,04	54,05
0,1	0,80	49,20	98,40
0,2	0,98	24,51	98,15
0,25	1,53	19,39	96,95

3.2.3. Başlangıç İK Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç İK konsantrasyonunun etkisi 25-100 mg/L başlangıç İK konsantrasyonu aralığında sabit sıcaklık (25 °C), adsorbent dozajı (0,1g/100 mL) ve pH'da (7) incelenmiştir (Şekil 3.7). Şekilden başlangıçta adsorpsiyon hızının çok fazla olduğu ve dengeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon derecesinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

Ayrıca, daha düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonları için, adsorpsiyonun çok hızlı olduğu açıktır. Boyar madde giderim yüzdesi, başlangıç konsantrasyonundaki artışla azalır ve boyar madde konsantrasyonundaki artışla birlikte aktif adsorpsiyon yerleri için rekabette artış ve adsorpsiyon sürecinin giderek yavaşlayacağı gerçeği nedeniyle

dengeye ulaşmak daha uzun zaman alır. Bu daha yüksek boya konsantrasyonları için daha fazla adsorpsiyon süresi gerekli olduğunu göstermektedir.

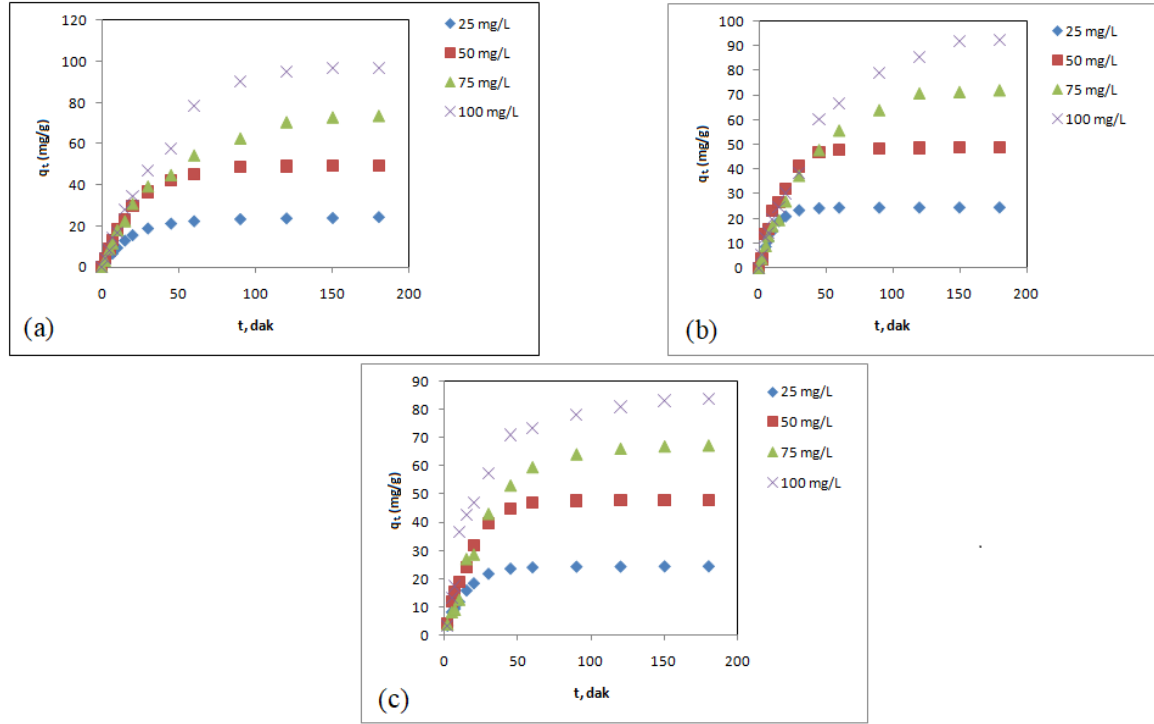


Şekil 3.7. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda başlangıç İK derişiminin etkisi ($m=0,1$ g/100 mL, pH=7, $T=25$ °C, KH=300 rpm)

3.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan İK miktarına etkisi çalışma pH değeri olarak saptanan pH 7'de 25-100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu aralığında, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkta incelenmiştir (Şekil 3.8). Tablo 3.3'te başlangıç İK konsantrasyonu ve sıcaklığın değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ve İK giderim verimleri verilmiştir. Tablo 3.3'den de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri (q_{den}), 100 mg/L İK konsantrasyonunda ve 25 °C'de gözlenmiş olup, değeri 96,98 mg/g'dır. En yüksek q_{den} değerinin 25 °C'de elde edilmesi sistemin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Yüksek sıcaklıkta dengede birim adsorbent kütlesinde adsorblanan boyar madde miktarlarının azalması, sıcaklığın artması ile adsorbent yüzeyinin aktifliğini yitirmesine ve yüzeydeki bazı aktif bölgelerin yüksek sıcaklıkta bozunmasına bağlı olarak açıklanabilir (Uzunoğlu ve Özer, 2014).



Şekil 3.8. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi, a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C ($m=0,1$ g/100 mL, pH=7, $C_0=50$ mg/L, KH=300 rpm)

Tablo 3.3. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan İK miktarları ve % giderim değerleri ($m=0,1$ g/100 mL, pH=7, KH=300 rpm)

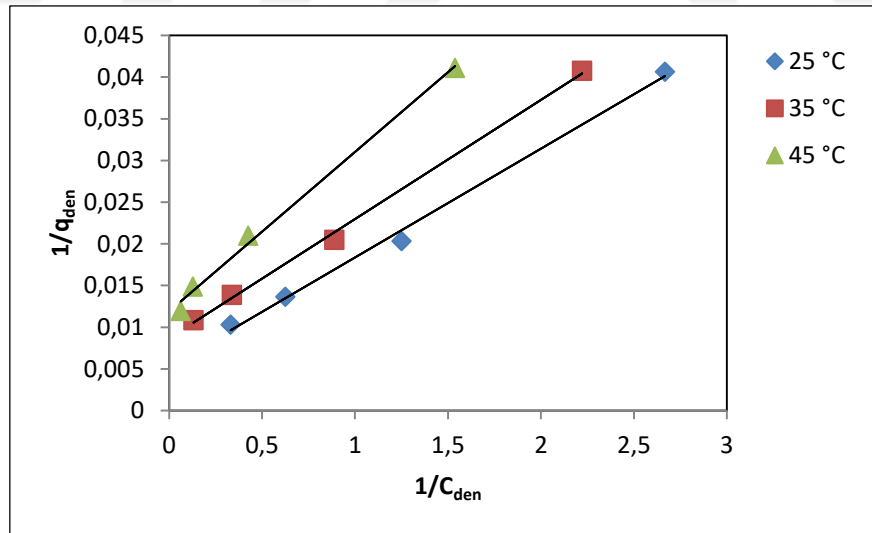
$T, 25\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T, 35\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T, 45\text{ }^{\circ}\text{C}$		
C_0 (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_0 (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_0 (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
25	24,80	99,50	25	24,55	98,20	25	24,35	97,40
50	49,20	98,40	50	48,88	97,75	50	47,65	95,30
75	73,40	97,87	75	72,05	96,07	75	67,23	89,63
100	96,98	96,98	100	92,40	92,40	100	83,85	83,85

3.2.5. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotemleri

Adsorpsiyon denge izotermi, adsorpsiyon prosesi bir denge durumuna ulaştığında, sıvı ve katı fazlar arasında boya moleküllerinin dağılım biçimi hakkında açık bir ipucu verdiği için önemlidir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için hayati öneme sahiptir ve şekli, adsorbent yüzeyinin homojenliği ve heterojenitesini açıklayabilir. İK'nin denge verileri (deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri), adsorpsiyon mekanizmasını

tanımlarda uygun modeli bulmak için Langmuir ve Freundlich denklemlerine yerleştirilerek analiz edilmiştir. 25, 35 ve 45 °C sıcaklık değerlerinde elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 3.9 ve 3.10’da verilmiştir. Bu izotermilerden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Tablo 3.4 ve Tablo 3.5’te verilmiştir. Hem Langmuir hem de Freundlich izotermilerinin adsorpsiyon sabitlerinden de görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve derecesine 25 °C’ de ulaşılmıştır.

