

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



MUNZUR
ÜNİVERSİTESİ
2008

SULU ÇÖZELTİLERDEN BRİLLANT YEŞİLİ GİDERİMİNİN
POLİ(AKRİLONİTRİL-KO-N-VİNİL PİROLİDON)/ZEOLİT KOMPOZİTİ
KULLANILARAK ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nevroz KAVAK

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Mehtap TANYOL
TUNCELİ – 2018

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN BRİLLANT YEŞİLİ GİDERİMİNİN
POLİ(AKRİLONİTRİL-KO-N-VİNİL PİROLİDON)/ZEOLİT KOMPOZİTİ
KULLANILARAK ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nevroz KAVAK
(10881046)

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Mehtap TANYOL

TUNCELİ – 2018

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ÇÖZELTİLERDEN BRİLLANT YEŞİLİ GİDERİMİNİN
POLİ(AKRİLONİTRİL-KO-N-VİNİL PİROLİDON)/ZEOLİT KOMPOZİTİ
KULLANILARAK ARAŞTIRILMASI**

Nevroz KAVAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 14/05/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza:.....

Dr. Öğr. Üyesi Mehtap
TANYOL
(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

İmza:.....

Doç. Dr. Gülşad USLU
ŞENEL
(Fırat Üniversitesi)

ÜYE

İmza:.....

Doç. Dr. Numan
YILDIRIM
(Munzur Üniversitesi)

ÜYE

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

Doç. Dr. Numan YILDIRIM
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

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

ÖZET

Bu tez çalışmasında katyonik bir boyar madde olan brillant yeşilinin (BY) kesikli sistemde adsorpsiyonu, yerinde polimerizasyon metodu ile seztezlenen poli(akrilonitril-ko-N-vinil pirolidon)/zeolit (poli(AN-ko-VP)/zeolit) kompoziti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon üzerine pH, başlangıç BY konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve sıcaklığın etkisi belirlenmiştir. En yüksek giderim verimi 25 mg/L başlangıç BY konsantrasyonu, 0,2 g/50 mL adsorbent miktarı, pH 4,5'te ve 40 °C sıcaklıkta %97,60 olarak belirlenmiştir. Kompozitin yapısal ve termal özellikleri FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi), TGA (Termogravimetrik Analiz) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ile belirlenmiştir ve karakterizasyon sonuçları, kompozitin homojen ve üç boyutlu bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bozunma sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı sırasıyla 410 °C ve 152 °C olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun izotermi, kinetiği ve termodinamiği çalışılmıştır ve sonuçlar denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Kinetik sonuçlar adsorpsiyon prosesinin hız belirleme basamaklarından biri olarak dış taraf kütle transferi ve iç difüzyon ile birlikte pseudo ikinci derece kinetiği ile tanımlanabileceğini göstermiştir. Termodinamik özelliklere göre, çalışılan sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesi kendiliğinden gerçekleşmekte ve endotermiktir.

Başlangıç BY konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve zamanın adsorpsiyon üzerine etkileşim etkilerini belirlemek için yanıt yüzey yönteminde yer alan merkezi kompozit tasarım kullanılmıştır. Modelin varyans analizinden (ANOVA), verilerin model uyumunun oldukça önemli olduğu bulunmuştur ($R^2=0,95$).

Sonuç olarak sentezlenen kopolimerin sulu çözeltilerden BY gideriminde etkili bir adsorbent olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Poli (akrilonitril-ko-N-vinil)pirolidon/zeolit Kompoziti, Brillant Yeşili, Yanıt Yüzey Yöntemi.

ABSTRACT

Investigation of Brilliant Green Removal by Using Poly(Acrylonitrile-co-N-Vinyl Pyrrolidone)/Zeolite Composite of Brilliant Green Removal from Aqueous Solutions

In this thesis study, adsorption in batch system of the cationic dye brilliant green (BG) is investigated by using the poly(acrylonitrile-co-N-vinyl pyrrolidone)/zeolite (poly(AN-co-VP)/zeolite) composite polymer that was synthesized by in situ free radical polymerization. The effect of the pH, the initial concentration of BG, the amount of adsorbent and the temperature were determined. The highest removal yield (97.60%) was achieved at the initial BG concentration of 25 mg/L, at the adsorbent amount of 0.2 g/50 mL, the pH of 4.5 and at temperature of 40 °C. The structural and thermal properties of composite were determined by FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), XRD (X-ray diffraction diffractometry), TGA (thermogravimetric analysis) and DSC (differential scanning calorimetry) and results of characterization showed that the composite has a homogeneous and three-dimensional structure. Decomposition temperature and glass transition temperature were found to be 410 °C and 152 °C, respectively. The isotherms, kinetics and thermodynamics of adsorption were studied and the results showed that the equilibrium data were better fitted to the Langmuir isotherm model. Kinetic results have shown that one of the speed determination steps of the adsorption process can be defined by pseudo second order kinetics with external mass transfer and internal diffusion. According to thermodynamic properties, the adsorption process was spontaneous and endothermic at the working temperatures.

The central composite design involved in the response surface methodology was used to determine the interaction effects onto adsorption of the initial BG concentration, the adsorbent amount, and on the time. From variance analysis (ANOVA), it was found that the model fit of the data is very important ($R^2 = 0.95$).

As result, it has been found that the synthesized copolymer is an effective adsorbent for the BG removal of aqueous solutions.

Key Words: Adsorption, Poly(acrylonitrile-co-N-vinylpyrrolidone)/zeolite Composite, Brilliant Green, Response Surface Methodology.