Sıcaklığın 25 °C’den 45 °C’ye yükselmesi ile Langmuir eşitliğinden bulunan q_{maks} (mg/g) ve b (L/mg) değerleri sırasıyla; 188,67’den 84,03’e ve 0,623’ten 0,498’e düşmüştür. Maksimum kapasiteyi gösteren q_{maks} , İK boyar maddesi için adsorbent maddenin toplam kapasitesini gösterir ve q_{maks} değerinin q_{den} değerlerinden büyük olması dengede İK’nin adsorbente tek tabaka halinde bağlandığının bir göstergesidir. Ayrıca Langmuir modelinin korelasyon katsayısının (R^2), Freundlich izoterminden elde edilenden daha büyük olması da poli(DMAEMA-ko-AN) yüzeyinde İK’nin tek tabakalı oluşumunu düşündürmektedir. Diğer Langmuir sabiti olan b ise İK boyar maddesinin bağlanması için adsorbentin ilgisini göstermektedir. 25 °C’de bulunan en yüksek b değeri (0,623) bu sıcaklıkta İK boyar maddesinin adsorbente güçlü bir biçimde bağlandığını gösterir.

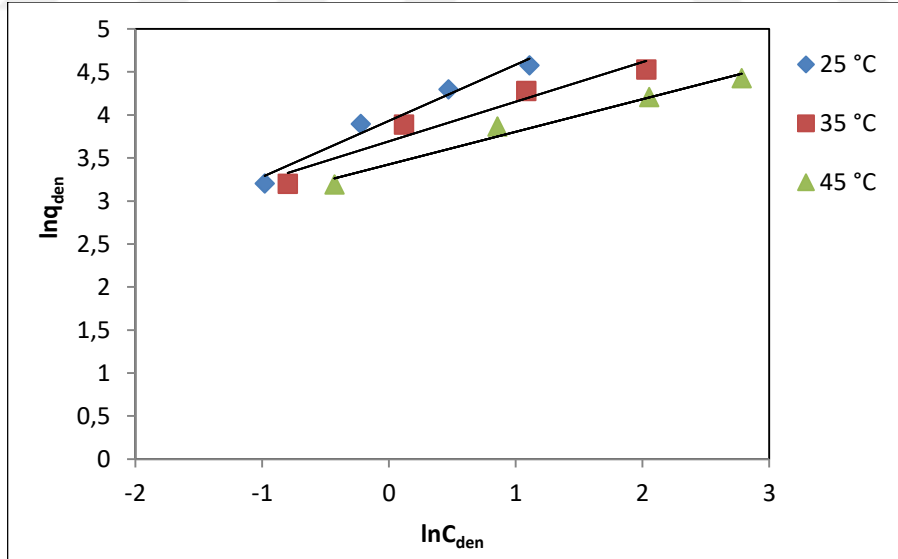


Şekil 3.9. İK’nin Poli(DMAEMA-ko-AN)’a adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($m=0,1g/100$ mL, pH=7, KH=300rpm)

Tablo 3.4. İK'nin poli(DMAEMA-ko-AN)'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

$T, ^\circ\text{C}$	$q_{\text{maks}}(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	R^2
25	188,67	0,623	0,993
35	114,94	0,538	0,999
45	84,03	0,498	0,999

Freunlich sabitlerinden biri olan K_f adsorpsiyon kapasitesinin izafi ölçümü olarak kullanılır. K_f değerleri artan sıcaklık ile düşmüştür ve en yüksek $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $50,96\text{ mg/g}$ olarak belirlenmiştir. Bir diğer Freundlich sabiti olan n değeri, adsorbentin İK boyar maddesinin birikim kapasitesi ve adsorplanmamış İK konsantrasyonu arasındaki doğrusal olmayan aşamayı gösteren heterojenliğin derecesi ile değişen ampirik bir parametredir. n 'nin 1'den küçük değerlerinde yüzey tabakası arasındaki kuvvetler birbirini çekerler. 1'den büyük değerlerinde ise bu kuvvetler birbirlerini iterler. Tüm izotermlden bulunan n değerleri 1'den daha yüksektir. n değerlerinin 1'den büyük olması çalışılan tüm sıcaklıkların İK boyar maddesinin adsorpsiyonu için prosesin etkinliğini göstermektedir.



Şekil 3.10. İK'nin Poli(DMAEMA-ko-AN)'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($m=0,1\text{ g/100 mL}$, $\text{pH}=7$, $\text{KH}=300\text{ rpm}$)

Tablo 3.5. İK'nin Poli(DMAEMA-ko-AN)'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Freundlich Modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

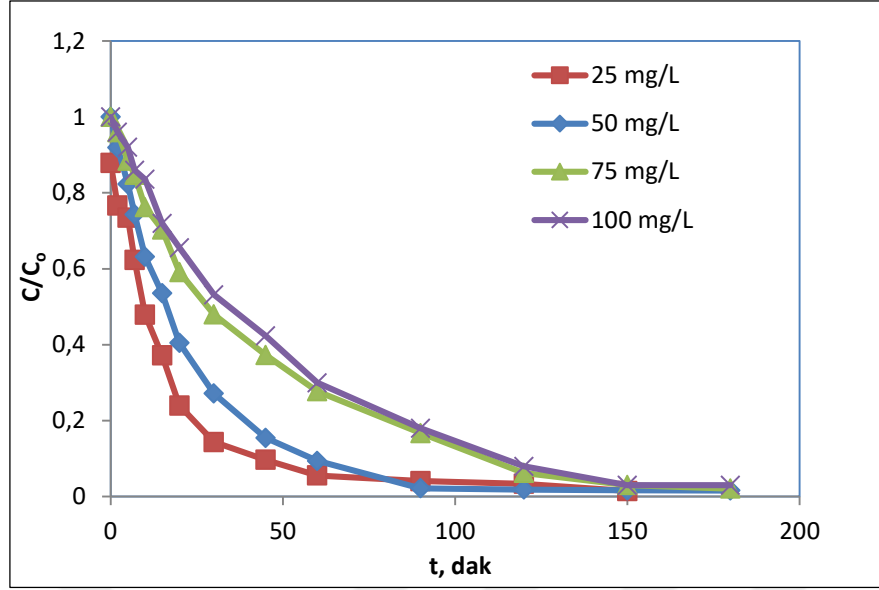
$T, ^\circ\text{C}$	$K_f (\text{mg/g})$	n	R^2
25	50,96	1,534	0,972
35	40,16	2,169	0,946
45	30,72	2,645	0,976

3.2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik aşama çalışması, adsorpsiyon araştırması için temel faktördür, çünkü bir kirleticinin sulu çözeltilerden giderilme hızını tahmin etmeyi ve adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını anlamak için değerli verileri sağlamaktadır. İK boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine daha iyi uyduğunu belirlemek üzere, deneysel verilere dış taraf kütle aktarımı, iç taraf difüzyonu, birinci ve ikinci mertebe sözde kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

3.2.6.1. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

İK boyar maddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç İK konsantrasyonlarındaki dış taraf kütle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 7'de, 25 °C sabit sıcaklıkta ve 25-100 mg/L başlangıç İK konsantrasyonlarında C/C_0 'a karşı t eğrileri çizilmiş (Şekil 3.11) ve bu eğrilere $t=0$ anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan k_L değerleri (25, 35 ve 45°C sabit sıcaklıklar için) Tablo 3.6'da sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile dış taraf kütle aktarım katsayısı azalırken, aynı şekilde başlangıç İK konsantrasyonunun yükselmesi ile dış taraf kütle aktarım katsayısı azalmaktadır. Bu, İK moleküllerinin kinetik enerjilerinin düşmesi ve moleküllerin hareket kabiliyetinin azalmasıyla birlikte sıcaklık artışı ile İK boyar maddesinin dış taraf kütle aktarım hızının azalmasının sonucu olabilir. Bu etki sadece adsorpsiyon süresinin başlangıç periyodunda önemli olmasına rağmen, dış taraf kütle aktarımının ihmal edilemeyeceği de açıktır.