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Mehtap TANYOL’a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmamda yardımlarını gördüğüm Dr. Öğr. Üyesi Gülben TORĞUT’a teşekkürü borç bilirim.

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

Nevroz KAVAK
TUNCELİ – 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜRLER.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLOLAR LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR.....	IX
SEMBOLLER LİSTESİ	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyar Maddeler	2
1.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	4
1.1.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Bazı Boyar Maddeler.....	4
1.1.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Bazı Boyar Maddeler.....	5
1.2. Boyar Maddelerin Çevresel Etkileri	7
1.3. Boya Giderimi için Arıtım Metodları	8
1.3.1. Kimyasal Arıtım Yöntemleri	8
1.3.1.1. Kimyasal Oksidasyon	9
1.3.1.2. Kimyasal Floklaşma ve Çöktürme Yöntemi	9
1.3.2. Biyolojik Arıtım Yöntemleri	10
1.3.2.1. Anaerobik ve Aerobik Arıtım.....	10
1.3.3. Fiziksel Arıtım Yöntemleri.....	11
1.3.3.1. Membran Prosesler	11
1.3.3.2. Koagülasyon/Flokülasyon	12
1.3.3.3. İyon Değişimi	12
1.3.3.4. Adsorpsiyon.....	13
1.4. Adsorpsiyon Mekanizması	14
1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon	15
1.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon	15
1.4.3. İyonik Adsorpsiyon	15
1.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	16
1.5.1. Ortamın pH Değeri	16
1.5.2. Ortam Sıcaklığı.....	16
1.5.3. Adsorbent Miktarı	17
1.5.4. Adsorbentin Yüzey Alanı	17
1.5.5. Adsorbent Konsantrasyonu.....	18
1.5.6. Adsorbent Molekül Büyüklüğü	18
1.6. Adsorpsiyon İzotermi	18
1.6.1. Langmuir İzotermi.....	19
1.6.2. Freundlich İzotermi	20
1.7. Adsorpsiyon Kinetiği Modellemesi.....	21
1.7.1. Dış Difüzyon Kinetiği	21
1.7.2. İç Difüzyon Kinetiği.....	23
1.8. Adsorpsiyon Kinetiği Sabitlerinin Hesaplanması.....	23
1.8.1. Pseudo (Yalancı) Birinci Mertebe Kinetiği	23

1.8.2. Pseudo (Yalancı) İkinci Mertebe Kinetiği	24
1.9. Adsorpsiyon Termodinamiği	25
1.10. Yanıt Yüzey Yöntemi	25
1.11. Yerinde Polimerizasyon Yöntemi	27
1.12. Literatürde BY ile İlgili Yapılmış Adsorpsiyon Çalışmaları.....	27
2. MATERYAL VE METOD	32
2.1. Polimer ve Boyar Madde	32
2.2. Adsorbent Maddenin Sentezi.....	33
2.3. BY Çözeltilerinin Hazırlanması ve Analizi	34
2.4. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	34
2.5. Adsorbentın Karakterizasyonu	36
2.6. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Deneysel Dizayn	36
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
3.1. Adsorbent Madde (poli(AN-ko-VP)/zeolit kompoziti) Karakterizasyonu	38
3.2. Ortam Parametrelerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	42
3.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	42
3.2.2. Adsorbent Madde Miktarının Etkisi	43
3.2.3. Başlangıç BY Konsantrasyonunun Etkisi	45
3.2.4. Sıcaklığın Etkisi	45
3.3. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermalarının Bulunması	47
3.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellemesi ve Kinetik Sabitlerinin Bulunması	49
3.4.1. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması	50
3.4.2. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması	51
3.4.3. Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği	52
3.4.4. İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği	53
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	54
3.6. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Parametreler Arasındaki Etkileşim Etkilerinin Belirlenmesi.....	55
3.6.1. İkinci Dereceden Yanıt Yüzey Modeli için Anova	55
3.6.2. BY Adsorpsiyonu için Tepki Yüzey ve Kontur Eğrileri	58
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
5. KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ	72

SEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	BY boyar maddesinin (a) ve kopolimerinin (b) kimyasal yapısı	32
Şekil 2.2.	P(VP-ko-AN)/Zeolit kompoziti	33
Şekil 2.3.	Adsorbent için dalga boyu taraması	34
Şekil 3.1.	Poli(AN-co-VP)/zeolit kompozitin IR spektrumu, (a: adsorpsiyondan önce b: adsorpsiyondan sonra)	39
Şekil 3.2.	Poli(AN-co-VP)/zeolit kompozitin SEM resimleri, (a: adsorpsiyondan önce b: adsorpsiyondan sonra)	39
Şekil 3.3.	Poli(AN-co-VP)/zeolit kompozitin XRD analizi	40
Şekil 3.4.	Poli(AN-ko-VP)/zeolit kompozitin a) TGA b) DSC eğrileri	41
Şekil 3.5.	Adsorpsiyon sürecinin şematik gösterimi ve kompozit ile BY arasındaki etkileşimler.....	42
Şekil 3.6.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi ($X_0=0,2$ g/50 mL, $C_0=50$ mg/L, $T=30$ °C, $KH=300$ rpm).....	43
Şekil 3.7.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH=4,5, $C_0=50$ mg/L, $T=30$ °C, $KH=300$ rpm).....	44
Şekil 3.8.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda başlangıç BY konsantrasyonunun etkisi ($X_0=0,2$ mg/50 mL, pH=4,5, $T=30$ °C, $KH=300$ rpm)	45
Şekil 3.9.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($X_0=0,2$ mg/50 mL, pH=4,5, $C_0=50$ mg/L, $KH=300$ rpm)	47
Şekil 3.10.	BY'nin Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozit adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_0=0,2$ g/50 mL, pH=4,5, $KH=300$ rpm)	48
Şekil 3.11.	BY'nin Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_0=0,2$ g/50 mL, pH=4,5, $KH=300$ rpm)	49
Şekil 3.12.	30 °C'de Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç BY konsantrasyonlarında elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri (pH=4,5, $X_0=0,2$ g/50 mL, $KH=300$ rpm)	50
Şekil 3.13.	30 °C'de Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç BY konsantrasyonlarında elde edilen q' 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri (pH=4,5, $X_0=4$ g/50 mL, $KH=300$ rpm)	52
Şekil 3.14.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=3, $X_0=0,2$ g/50 mL, $C_0=50$ mg/L, $KH=300$ rpm)	53
Şekil 3.15.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=3, $X_0=4$ g/50 mL, $C_0=50$ mg/L, $KH=300$ rpm)	54
Şekil 3.16.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda $\ln K$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=4,50, $X_0=4$ g/50 mL, $KH=300$ rpm)	55
Şekil 3.17.	BY gideriminde elde edilen üç boyutlu yanıt yüzey eğrileri (3D) ve kontur grafikleri.....	59
Şekil 4.1.	Adsorbe edilen BY boyar maddesinin ilk konsantrasyonu ile son konsantrasyonu arasındaki giderim verimi	62

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2. 1.	Zeolitin kimyasal kompozizasyonu (% k��te/k��te).....	33
Tablo 2.2.	BY giderimi için deneysel fakt��rler ve seviyeleri.....	37
Tablo 3.1.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında dengede adsorplanan BY miktarları ve % giderim değerleri ($X_0=0,2$ mg/50 mL, $C_0=50$ mg/L, $T=30$ �C, $KH=300$ rpm)	43
Tablo 3.2.	Polimere BY adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında dengede adsorplanan BY miktarları ve % giderim değerleri pH=4,5, $C_0=50$ mg/L, $T=30$ �C, $KH=300$ rpm)	44
Tablo 3.3.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan BY miktarları ve % giderim değerleri ($X_0=0,2$ g/50 mL, pH=4,5, $KH=300$ rpm)	46
Tablo 3.4.	BY'nin Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri	48
Tablo 3.5.	BY'nin Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Freundlich Modeline göre elde edilenadsorpsiyon sabitleri	49
Tablo 3.6.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç BY konsantrasyonlarında elde edilen dış taraf k��te aktarım katsayıları	51
Tablo 3.7.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç BY konsantrasyonlarında elde edilen i� difüzyon hız sabiti değerleri.....	52
Tablo 3.8.	Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=4,5, $X_0=4$ g/50 mL, $C_0= 50$ mg/L, $KH=300$ rpm)	54
Tablo 3.9.	Farklı sıcaklıklarda Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik sabitler	55
Tablo 3.10.	Merkezi kopmozit tasarıma göre deneysel fakt��rler ve BY giderim sonuçları	56
Tablo 3.11.	Varyans analizi (ANOVA).....	57

KISALTMALAR

ANOVA	: Varyans analizi
BY	: Brillant yeşili
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
KH	: Karıştırma hızı
Poli(AN-ko-VP)/zeolit	: Poli(akrilonitril-ko-N-vinil pirolidon)/zeolit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-ışını Kırınım Difraktometresi
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi

SEMBOLLER LİSTESİ

$\pm\alpha$	: Eksenel nokta
A	: Birinci faktör, adsorbent miktarı (0,2 g/50 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	: Başlangıç BY konsantrasyonu (mg/L)
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 ($\text{mg/g.dak}^{0.5}$)
k_1	: pseudo birinci derece kinetiği hız sabiti (1/saat)
K_1	: Termodinamik denge sabiti
k_2	: pseudo ikinci derece kinetiği hız sabiti (g/mg/min)
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabiti
k_L	: Sıvı-film kütle aktarım katsayısı (cm/dak),
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_{max}	: 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 değerleridir.
X_o	: Çözeltideki adsorbent konsantrasyonu (g/50 mL)
β_o	: 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

Günümüzde çeşitli endüstriyel (kauçuk, tekstil, kozmetik, plastik, deri, gıda, kağıt yapımı v.b) üretim sınıflarında kullanılan boyar maddeler gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Değişkenlik gösteren bu boyar maddeler endüstriyel atıksularda da görülmektedir. Boyar maddeler genellikle kararlı, hafif ve oksitleyici maddelerdir. Bu nedenden dolayı biyolojik olarak kolay parçalanamazlar (Kono, 2015). Boyar maddelerin bir su kütlesi içerisindeki varlığının yönetilmesi önemlidir. Çünkü yapıları nedeniyle alıcı su kütlesine renk katan bu boyar maddeler, alıcısı olduğu ortamın estetikliğini bozup, kalitesini düşürebilmektedir. Mevcut kullanılması mümkün olan bazı su kaynaklarının bu boyar maddelerin karışması ile birlikte kalitesi yok olup, kullanılmaz hale gelmektedir (Kant, 2012).