Şekil 3.11. 25°C’de Poli(DMAEMA-ko-AN)’a İK adsorpsiyonunda farklı başlangıç İK derişimlerinde elde edilen C/C_0 ’a karşı t eğrileri (pH=7, $m=0,1$ g/100 mL, KH=300rpm)

Tablo 3.6. Poli(DMAEMA-ko-AN)’a İK adsorpsiyonunda farklı başlangıç İK derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

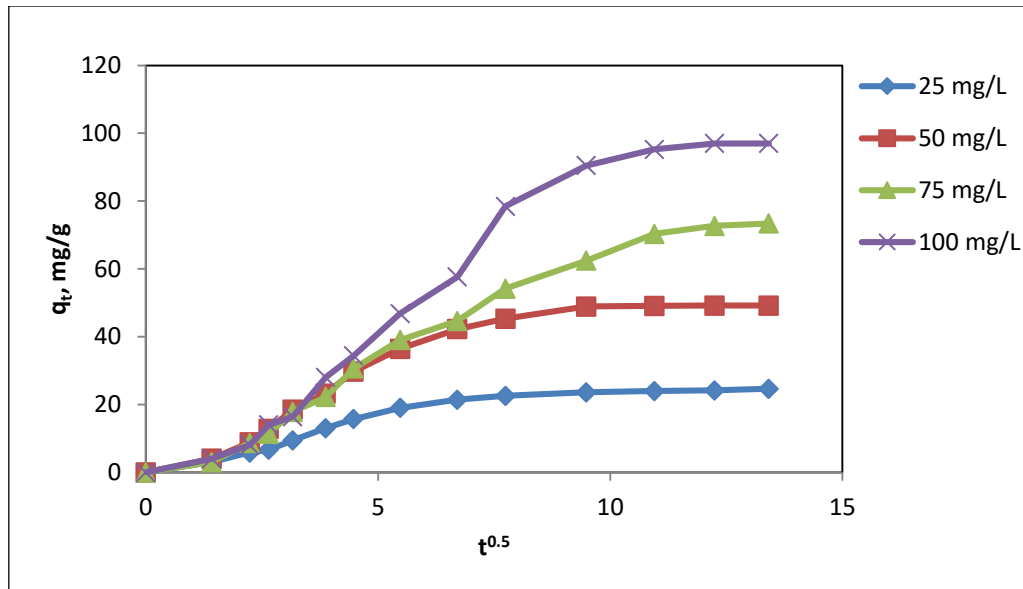
C_0 (mg/L)	$T, ^\circ\text{C}$		
	25	35	45
	k_L (cm/dk)	k_L (cm/dk)	k_L (cm/dk)
25	0,136	0,126	0,122
50	0,116	0,108	0,105
75	0,080	0,072	0,064
100	0,072	0,059	0,051

3.2.6.2. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

İK boyar maddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç İK konsantrasyonlarında ve sıcaklıklardaki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 7’de, 25 °C sabit sıcaklıkta ve 25-100 mg/L başlangıç İK konsantrasyonlarında q_t ’ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri çizilmiş (Şekil 3.12) ve q ’nun $t^{0.5}$ ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan K değerleri (25, 35 ve 45 °C için) Tablo 3.7’de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi başlangıç İK konsantrasyonu arttıkça iç difüzyon hız sabiti artarken, sıcaklık artışıyla azalmaktadır.

Bu model, karmaşık etkileşim mekanizmaları için yaygın olarak kullanılır ve adsorpsiyon prosesinde proses kontrol adımının belirlenmesine izin verir. Gerçekte, hız sınırlayıcı adımın tanımlanması önemli bir husustur. Bu modele göre, adsorpsiyon prosesinde iç partikül difüzyonu söz konusu ise q_t 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrisi doğrusal olmalıdır. Bu nedenle, eğer parçacık içi difüzyon tek hız kontrol etme adımı ise, eğri orijinden geçmelidir. Bununla birlikte, eğer veriler çoklu doğrusal çizimler sergiliyorsa, o zaman iki veya daha fazla aşama adsorpsiyon sürecini etkiler. İlk adım, parçacığın dışını çevreleyen sıvı dış sınır tabaka filmi boyunca kütle aktarımı ile ilgilidir (film veya dış difüzyon olarak bilinir). İkinci aşama, adsorbent moleküllerin, sıvı dolu gözenekler boyunca bir gözenek difüzyon prosesi yoluyla adsorpsiyon bölgesine difüzyonuna bağlıdır (aynı zamanda kademeli adsorpsiyon aşaması olarak bilinir). Üçüncü aşama ayrıca, yukarıda bahsedilen gözenek difüzyon fenomeni ile birlikte, çözünmüş maddenin daha büyük gözeneklerden mikro gözeneklere yavaşça ilerlediği ve yavaş bir adsorpsiyon hızına (aynı zamanda son denge adımı olarak da bilinir) neden olduğu bir yüzey difüzyon mekanizması ile ilişkilidir (Arenas ve ark., 2017).

Her bir konsantrasyon (25-100 mg/L) ve sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) ikinci kısmın doğrusal eğrileri orijinden geçmemiştir. Bu sınır tabakası kontrolünün bazı aşamalarının olduğunu göstergesidir ve bundan başka partikül içi difüzyonun sadece hızı kontrol eden basamak olmadığını göstermektedir.



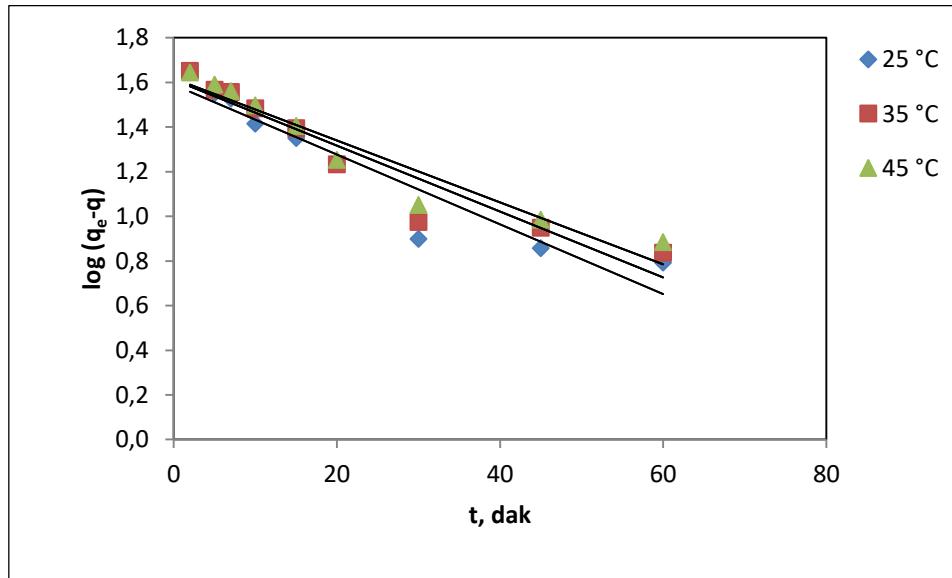
Şekil 3.12. 25 °C'de Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda farklı başlangıç İK derişimlerinde elde edilen q_t 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri (pH=7, $m=0,1$ g/100 mL, KH=300rpm)

Tablo 3.7. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda farklı başlangıç İK derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

C_0 (mg/L)	$T, ^\circ\text{C}$		
	25	35	45
	K (mg/g.dk ^{0.5})	K (mg/g.dk ^{0.5})	K (mg/g.dk ^{0.5})
25	4,975	4,675	4,370
50	8,321	7,088	6,767
75	9,618	8,800	8,551
100	12,050	10,240	9,722

3.2.6.3. Sözde Birinci Mertebe Adsorpsiyon Kinetiği

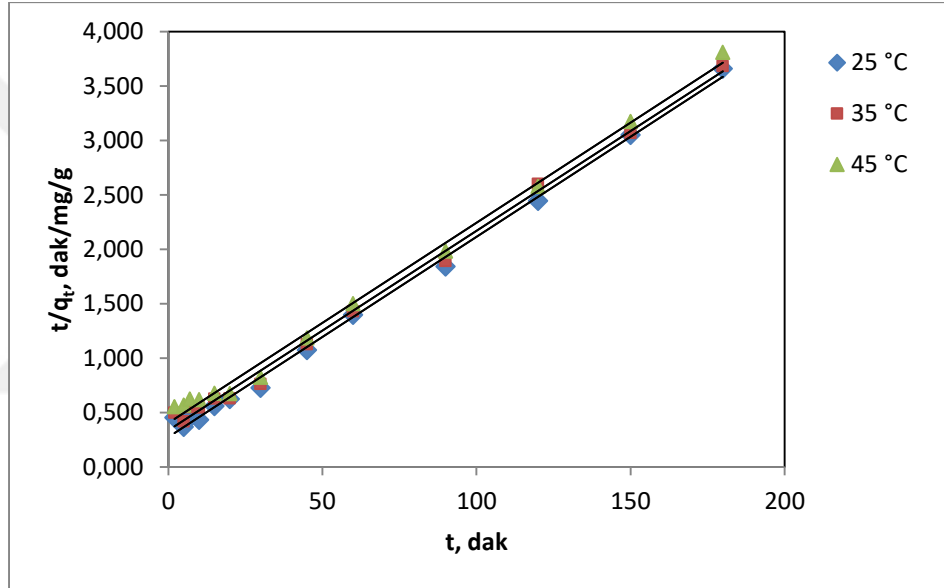
İK boyar maddesinin adsorpsiyonunun birinci mertebe kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere $\log(q_{\text{den}}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularından birinci mertebe hız sabitleri k_1 ve q_{den} değerleri farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 50 mg/L başlangıç İK konsantrasyonunda 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 3.13'te, çalışılan tüm konsantrasyon ve sıcaklıklarda bulunan k_1 , q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 3.8'de ikinci mertebe kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Tablodan k_1 değerlerinin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir.



Şekil 3.13. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci mertebe kinetik model grafikleri (pH=7, $m=0,1$ g/100 mL, $C_0= 50$ mg/L, KH=300 rpm)

3.2.6.4. Sözde İkinci Mertebe Adsorpsiyon Kinetiği

İK boyar maddesinin adsorpsiyonunun ikinci mertebe kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t/q_t 'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci mertebe hız sabitleri k_2 ve q_{den} değerleri farklı başlangıç İK konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 3.14'de, çalışılan bütün konsantrasyon ve sıcaklıklarda bulunan k_2 , q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 3.8'de birinci mertebe kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Tablodan birinci kinetik modele benzer olarak k_2 değerlerinin artan sıcaklıkla azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 3.14. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen ikinci mertebe kinetik model grafikleri (pH=7, $m=0,1\text{g}/100\text{ mL}$, $C_0= 50\text{ mg/L}$, KH=300rpm)

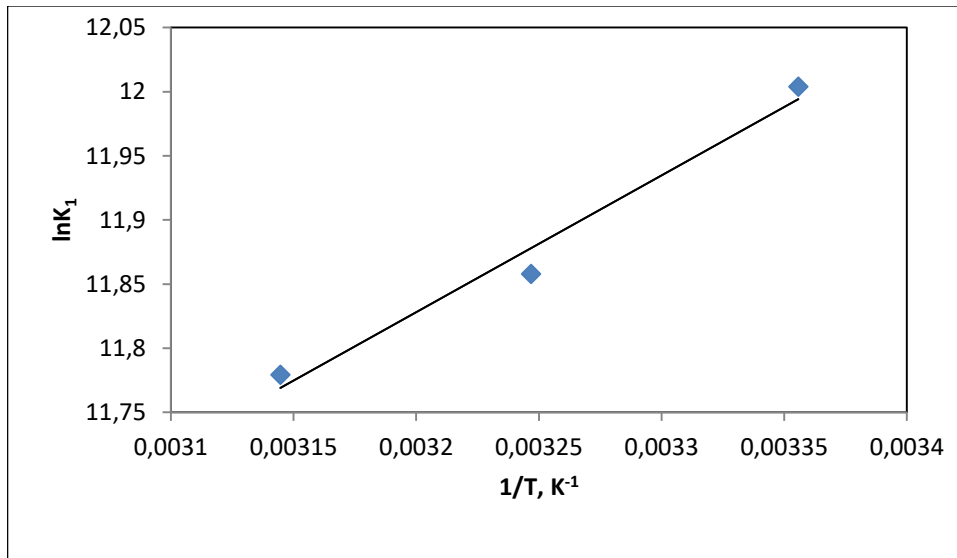
Tablo 3.8. Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci ve ikinci mertebe hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=7, $m=0,1\text{g}/100\text{ mL}$, $C_0= 50\text{ mg/L}$, KH=300rpm).

T (°C)	Birinci mertebe kinetik model				İkinci mertebe kinetik model		
	$q_{den,den}$ (mg/g)	k_1 (1/dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
25	49,20	0,03455	38,82	0,901	0,00132	52,63	0,994
35	48,88	0,03224	40,92	0,912	0,00119	50,12	0,993
45	47,65	0,02994	41,51	0,928	0,00109	47,62	0,992

Tablo 3.8’den görüldüğü gibi regrasyon katsayıları karşılaştırıldığında ikinci mertebe kinetik modelin adsorbent için daha yüksek regrasyon katsayı değerlerine (>%99) sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca birinci mertebe kinetik için deneysel q değerleri ($q_{den,den}$) ile hesaplanan q değerleri ($q_{den,hes}$) arasında önemli bir fark vardır. Bu durum birinci mertebe kinetiğinin deneysel verilere zayıf bir uyum sağladığını göstermektedir. Bu deneysel sonuçlar, ikinci mertebe adsorpsiyon mekanizmasının baskın olduğu ortaya koymuştur.

3.2.7. Adsorpsiyon Termodinamikleri

Poli(DMAEMA-ko-AN)’ ye İK’nin adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri Langmuir denge sabiti b değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen termodinamik parametreler Tablo 3.9’da sunulmuştur. Reaksiyon entalpi ve entropisinin hesaplanmasında Şekil 3.15’den faydalanılmıştır. Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° değerleri, kesme noktasından da ΔS° değerleri hesaplanmıştır. Negatif serbest enerji değerleri, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini ve negatif entalpi değeri İK’nin Poli(DMAEMA-ko-AN) üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Entropinin pozitif değeri, adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde rasgeleliği yansıtmaktadır.



Şekil 3.15. Poli(DMAEMA-ko-AN)’a İK adsorpsiyonunda $\ln K$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=7, $m=1$ g/100 mL, KH=300 rpm)

Tablo 3.9. Farklı sıcaklıklarda Poli(DMAEMA-ko-AN)'a İK adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik sabitler

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^\circ, \text{kJ/mol}$	$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol}$	$\Delta S^\circ, \text{kJ/molK}$
25		-29,74	
35	-8,87	-30,36	0,07
45		-31,14	

3.3 Merkezi Kompozit Tasarım

Merkezi kompozit tasarım, sabit pH (7) ve sıcaklıkta (25 °C), poli(DMAEMA-ko-AN) ile İK giderimi üzerine adsorbent dozajı, İK konsantrasyonu ve temas süresinin etkileşimini belirlemek için kullanılmıştır.

3.3.1. Varyans analizi (ANOVA)

Poli(DMAEMA-ko-AN) kullanılarak İK giderimini etkileyen önemli üç faktörün etkisi (poli (DMAEMA-ko-AN) veya adsorbent dozajı (A), İK konsantrasyonu (B) ve temas süresi (C)) 20 deneysel setten oluşan merkezi kompozit tasarım ile incelenmiştir. Proses değişkenlerinin deneysel tasarımı için merkezi kompozit tasarım matrisi ve İK'nin giderilme veriminin deneysel olarak elde edilen ve merkezi kompozit tasarım programı ile tahmin edilen değerleri Tablo 3.10'da verilmiştir.