Bir sucul ekosistemdeki renk varlığı güneş ışınlarının bazı bentik organizmalara nüfuz etme süresini, dolayısı ile fotosentez sürecini de etkilemektedir (Yagub ve ark., 2014). Bir kısım boyar maddeler doğada abiyotik olup, aerobik olarak biyolojik bozunmaya dirençlidir. Bu nedenle arıtılmadan alıcı ortama verilen boyar maddelerin bir kısmı mutajen ve kanserojen etki yaratmaktadır. Bu bağlamda boyar madde içeren atıksuların arıtılması için gün geçtikçe arıtma teknolojilerine daha çok ihtiyaç duyulmaktadır. Arıtma ile birlikte doğal yapısı bozulan sular boyar maddeden arındırılıp, rengi giderilip, kalitesinin yükseltilmesiyle beraber aynı zamanda toksik etkileri de azaltılmış olur. Böylelikle atık suların arıtılmasındaki kilit amaç çevrenin ve çevreyle ilişkili her canlının maruz kaldığı bu gibi kirliliklerin en aza indirilip ya da yok edilerek, tavsiye edilen su kalitesine ulaşılmasını sağlanmaktadır (Gupta ve ark., 2013).

Atıksuların arıtılması için çeşitli arıtma yöntemleri bulunmaktadır. Boyar madde içeren endüstriyel atıksuların arıtılmasında genellikle kimyasal degradasyon, ileri oksidasyon işlemleri, biyolojik bozunma, kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyon gibi giderme veriminin yüksek olduğu arıtma yöntemleri kullanılmaktadır (Pajootan ve ark., 2012). Tüm bunların yanısıra bu yöntemlerden bazılarının dezavantajları da bulunmaktadır (Koby ve ark., 2007). Örneğin, yapılandırılmış polimer boyar maddelerde bazen tercih edilen biyolojik yöntemler çok sık kullanılsa da bu yöntem için oldukça zaman gerekmektedir (Butheleze ve ark., 2012). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon yöntemi bazı avantajlarından dolayı daha sık tercih edilmektedir.

Günümüzde adsorpsiyon özellikle atıksulardaki toksik maddelerin sudan arıtılmasında kullanılan vazgeçilmez bir yöntem olmuştur. Boya-adsorbent arasındaki etkileşimi, fiziksel ve kimyasal çeşitli faktörler etkilemektedir. Bu faktörler genellikle ortamın pH'sı, ortam sıcaklığı, tanecik büyüklüğü, adsorbent yüzey alanı, adsorbent konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresi gibi parametrelerdir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbent madde seçimi oldukça önemlidir. Adsorbent madde seçiminde; adsorbentin düşük maliyetli olması, kolay uygulanabilirliği, toksik olmaması ve tekrar kullanılabilir olması en çok dikkat edilmesi gereken özelliklerdir (Gupta, 2010; Bhattacharyya, 2003).

Son yıllarda, organik-inorganik kompozitlerin hazırlanması, düşük üretim maliyetleri, daha yüksek mekanik direnç ve boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmasından dolayı ilgi odağı haline gelmiştir. Aktive edilmiş kil, bentonit, zeolit ve kaolinit gibi çeşitli maddeler kompozit oluşturmak için kullanılmıştır. Polimere dahil edilen bu killer adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı gibi adsorpsiyon hızını da arttırmaktadır (Başer ve İnancı, 1990). Zeolitler, polimerlerle kompozitin oluşturulmasında alternatif olarak kullanılan doğal bileşenlerdir. Poli 1-vinil-2-pirolidon, suda çözünürlük, hidrofilik ve biyo-uyumlu özellikleri, dispersiyon, adhezyon gibi sayısız benzersiz özelliğinden dolayı birçok uygulamada kullanılmaktadır. Ayrıca poli(vinilpirolidon) (PVP) toksik değildir ve biyolojik olarak inerttir (Arslan, 2004).

Bu tez çalışmasında suda çözünebilir katyonik bir boyar madde olan brillant yeşilin (BY) sulu çözeltilerden kesikli sistemde giderimi adsorbent olarak poli(akrilonitril-ko-N-vinil pirolidon)/zeolit kompoziti (poli(AN-ko-VP)/zeolit) kullanılarak araştırılmıştır. Sentezlenen kompozit karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon üzerine farklı parametrelerin etkileri belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik özellikler çalışılmıştır. Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak adsorpsiyona etki eden faktörlerin etkileşim özellikleri incelenmiştir.

1.1. Boyar Maddeler

Cisimleri (kumaş, elyaf vb.) renkli hale getirmede uygulanan maddelere boyar madde denir. Boyamak terimi cisimlerin renklendirilmesi olarak adlandırılmaktadır. Bir diğer tanımla boyar madde, cisimlerin yüzeyinin dış etkilere korumak ya da güzel bir görünüm elde etmek için kullanılan maddelere denmektedir (Arslan, 2004).