İK'nin giderimi için ampirik ilişki ($\%Y_{İK}$), aşağıda verilen denkleme dayalı ikinci dereceden bir polinom modeli ile açıklanmıştır:

$$Y_{İK} (\%) = +97.05 + 10.21A - 5.81B + 9.83C + 3.85AB - 5.84AC + 5.45 BC - 6.66A^2 - 0.65B^2 - 4.55C^2 \quad (3.1)$$

Tablo 3.10.Merkezi kompozit tasarıma göre deneysel faktörler ve İK giderim sonuçları

Sıra No	Faktörler			% Renk Giderimi		
	A	B	C	Deneysel değer	Tahmin edilen değer	Kalan
1	0,17	84,80	48,45	84,41	84,00	0,41
2	0,12	100,00	97,50	86,26	85,43	0,83
3	0,20	62,50	97,50	98,32	95,37	2,95
4	0,12	25,00	97,50	99,28	100,69	-1,41
5	0,12	62,50	97,50	97,06	97,05	0,014
6	0,12	62,50	97,50	97,81	97,05	0,76
7	0,04	62,50	97,50	53,20	61,02	-7,82
8	0,07	84,80	146,55	90,49	86,42	4,07
9	0,12	62,50	97,50	97,06	97,05	0,014
10	0,12	62,50	97,50	97,06	97,05	0,014
11	0,17	40,20	48,45	98,18	80,92	1,15
12	0,12	62,50	97,50	97,06	97,05	0,014
13	0,12	62,50	15,00	64,18	67,64	-3,46
14	0,07	40,20	48,45	82,08	74,40	7,68
15	0,17	40,20	146,55	98,18	95,89	2,29
16	0,12	62,50	180,00	99,28	104,98	-5,70
17	0,07	84,80	48,45	45,33	44,18	1,15
18	0,07	40,20	146,55	97,88	94,85	3,03
19	0,12	62,50	97,50	97,06	97,05	0,014
20	0,17	84,80	146,55	98,63	102,86	-4,23

Denklem (3.1), proses değişkenleri (A, B, C) ve İK giderilme verimi ($Y_{İK}$) arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. Bu faktörler İK'nin çıkarılmasını öngörmek ve analiz etmek için kullanılabilir. Denklemdeki her bir negatif bir işaret, değişkenlerin antagonistik etkisini gösterirken, pozitif bir işaret, değişkenlerin sinerjik etkisini göstermektedir (Amari ve ark., 2008). Regresyon katsayıları ve modelin istatistiksel önemi ve seçilen modelin yeterliliği varyans analizi (ANOVA) kullanılarak değerlendirilmiştir. Tablo 3.11, A, B, C, AB, AC ve BC için Prob>F değerlerinin 0,05'ten düşük olduğunu ve bunun istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu durumda, tüm model terimleri poli (DMAEMA-ko-AN) dozajı, İK konsantrasyonu ve temas süresi) İK giderme verimi üzerinde önemli etkilere sahiptir. ANOVA'ya göre, 22,96 olan modelin F değeri, çok düşük olasılık değerine ($P < 0,0001$) sahip olması modelin yüksek önemini göstermektedir. Korelasyon katsayısının (R^2) değeri 0,9538'dir, bu toplam varyasyonların %95,38'inin model tarafından açıklanabileceğini gösterir. Ayarlanmış R^2 değeri 0,9123 olarak bulunmuştur. Bu, modelin İK adsorpsiyonu için deneysel ve öngörülen giderim verimliliği arasında iyi bir uyumu

kanıtlayan önemli bir faktördür. Sinyal-gürültü oranını ölçen yeterli hassasiyet 4'ten büyük olmalıdır. Bu çalışma için sinyal-gürültü oranı 18,035 olarak elde edilmiştir. Bu, modelin yeterli bir sinyale sahip olduğunu gösterir. Böylece model güvenilirdir ve tasarım alanında gezinmek için kullanılabilir. Katsayı varyasyonunun (CV) düşük değeri, uygulanan deneysel değerlerin güvenilirliğini göstermektedir.

Tablo 3.11. Varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Sum of squares	DF	Mean square	F- değeri	p-değeri Prob > F	
Model	4696,87	9	521,87	22,96	< 0,0001	önemli
A-adsorbent dozajı	1424,99	1	1424,99	62,70	< 0,0001	
B-İK konsantrasyonu	461,13	1	461,13	20,29	0,0011	
C-zaman	1318,94	1	1318,94	58,03	< 0,0001	
AB	118,73	1	118,73	5,22	0,0453	
AC	273,08	1	273,08	12,02	0,0061	
BC	237,40	1	237,40	10,45	0,0090	
A ²	640,15	1	640,15	28,17	0,0003	
B ²	6,11	1	6,11	0,27	0,6155	
C ²	298,89	1	298,89	13,15	0,0046	
Kalan	227,28	10	22,73			
Saf Hata	0,47	5	0,094			
Cor Total	4924,14	19				
R ²			0,9538			
R ² -Ayarlanmış			0,9123			
R ² -Tahmini			0,6414			
Yeterli hassasiyet			18,035			
CV%			5,36			

3.3.2. İK Adsorpsiyonu İçin Tepki Yüzey Grafikleri

Bağımsız değişkenlerin poli(DMAEMA-ko-AN) ile İK'nin giderimi üzerindeki etkileşim etkileri Şekil 3.16 a-c'de üç boyutlu (3D) yanıt yüzey grafikleri ve iki boyutlu (2D) kontür grafikleri halinde gösterilmiştir.

Design-Expert® Software

giderim verimi, %

Design Points

99.277

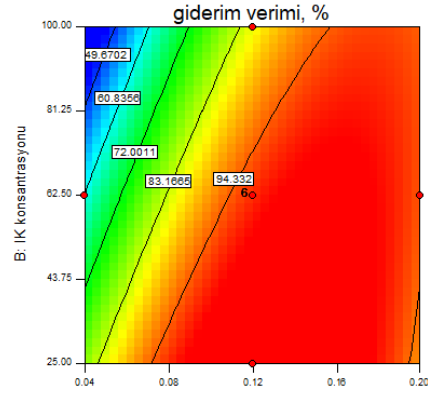
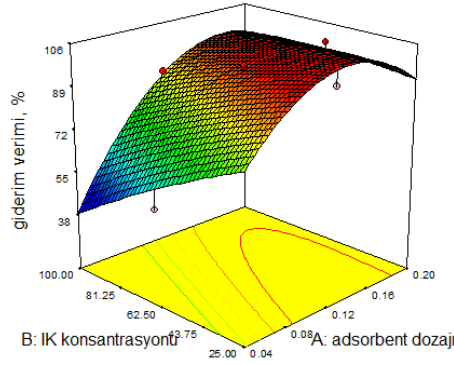
45.3307

X1 = A: adsorbent dozajı

X2 = B: İK konsantrasyonu

Actual Factor

C: temas süresi = 97.50



A: adsorbent dozajı

Design-Expert® Software

giderim verimi, %

Design Points

99.277

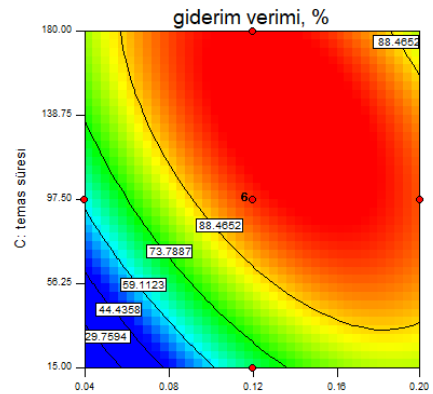
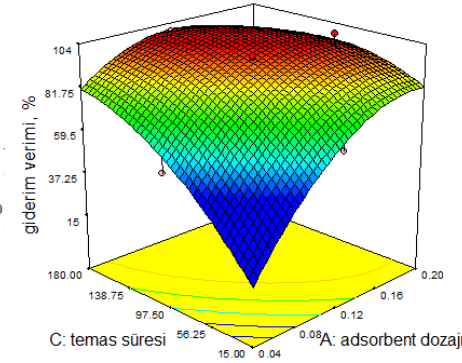
45.3307

X1 = A: adsorbent dozajı,

X2 = C: temas süresi

Actual Factor

B: İK konsantrasyonu = 62.50



A: adsorbent dozajı

Design-Expert® Software

giderim verimi, %

Design Points

99.277

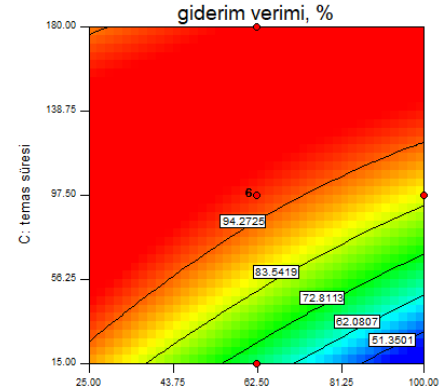
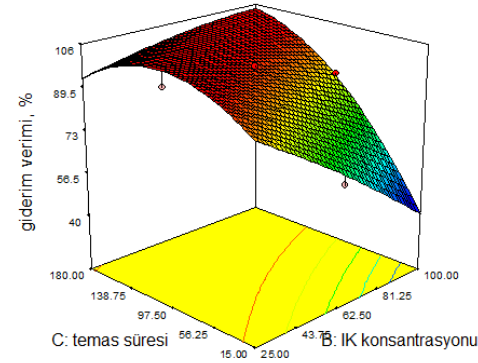
45.3307

X1 = B: İK konsantrasyonu

X2 = C: temas süresi

Actual Factor

A: adsorbent dozajı, = 0.12



B: İK konsantrasyonu

Şekil 3.16. İK'nin giderilme verimi üzerine bağımsız değişkenlerin etkisi.

Şekil 3.16 a, zaman merkez seviyesinde sabit tutulduğunda, hem poli(DMAEMA-ko-AN) dozajı hem de İK konsantrasyonuna adsorpsiyonun bağımlılığını gösterir. Adsorpsiyon giderme verimi, her iki parametreden çok etkilendiği şekilden görülmektedir. Başlangıç boyası konsantrasyonu, katı ve sıvı faz arasında boyanın kütle aktarım direncinin üstesinden

gelmek için önemli bir itici güç sağlarken, adsorbent miktarı sucul ortamdan boyayı gidermek için adsorbentin kapasitesini tespit etmektedir (Pavlovic et al., 2014). Giderim yüzdesi yüzey alanının artmasına bağlı olarak uygulanan dozajdaki artış ile artar ve daha sonra azalır. Giderim verimindeki azalma, yüksek adsorbent miktarının bir sonucu olarak adsorbent alanların üst üste binmesine bağlı olabilir. Bu parçacık agregasyonu, difüzyonel yayılma yolunda artışa ve toplam adsorbent yüzey alanında bir düşüşe neden olacaktır (Oladoja ve ark., 2009).

Şekil 3.16 b, İK konsantrasyonu merkez seviyesinde sabit tutulduğu zaman, poli(DMAEMA-ko-AN) dozunun ve temas süresinin bir fonksiyonu olarak yanıtın davranışını göstermektedir. Çalkalama süresi polimer parçacıkları ve boya arasında daha iyi temas sağlar. Daha yüksek İK giderim değerleri, adsorban dozajının ve çalkalama süresinin aynı anda artması ile sağlanmıştır. Ancak, şekilden görülebileceği gibi, İK giderme verimini en üst düzeye çıkarmak için maksimum çalkalama süresi ve maksimum adsorban dozajı gerekmemektedir. Daha uzun çalkalama süresi değerlerinde adsorban dozajının artırılması, muhtemelen partikül agregasyonunun oluşmasına neden olur. Ayrıca, adsorbent dozajının ve çalkalama süresinin düşük olması ekonomik açıdan önemlidir (Pavlovic ve ark., 2014).

Şekil 3.16 c, poli (DMAEMA-ko-AN) dozajı merkez seviyesinde sabitlenmişken, İK konsantrasyonu ve temas süresi arasındaki etkileşimi göstermektedir. Sonuçlar, başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile giderim veriminin azaldığını göstermiştir. Bu davranış, düşük boya konsantrasyonunda, poli(DMAEMA-ko-AN) yüzeyinde çok sayıda boş alanın adsorpsiyon için mevcut olduğu, ancak boya konsantrasyonundaki artışla, bu alanların sayısının azalmasıyla açıklanabilir (Sharma ve ark., 2017).

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada poli(DMAEMA-ko-AN) kopolimeri adsorbent olarak kullanılarak kesikli karıştırılmalı kapta sulu çözeltilerden İK boyar maddesinin giderimi araştırılmıştır ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1- pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği deneyler 50 mg/L başlangıç İK konsantrasyonunda pH= 3-9 aralığında gerçekleştirilmiştir. En yüksek giderim verimi pH=7'de %98,40 olarak elde edilmiştir. Optimum pH'ın 7 olması arıtılmış atıksuyun alıcı ortama deşarj edilmesi açısından önemlidir.

2- Adsorbent dozajının İK adsorpsiyonu giderimi üzerine etkisinin incelendiği deneyler 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,25 g/100 mL adsorbent dozajı aralığında incelenmiştir. En yüksek İK giderim verimi 0,1 mg/100 mL adsorbent dozajında elde edilmiştir ve dengede adsorplanan madde miktarları sırasıyla 54,04 mg/g, 49,20 mg/g, 24,51 mg/g, 19,39 mg/g olmuştur.

3- Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda çalışılarak belirlenmiştir. Artan sıcaklık ile İK giderimi azalmıştır. 50 mg/L başlangıç İK konsantrasyonunda 25, 35 ve 45 °C için dengede adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 49,20, 48,88 ve 47,65 mg/g olmuştur. Giderim verimleri ise sırasıyla; % 98,40, 97,75 ve 95,30 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla gözlemlenen adsorpsiyon değerindeki azalış adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermiştir.

4- Başlangıç İK konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 25, 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. İK konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan İK yüzdesinin düştüğü, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan İK miktarının arttığı belirlenmiştir.

5- Adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda 25, 35 ve 45 °C'de adsorbent dozajı sabit (0,1 g/100 mL) tutulurken, başlangıç İK konsantrasyonu 25-100 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Freundlich izoterm sabitleri olan K_f ve n' nin büyüklüğü sulu çözeltilerden İK'nin poli(DMAEMA-ko-AN) kopolimeri ile kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini gösterir. Deneysel n değerinin 1'den büyük olması İK maddesinin adsorpsiyonla bağlandığını göstermektedir. Her iki modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile daha iyi bir uyum sağladığı görülmektedir.

6- Langmuir eşitliğinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla, 188,67 mg/g, 114,94 mg/g ve 84,03 olarak elde edilmiştir.

7- Kinetik çalışma adsorbentin tasarlanması ve değerlendirilmesi için potansiyel hız kontrol eden basamakları tanımlamak için gerçekleştirilmiştir. Dış taraf kütle aktarımı, iç difüzyon, sözde birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller adsorpsiyon prosesinin dinamiklerini test etmek için kullanılmıştır. Çalışma için yapılan deneyler ile (25, 50, 75 ve 100 mg/L başlangıç İK konsantrasyonlarında ve 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkta) bu modellerin katsayıları hesaplanmıştır.

Dış taraf kütle aktarımı eğrileri, tüm durumlarda iç difüzyonun adsorpsiyon kinetiklerini kontrole başlamadan önce, İK konsantrasyonunun başlangıç birikimi boyunca çok hızlı düştüğünü göstermiştir. Sonuçlar başlangıç İK konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması ile dış taraf kütle aktarım katsayılarının azaldığını göstermiştir.