Boyar maddeler renk ve renk özelliklerine sahip organik bileşikler olarak tanımlanabilir. Kozmetik, ilaç, kağıt, deri, sanayi, plastik, tekstil endüstrisi ve daha birçok alanda kullanılan boyar maddeler yapı olarak değişkenlik göstermektedirler (Yagub ve ark., 2014). Bunlar doğal veya sentetik kaynaklı olup türetildikleri yere göre sınıflandırılabilirler. Değişik materyalleri renklendirmek amacı için kullanılan maddeler, renklendirici olarak isimlendirilmektedir. Renklendirici maddeler başlıca boyar madde ve pigment olarak ikiye ayrılır. Boyar maddeler boyama işleminin yapıldığı madde (tekstil liflerini boyamada aracı ortam, en çok ve ucuz olduğu için su kullanılır) içinde çözünebilen maddelerdir. Pigmentler ise taşındığı madde içinde çözünmeyen maddelerdir. Günümüzde boyar madde ve pigment üretimine ait tam bir istatistik bulunmamasına karşın tahminen yıllık 750–800 bin ton düzeyindedir. Yıllık üretim artış hızı ise % 3–4 arasındadır. Bu miktarın yaklaşık yarısından biraz fazla miktarını tekstil boyar maddeleri, yaklaşık % 15’ni tekstil benzeri ürünlerden olan kâğıt ve deri boyar maddeleri, % 25’ini organik pigmentler, % 6’sını optik beyazlatıcılar oluşturmakta geri kalan oran ise üretim miktarı az olan diğer boyar madde türlerini içermektedir. Bütün boyar maddeler organik bileşikli yapılara sahiptirler. Boyar maddeler, çoğunlukla çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleri kullanılarak uygulanmaktadırlar. Boyanacak cisimler boyar madde ile devamlı olarak ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirmektedirler. Genellikle boyar madde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir tepkimeye girerek birleşmiştir. Doğal boyar maddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler uygulanarak elde edilmektedirler (Başer ve İnancı, 1990).

Boyama prosesinde sıkça kullanılan birçok yardımcı kimyasallar boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunacağını göstermektedir. Tek bir boyama işlemi için farklı kimyasal sınıftaki boyar maddelerin birlikte kullanılabilirliği olması çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Boyama prosesi çıkış sularındaki kimyasal yük, prosesin kimyasının yanı sıra boyama işleminin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir (Correia ve ark., 1994).

Boyar maddeler genellikle kimyasal yapılarına göre boyar maddeler ve boyama özelliklerine göre boyar maddeler olmak üzere iki grupta toplanmaktadırlar.

1.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadır. Boyar madde üreticileri için kimyasal yapılarına göre sınıflandırma tercih edilirken, boyar madde kullanıcıları açısından uygulama yöntemlerine göre sınıflandırma tercih edilmektedir (Dawood ve ark., 2014).

1.1.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Bazı Boyar Maddeler

Kimyasal yapılarına göre kullanılan bazı boyar maddeler şu şekildedir.

Azo boyar maddeleri; tekstil endüstrisinde yaygın kullanılmaktadır. Azo boyar maddeler renkleri, biyolojik olarak parçalamaya dirençli olmaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksik madde oluşturdıkları için atıksu arıtımında problem yaratmaktadırlar. Yüksek organik ve inorganik kirlilik ve yoğun renk içeriği atıksuların kirlilik seviyesini arttırmaktadır (Erzöz, 2012). Yıllık dünyadaki azo boyar maddelerinin üretimi yaklaşık 1 milyon ton olarak değerlendirilmektedir. Farklı biçimlerde ve doğalarda bulunur ve 2000'den fazla temelde farklı azo boyar maddeleri halen kullanımdadır. Azo bağ bağlantısı ($-N=N-$) bir kereden fazla mevcut olabilir, mono azo boyar maddeler bir azo bağlantısına sahiptir. Diazo boyar maddelerde iki, üçü de triazodi vardır (Mıdık, 2011). Boyar madde çeşitleri ve uygulama tipleri arasında en çok kullanılan boyar madde azo-reaktif boyar maddelerdir azo boyalarına bildirilen en büyük sentetik boya sınıfıdır. Sanayide kullanılan tüm boyar maddelerin yaklaşık % 70'i azo boyar maddeleridir. Tekstil, kozmetik, deri, ilaç, kağıt, boya ve gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lucas ve ark., 2007).

İndigoid boyar maddeleri; bu boyar maddeler yaklaşık olarak 5000 yıldır yün, pamuk ve doğal bir selülozik lif olan linen boyamasında kullanılmaktadır. Örneğin 6,6' dibromoindigo, TyranPurple ismiyle bilinen ünlü bir boyar maddedir. Bu boyar maddeyi eski zamanlarda sadece üst sınıftaki insanlar kullanmaktaydı. Günümüzde indigoid boyar maddelerin en önemli üyesi indigodur. Özellikle denim kumaş boyamasında önem kazanmıştır (URL-2, 2012). Preston'a (1986) göre indigo türevleri, çoğunlukla halojenlenmiş (özellikle bromo ikameleri), indigoid, tioindigoid ve antrakinon gibi başka küp boya sınıfları sağlamaktadır.

Nitro ve nitrozo boyar maddeleri; nitro ve nitrozo boyar maddeleri, iki ya da daha fazla nitro grubu içeren aromatik halkadan oluşmaktadırlar. Ticari açıdan çok önemli değildirler. Pikrik asit ticari olarak kullanılan ilk nitro boyar maddesidir (Altunay, 2010).

Polimetin boyar maddeleri; polimetin boyar maddeleri, uzun konjuge zincir içermektedir. Karotenler en önemli polimerin boyası olarak bilinmektedir (Altunay, 2010).

Arilmetin boyar maddeleri; bu boyar maddelerin formülleri $Ar-X = Ar$ şeklinde ifade edilir. Bu formülde X kısmı, $-CH=$ veya $-N=$ şeklinde olabilmektedir. X' in $-CH=$ şeklinde olduğu bileşiklere diarilkarbonyum, $-C(Ar)=$ şeklinde olmasına ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilir. Bu grup $-N=$ ise azo türevi olmaktadır (Elemenli, 2010).