İç difüzyon eğrilerinin tümü birkaç basamakta gerçekleşen çoklu doğrusallığa sahip olmuştur. Eğrilerin doğrusal kısımlarından bulunan K değerleri artan başlangıç İK konsantrasyonları ile artarken sıcaklık ile azalmıştır.

Sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe kinetikleri için korelasyon katsayıları yüksek olmakla beraber ikinci derece kinetik model için korelasyon katsayıları daha yüksek olmuştur. Bununla birlikte hesaplanan q_{den} değerleri ile deneysel q_{den} değerleri ikinci derece kinetik model ile daha iyi uyum sağlamıştır. Bu adsorpsiyon prosesinin hız belirleme basamaklarından biri olarak dış taraf kütle transferi ve iç difüzyon ile birlikte sözde ikinci derece kinetiği ile tanımlanabileceğini göstermiştir.

8- Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. ΔG° 'nin negatif değerleri prosesin uygunluğunu ve adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelen doğasını göstermektedir. ΔH° 'ın negatif değeri adsorpsiyonun endotermik doğasını desteklemektedir. ΔS° 'nin pozitif değeri adsorpsiyon boyunca katı-çözelti ara fazında artan rastgeleliği göstermektedir.

Yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre; tekstil endüstrisinde kullanılan ve çevresel açıdan önemli risk faktörü İK boyar maddesinin, poli(DMAEMA-ko-AN) kopolimeri ile 25 °C'de, pH 7'de, 25 mg/L başlangıç İK konsantrasyonundaki bir çözeltiden % 98,50'lik bir giderim verimi ile oldukça iyi adsorbe ettiği, aynı zamanda literatürde bulunan diğer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldığında bu amaç için etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltideki renk değişimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltideki renk değişimi

Atıksu arıtma işlemlerinde adsorpsiyon prosesleri kullanıldığında, adsorpsiyon dengesine ulaşma zamanını bilmek çok önemli bir parametredir. Temas süreleri dengeye ulaşmak için yeterli değilse, çözünenin sadece kısmi olarak giderilmesi sağlanır. Ayrıca, adsorban tarafından boyaların hızlı adsorpsiyonu pratik kullanım için önemlidir. poli(DMAEMA-co-AN) ile adsorpsiyon işleminin hızlı olduğu ve işlemin ilk 30 dakikasında (50 mg/L başlangıç İK konsantrasyonu için) en fazla boya miktarının adsorbe edildiği gözlenmiştir. Bu süreden sonra, adsorpsiyon oranı çok yavaşlamıştır ve yaklaşık 45 dakika içerisinde doygunluğa ulaşılmıştır. Poli(DMAEMA-ko-AN)'nin yüksek adsorpsiyon oranları ve kısa sürelerde dengenin gözlemlenmesi, İK adsorpsiyon prosesi için bu kopimerin kullanımında avantaj sağlayacaktır.

Çalışma sürecinde öneriler şu şekilde sıralanabilir:

- 1- Bu çalışmada kesikli düzende çalışan tepkime kapları kullanılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda sürekli sistem kullanılabilir.
- 2- Çalışmada kullanılan atıksu sentetik olarak kazırlanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda indigo karmin içeren bir tekstil atıksuyu temin edilerek gerçek atıksu ile çalışılabilir. Böylece tekstil atıksuyunda bulunan farklı kirleticilerin boyar madde giderimi üzerine etkileri belirlenebilir.
- 3- Bu çalışma için laboratuvarında sentezlenen poli(DMAEMA-co-AN) farklı boyar maddelerin veya diğer kirleticilerin giderimi için kullanılabilir.

5. KAYNAKLAR

Abak, H., 2008. Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyne adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetigi. *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 92s.

Ahmed, M.A., Brick, A.A., Mohamed, A.A., 2017. An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route. *Chemosphere*, 174:280-288.

Amari A., Gannouni, A., Chlendi, M., Bellagi, A., 2008. Optimization by response surface methodology (RSM) for toluene adsorption onto prepared acid activated clay, *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, 86:1093-1102.

Arenas, C. N., Vasco, A., Betancur, M., Martínez, J. D., 2017. Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA). *Process Safety and Environmental Protection*, 106: 224–238.

Aşçı, Y., 2017. Güçlü bir katyon değişim reçinesi kullanarak sentetik atıksudan Cr(III)'ün giderimi. *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Dergisi*, Iğdır, 7(1): 225-236.

Bektaş, N., 2009. Modifiye montmorillonitlerin hazırlanması ve adsorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 93s.

Berkan, P., 2010. Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Cr(III)'ün giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 104s.

Bezerra, M.A., Santelli R.E., Oliveiraa E.P., Villar L.S., Escaleiraa L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76:965-977.

Bozkan, H., 2012. Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 66s.

Carothers, W.H., 1931. Polymerization. *Chemical Reviews*, 8(3): 353-426.

Cestari, A.R., Vieira E.F.S., Tavares A.M.G., Bruns R.E., 2008. The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan—Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, 153: 566–574.

Choy, K.K.H., Porter, J.F., McKay, G. 2004. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon. *Chemical Engineering Journal*, 103: 133–145.

Cornel, J.A., 1990. How to apply response surface methodology, Second ed., *American Society for Quality Control*.

Çalışkan, M., 2018. Doğal diatomit (Çaldıran-Van) üzerine basic blue ve neutral red boyar maddelerinin adsorpsiyon ve denge çalışması. *Yüksek Lisans Tezi*, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu, 108s.

Dawood, S., Sen, T.K., Phan, C., 2014. Synthesis and characterisation of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption, *Water, Air, & Soil Pollution*, 225: 1818.

Ding, R., Wu, H., Thunga, M., Bowler, N., Kessler, M.R., 2016. Processing and characterization of low-cost electrospun carbon fibers from organosolv lignin/polyacrylonitrile blends. *Carbon*, 100: 126-136.

Duman, O., 2012. Doğal nano killer ile atıksulardan Zn^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 72s.

Eren, F., 2013. İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltiden ve atıksudan sülfat gideriminin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 110s.

Erol, I., Sahin B., 2015. Functional styrenic copolymer based on 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate: Reactivity ratios, biological activity thermal properties and semi-conducting properties. *Journal of Fluorine Chemistry*, 178:154–164.

Findon, A., McKay, G., Blair, H.S., 1993. Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan. *Journal of Environmental Science and Health*, 28: 173–185.

Flory, P.J., 1939. Intramolecular reaction between neighboring substituents of vinyl polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 61(6): 1518-1521.

Flory, P.J., 1953. Principles of polymer chemistry, *Cornell University Press*.

Gerçel, Ö., Seydioğlu, G., 2015. Kiraz çekirdeğinden granül aktif karbon üretimi. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Eskişehir, 16(2): 189-193.

Goswami, S., Ghosh, U.C., 2005. Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. *Water SA*, 31(4):597- 602.

Gupta, V.K. , Suhas I.A., 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90: 2313–2342.

Günhan, G., 2006. Bazı boyarmaddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 83s.

Gürdağ, G., Kurtuluş, B., 2010. Synthesis and characterization of novel poly (N-isopropylacrylamide-co-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate sulfate) hydrogels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(24): 12675–12684.

Halipçi, H.N., Korhan, H., Dıǵrak, M., Kertmen M., 2012. Saccharomyces cerevisiae biyokütlesi ile remazol turkuaz blue boyar maddesinin biyosorpsiyonu. *KSÜ Doğa Bil. Dergisi*, Kahramanmaraş, 15(3): 30-35.

Harrache, Z., Abbas, M., Aksil, T., Mohamed, M., 2019. Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. *Microchemical Journal*, 144:180–189.

Hashemian, S., Dehghanpor, A., Moghahed M., 2015. Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ nano spinels as potential sorbent for adsorption of brilliant green, *J. Ind. Eng. Chem.*, 24: 308–314.

Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G., 2002. Equilibrium isotherms studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper. Nickel and Lead Single Component Systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 141: 1-33.

Ho, Y.S. ve McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34:451-465.

Jianrong, Z., Yanru, Y., Huren, A., Yi, Q., 1994. A study of dyewaste treatment using anaerobic-aerobic process. *Proceedings Of The 7 th IAWQ Symp Anaerobic Dig.* , Güney Afrika, 366s.