Kükürt boyar maddeleri; kükürtlü boyar maddeler kükürt içeren karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Kükürt boyar maddeler amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta ki tepkimeleri sonucunda elde edilmektedir. Selülozik elyafın boyanmasında kükürt boyar maddeler kullanılmaktadır. Sülfür boyalar suda çözünme özelliğine sahip değildirler fakat kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünüp 100 °C gibi yüksek sıcaklıkta kullanılabilmektedir (Gazigil, 2014).

1.1.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Bazı Boyar Maddeler

Boyama özellikleri göre kullanılan bazı boyar maddeler şu şekildedir.

Direkt (substantif) boyar maddeler; $[BmSO_3]-Na^+$ formülü ile gösterilen sülfonik asitlerin ve karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından genellikle bu boyar maddeler azo boyar maddeleri grubuna girmektedirler. Direkt boyar maddeler, herhangi bir işlem yapılmadan selülozik elyafa veya yüne doğrudan bağlanabilmektedirler. Elyafın iç misellerinde herhangi bir kimyasal bağ oluşturmada depo edilmektedirler. Suyu karşı dayanıklı olmamakla birlikte bu durum boyama sonrası yapılan farklı işlemlerle düzeltilebilmektedir (Sülkü, 2012).

Küp boyar maddeler; bu boyar maddeler suda çözünme özelliğine sahip değildirler, fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidro sülfid gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilecek löko adı verilen bileşiklere dönüşürülmektedirler. Selüloz ve löko bileşikleri arasında doğrudan bir ilişki vardır (Karaoğlu, 2007). Küp boyar maddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijeni ortaya çıkmaktadır. Bunlardan karbonil

grubu oksijeni iki farklı grup olarak davranmaktadır; birincisinde kromofor, ikincisinde ise oksokrom grup vardır. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi sırasında bir renk değişimi görülmektedir (Sülkü, 2012).

Asit boyar maddeler; sülfonik asitlerin veya ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Boyar madde molekülünde bir veya birden fazla $-SO_3H$ veya $-COOH$ grubu içermektedirler. Bu boyar maddelerin kullanıldığı alanlar yün, ipek, poliamit elyaf, kâğıt, deri vb. maddelerdir. Bu boyar maddelerin asit boyar maddeleri olarak adlandırılmasının nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hepsinin organik asitlerin tuzları olmasıdır. Asit boyar maddeler anyonik boyar maddeler grubunda adlandırılmaktadırlar (Sülkü, 2012).

Bazik boyar maddeler; bu gruptaki boyar maddeler elyafta bulunan tuz bağlarını kırarak reaksiyona girmektedir. Bazik boyar madde (+) yüklüdür. Bu özellik boyar maddedeki 'Kuarternar amonyum' grubundan kaynaklanmaktadır. Bazik boyar maddeler çoğunlukla trifenilmeten tipleridir. Poliakrilonitril elyafını ve mordanlı selüloz elyafını boyamakta bu tip boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu boyar maddeler genellikle akrilik, kâğıt ve naylon alt tabakalara tatbik edilir, ancak bazı modifiye polyester substratlarda da kullanılabilir. Temel boyalar, kaynama sırasında zayıf göç özellikleri nedeniyle retarderlerle sıklıkla uygulanır. Bu zayıf göç, substratın boyasının yüksek katılığına ve yüksek sıcaklıklarda difüzyonda hızlı artışa bağlıdır (Kuyucu, 2013).

Reaktif boyar maddeler; ülkemizde en çok kullanılan boyar maddeler arasında yer alır. Reaktif grupların reaktivliklerine göre 2 sınıfta incelenmektedir. Bu boyar maddeler yüksek reaktivliğe sahip boyarmaddeler ve düşük reaktivliğe sahip boyar maddeler olarak adlandırılır. Reaktif boyar maddeler kromofor renkli grupları içermektedirler (Sülkü, 2012). Genellikle soğuk çözeltide boyayabilmektedirler. Boyama metotları için kullanılan en uygun boyar maddelerdir (Karaoğlu, 2007).

Dispers boyar maddeler; suda çok az miktarda çözünebilen ve bu nedenle sudaki dispersiyonlar şeklinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamdan hidrofobik elyaf üzerine difüzyon yolu ile taşınmaktadır. Bu boyar maddeler poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır (Sülkü, 2012).

Pigment boyar maddeler; suda çözünme özelliğine sahip değildirler. Genellikle antrakinin, azoik, ftalosiyanın özelliklerine sahiptirler. Mürekkep, deri ve selüloz için kullanılan çeşitleri vardır. Pigment boyalar genellikle anorganik ve organik bileşiklerin

birleşiminden meydana gelmektedir. Bu boyar maddeler mangan (Mn), kobalt (Co) ve bakır (Cu) gibi elementleri içermektedirler (Kuyucu, 2013). Pigment boyar maddeler kumaş yüzeyine ince dağılmış bir halde bulunmaktadır. Bu boyar maddelerin olumsuz etkileri arasında koyu renklerin oluşturulamaması, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve kumaşa sertlik vermesi yer almaktadır (Sülkü, 2012).

İnkişaf boyar maddeler; elyaf üzerinde oluşturulup dönüştürülebilen boyar maddeler bu sınıfta adlandırılmaktadır (Kuyucu, 2013). İnkişaf boyar maddeleri, elyaf üzerinde oluşturularak son şeklini alacak hale dönüştürülmektedir. Elyaf afinitesi olan bileşen iki aşamadan geçirilerek suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülmektedir. İlk aşamada bileşen elyafa emdirilmekte, ikinci aşama da ise bileşenle reaksiyona sokulmaktadır. Böylece bütün renk çeşitleri elde edilmektedir (Elemenli, 2010).

Oksidasyon boyar maddeler; küçük moleküllere sahip ara maddelerin asidik ortamda oksidasyon olması sonucu lifler üzerinde oluşan boyar maddelerdir (Barışık, 2009).

1.2. Boyar Maddelerin Çevresel Etkileri

Ülkemizde gün geçtikçe artış gösteren üretim sektörlerinden biri olan tekstil ve boyar madde üretim endüstrilerinden çıkan ve boyar madde içeren atıksular, arıtılması oldukça zor atıksulardan biri olarak bilinmektedir. Bu sınıf içerisinde bulunan atıksuların arıtılmasının zor olmasının sebebi boyar maddelerin genellikle sentetik kaynaklı ve biyolojik parçalanmaya karşı oldukça dirençli yapıda olmalarıdır. Doğal su kütleleri içerisinde rengin varlığı nedeniyle estetik bozulma meydana gelmekte ve çözünmüş oksijenin geçirimsizliği engellenmektedir. Su kütlelerinde çözünmüş oksijenin azalması su ortamında hayatı ciddi şekilde etkilemektedir. Üretim ve kullanım sırasında fazla kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atıksuların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortalama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-kanserojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır (Fu ve Viraraghavan, 2001). Sentetik boyar maddelerin tekstil ve boyama endüstrilerinde kullanımının artmasının nedeni, bu boyar maddelerinin sentezinin kolay ve ucuz olması ve doğal boyalarla karşılaştırıldığında renk çeşitliliği açısından fazla olmalarıdır (Wong ve Yuen, 1996). Bu özelliklerinden kaynaklı kullanılan bu boyar

maddeler karışıkları yeraltı ve yerüstü su kaynaklarından arıtılması için pahalı ve zaman alan teknolojik yöntemlerin kullanılmasına sebebiyet vermektedir. Bu nedenle doğaya ve insana zararlı olan bu boyar maddelerin olumsuzlukları göz önünde bulundurularak bu doğrultuda uygun arıtma yöntemleri kullanılmalı ve bu yöntemler geliştirilmelidir.

Boyar maddelerden gelen en önemli çevresel etki, kaplama uygulandıktan sonra kurutma işlemi sırasında uçucu organik bileşiklerin salınmasıdır. Tipik bir boya formülasyonundaki katıların dışındaki neredeyse her şey havaya yayılır. Boya ve boya dumanlarına uzun süre maruz kalma, yüksek derecede baş ağrısı, alerji ve astım reaksiyonlarına neden olmayla beraber, cildi, gözleri ve hava yollarını tahriş edebilir ve kalp gibi yaşamsal organlarda artmış stres yaratabilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Danimarkalı araştırmacıların araştırmalarına dayanarak devamlı boya ile çalışanlar için belirli kanser türleri (özellikle akciğer kanseri) riskinin % 20-40 oranında artırdığını veya bu boyaların nörolojik hasara sebep olduğunu bildirmiştir (Shrivastava, 2015).

1.3. Boya Giderimi İçin Arıtım Metodları

Tekstil endüstrisi başta olmak üzere birçok teknolojik alanlarda kullanılan ve kullanıldıktan sonra arıtılmadan alıcı ortamlardan olan su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak bir kirlilik sebebidir. Bazen boyar maddelerin açığa çıkardığı kirlilik yükleri alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda bulunsa bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Günümüzde boyar maddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmenin yanı sıra biyolojik yöntemlerle de gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerden fiziksel ve kimyasal yöntemlerinin bazılarının maliyeti oldukça yüksektir. Bu nedenle büyük hacimli atıksulardaki boyar maddelerin daha etkili ve daha ekonomik bir şekilde giderilebilmesi için biyolojik sistemler gibi alternatif yöntemler bunlara kıyasla biraz daha fazla tercih edilmektedir (Correia ve ark., 1994).

1.3.1. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Kimyasal yöntemlerle tekstil atıksularının arıtılması uzun yıllardır çokça tercih edilen yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni atıksu kalitesinde meydana gelen

değişikliklerin kullanılan kimyasallarda veya uygulanan dozlarda yapılan değişiklikler ile kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında tercih edilen kimyasal yöntemlerinin en yaygın olanları; oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemleri olarak sıralanabilir.

1.3.1.1. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemi oksidasyon yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyar madde giderilir. Bunlar, uygulama kolaylığından dolayı boyar maddelerin kimyasal yollarla en çok kullanılan bozunma metotlarıdır. Bu oksidasyon teknolojileri, ileri oksidasyon işlemleri ve kimyasal oksidasyon olarak kategorize edilebilir. Bu işlemler toksik başlangıç ve yan ürünleri kimyasallarını, boya, pestisitleri, vb. ortam koşullarında kısmen veya tamamen indirgeme kabiliyetine sahiptir. Bu oksidasyon teknolojileri, birbirleriyle sinerjik olarak olduğu kadar bireysel olarak da kullanılabilir. Bu sinerji, hibrid ileri oksidasyon süreci teknolojileri olarak adlandırılmaktadır. Bu başlık altında ozon, H_2O_2 -Fe(II) tuzları (fenton ayırıcı), fotokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit ($NaOCl$), elektrokimyasal yöntemlerini yazmak mümkündür (Asghar ve ark., 2015).