Karaoğlu, M., H., 2007. Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi. *Doktora Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 268s.

Kaur, M., A. Srivastava, 1998. Synthesis of arsenic containing polymethylmethacrylate using p-acetyl benzylidene triphenyl arsonium ylide as photoinitiator. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 119(1):67-72.

Kayman, E., 2009. Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 95s.

Khamparia S., Jaspal D., 2017. Study of decolorisation of binary dye mixture by response surface Methodology. *Journal of Environmental Management*, 201:316-326.

Kocaer, F., O., Alkan, U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Bursa, 7(1): 47-55.

Koçak, G., 2011. Bacillus subtilis ile reaktif black 5 boyar maddesinin renk giderim kinetiğinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Adana, 80s.

Koyuncu, İ., 2001. Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi. *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 263s.

Lagergren, S.,1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Handlingar*, 24:1-39.

Lakshmi U. R., Srivastava V. C., Mall I. D., Lataye D.H., 2009. Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management*, 90:710-720.

Liu, M., Zhang, H., Zhang, X., Deng, Y., Liu W. ve Zhan, H., 2001. Removal and recovery of chromium (III) from aqueous solutions by spheroidal cellulose adsorbent. *Water Environment Research*, 73(3): 322-328.

Loraine, G.A., Glaze W.H., 1992. Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis. *47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 367-376.

Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nystrom, A., Pertensen, J., Bergman, R., 1998. Chemometr. *Intell. Lab. Syst.* 42- 3.

McKay, G., 1983. The adsorption of dyestuffs from aqueous solution using activated carbon: analytical solution for batch adsorption based on external mass transfer and pore diffusion. *Chemical Engineering Journal*, 27:187–196.

Metin, E., 2009. Kimyasal çöktürme çamurlarının organik madde adsorpsiyonunda kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,115s.

Mittal A., Mittal J., Kurup L., 2006. Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. *Journal of Hazardous Materials*,137:591–602.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53:655-665.

Odian, G., 2004. Principles of polymerization. John Wiley & Sons.

Oladoja, N.A., Aboluwoye, C.O., Akinkugbe, A.O., 2009. Evaluation of loofah as a sorbent in the decolorization of basic dye contaminated aqueous system, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 2786–2794.

Oliveira Britoa S.M., Andradeb H.M.C., Soaresa L.F., Azevedoa R.P., 2010. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 174:84-92.

Orbak, İ., 2009 Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi. *Doktora Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 252.

Öden, M.K., 2010. Sentetik tekstil atıksularında boyar maddelerin fenton proses ile arıtımı. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 78s.

Özcan, Y., 1978. Tekstil elyaf boyama tekniği. İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi, *Fatih Yayın Evi Matbaası*, İstanbul, 600s.

Özdoğan, R., Çelebi, M., 2018. Basic blue 41 ve basic red 46 boyar maddelerinin çözeltiden anyonik polimer membran ile giderilmesi. *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*, 6(1): 17-24.

Pavlovic , M.D., Buntic, A.V., Mihajlovski, K.R., Siler-Marinkovic S.S., Antonovic, D.G., Radovanovic, Z., Dimitrijevic-Brankovic, S.I., 2014. Rapid cationic dye adsorption on polyphenol-extracted coffee grounds-A response surface methodology approach. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45:1691-1699.

Pimentel, M.F., Neto, B.B., Nova 19 1996. *Quim.* 268.

Polat, D., 2010. Catalytic ozonation of industrial textile wastewaters in a three phase fluidized bed reactor. *Yüksek Lisans Tezi*, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 197s.

Ramesh N.T., Kirana D.K., Ashwini A., Manasa, T.R., 2017. Calcium hydroxide as low cost adsorbent for the effective removal of indigo carmine dye in water. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21:165–171.

Saatçi, Y., Hanay, Ö., 2013. İndigo boyar maddesi içeren atıksu renginin elektro-fenton prosesi ile giderimi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Elazığ, 29(2): 129-134.

Santo, D., Cordeiro, R.A., Sousa, A., Serra, A., Coelho. J. F. J., 2017. Faneca h. combination of pdmaema and p β ae results in a strong and synergistic transfection activity. *Biomacromolecules* 18(10): 3331-3342.

Sharma, J., Prerna Anand, S., Pruthi, V., Chaddha, A.S., Bhatia, J., Kaith, B.S., 2017. RSM-CCD optimized adsorbent for the sequestration of carcinogenic rhodamine-B: Kinetics and equilibrium studies, *Materials Chemistry and Physics* ,196:270-283.

Singh, T.S., Pant, K.K., 2003. Eq. kin. and thermo. studies for ads. of As(III) on act. alumina. *Seperation and Purification Technology*, 26:139-147.

Socha, K., 1991. Treatment of textile effluents. *Textile Month*, 12:52-56.

Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000. İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi. *Deü Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, İzmir, 2(3): 23-34.

Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra I.M., 2007. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chemical Engineering Journal*, 132: 267–278.

Srivastava, V.C., Swamy¹, M.M., Mall, I.D., Prasad, B., Mishra, I. M., 2009. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272:89–104.

Suteu, D., Coseri, S., 2015. Applications of polymeric materials as adsorbents for dyes removal from aqueous medium. *Polymer science, Romania*, 62-70.

Şimşeker, M., 2009. Tekstil endüstrisi indigo atıksularının elektrokoagülasyon ve diğer fiziksel-kimyasal yöntemler ile arıtımı. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 159s.

Teofilo, R.F., Nova 29 2006. M.M.C. Ferreira, *Quim.* 338.

URL-1, 2009. <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=29947>, 01.12.2018.

URL-2,2011.

<http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Chain%20versus%20Step%20Growth.html>. chain-growth versus step-growth polymerization. 22.04.2018.

Ustabas, E., 2016. İşlenmiş ve demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonun tekstil boyar maddesi metilen mavisini adsorplama özellikleri. *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 99s.

Uzunoglu, D., Özer, A., 2014. Levrek balığı (*dicentrarchus labrax*) pulu ve ticari hidroksiapatit ile acid blue 121 boyarmaddesinin adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

Vandervivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., 1998. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal Of Chemical Technology and Biotechnology*, 72: 289-302.

Vasishtha, R., A. Srivastava, 1989. Mechanistic and kinetic studies of the polymerization of styrene photoinitiated by p-acetyl benzylidene triphenylarsonium ylide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 47(3):379-383.

Vesna, V. P., Sanja I. Š., Aleksandra R. N., Sava J. V., 2013. Adsorption of azo dyes on polymer materials. *Researchgate*, 67: 881-900

Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption of carbon from Solutions J. Sanit. Engg. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89, 31–63.

Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G., 1998. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114: 38-41.

Yagub, M.T., Sen T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science, Australia*, 209: 172–184

Yağız, A., 2016. Kivi kabuğu (Ordu) kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.

Yakhdansaz, N., 2015. Spirulina platensis ile çeşitli boyaların renk giderimlerinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 79s.

Yahlı Kılıç, M., Kestioğlu, K., 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Bursa*, 13(1): 67-80.

Yalvaç, G. M., 2018. Karbonize mandalina kabuğu ve sıfır değerlikli nano demir içeren adsorbentlerin hazırlanması ve malahit yeşilinin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum 116s.

Yıldız, E., 2016. Fiziksel ve kimyasal temel işlemler laboratuvarı dersi, *Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler Laboratuvarı 1-2 Notları*, Kayser, 4s.

Yılmaz, N., 2007. Doğal kil minerali bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 96s.

Young, R.J., P.A. Lovell, 2011. Introduction to polymers, *CRC press*.

Yörükoğulları, E., 1997. Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları. *Anadolu Üniversitesi Yayınları*, Eskişehir, 58s.

ÖZGEÇMİŞ

04.09.1992’de Diyarbakır’da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Diyarbakır’da tamamladım. 2011 yılında lisans eğitimine Munzur Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde başlayıp 2015 yılında lisans eğitimini tamamladım. 2016 yılında Munzur Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladım ve halen devam etmekteyim.