1.3.1.2. Kimyasal Floklaşma ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntem kullanılırken floklaşma ve çökeltme işlemi kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan bu kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yönteminde en çok kullanılan kimyasallar arasında, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Yapılan bir çalışmada asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alümin nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde işletme masrafları oldukça önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri

ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir (Tünay ve ark. 1996).

1.3.2. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtım yöntemi, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Birçok tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen yöntemler olan fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyetli olmaları uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boyar madde türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma yöntemleri, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için daha az zararlı yan ürünlerin oluşturması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında tercih edilebilmektedir (Willmott ve ark., 1998). Biyolojik süreç sadece tekstil atıksularındaki çözünmüş maddeyi gidermektedir. Giderme verimliliği, sistemdeki organik yük/boya ve mikroorganizma yükünün, sıcaklığının ve oksijen konsantrasyonunun oranından etkilenir. Oksijen gereksinimi temelinde, biyolojik yöntemler aerobik, anaerobik ve anoksik veya fakültatif veya bunların bir kombinasyonu olarak sınıflandırılabilir (Wang ve ark., 2011). Tekstil atıksularının tamamen bozunması için biyolojik yöntemler tercih edilirken çevre dostu olmaları, maliyet açısından düşük oluşları, daha az çamur üretimi, tehlikeli olmayan metabolitlerin oluşumu gibi kriterler göz önünde bulundurulmalıdır.

1.3.2.1. Anaerobik ve Aerobik Arıtım

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan geleneksel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan geleneksel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boyar madde bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran faktör ise

boyar maddelerin moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Hayat ve ark., 2015).

Anaerobik ve aerobik yöntemin kombinasyonu, etkili bir renk giderimi sağlamaktadır (Wang ve ark., 2011).

1.3.3. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında adsorpsiyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi, koagülasyon en yaygın kullanılan yöntemler olup, bu yöntemleri özetle aşağıdaki gibi açıklamak mümkündür (Willmott ve ark., 1998).

1.3.3.1. Membran Prosesler

Bu yöntemle boyar maddelerin sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır (URL-4).

Membran proseslerin diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü, sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı oldukça dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları birçok iyonik türler için %90'nın üzerinde verim göstermekle birlikte; yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlamaktadır. Membran prosesler sayesinde çıkış sularındaki boyar maddeler ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasallar membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1998). Yapılan bazı çalışmalar sonucunda membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerindeki suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Rozzi ve ark., 1999). Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Tüm bunların yanı sıra membran teknolojilerinin sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın hassasiyeti nedeniyle tıkanma olasılığının yüksek olması ve yenilenme gerekliliğinin sık olması bu yöntemin dezavantajlara da sahip olduğunu göstermektedir (Robinson ve ark., 2001).

1.3.3.2. Koagülasyon/Flokülasyon

Koagülasyonla renk gideriminde özellikle Fe (III) ve Al (III) tuzları ve kalsiyum tuzları kullanılmaktadır. Boya moleküllerinin karakteristikleri koagülasyonla giderimde önemlidir. Nispeten hidrofobik kompleksler oluşturmak için demir ile koordine olabilen asidik fonksiyonel gruplara sahip moleküller koagülasyon ile giderilebilir. Bu yüzden tüm boya türleri koagülasyonla giderilemez. Katyonik boyalar hiç pıhtılaşmaz, bu nedenle bu teknikle giderilemezler. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyalar genellikle kuagüle olurlar, fakat oluşan floklar zayıftır ve çökelemez. Sülfür ve disperse boyalar iyi koagüle olurlar ve kolaylıkla çökelirler. İstenilen renk giderimine ulaşmak için gerekli koagülant dozajı boyanın sınıfı ve konsantrasyonu ve farklı proseslerin varlığına bağlıdır. Arıtma sonrasında su içeriği yüksek toksik bir çamurun yüksek miktarda oluşması bu yöntemin dezavantajıdır. Diğer önemli bir problemde toplam çözünmüş katının azalmamasıdır (Koolman, ve ark., 2005).

1.3.3.3. İyon Değişimi

Doğadaki sürekli değişimin önemli nedenlerinden biri iyon değişimidir. Toprak, kum ve kaya gibi cansız varlıklarda ve canlı organizmalardaki yaşamsal fonksiyonlarda iyon değişimine ait birçok örnek mevcuttur. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır (Beker, 1986). Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştirme yönteminin kullanılması henüz yeterince yaygın kullanılan bir yöntem değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. İyon değişimi yönteminin avantajları arasında rejenerasyonla adsorbent kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesi olarak sıralamak mümkündür. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise kuşkusuz yöntemin maliyetli olmasıdır. Organik çözücülerin oldukça pahalı

olmasının yanında iyon değişimi metodu dispers boyalar üzerinde pek etkili olmamıştır. Membran filtrasyon yöntemi gibi iyon değiştirme yöntemi de ekonomik ve kullanışlı değildir (Robinson ve ark., 2001).

1.3.3.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi, klasik arıtma ile arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde yüzeyinde tutunmasıdır (Çalık ve ark., 1998). Bir başka ifadeyle bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve konsantrasyonunu artırması olarak da tanımlanabilir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir. Örneğin, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutanlara adsorbent denir.

Bir adsorbentin arıtım işleminde kullanılmak üzere seçilirken işlem kolaylığı, ortam maliyeti, adsorpsiyon kapasitesi, yeniden kullanma potansiyeli ve rejenerasyon olasılığı göz önünde bulundurularak seçilmelidir (Worch, 2012).

Adsorpsiyon olayı adsorbent üzerinde aktif merkez olarak adlandırılan yerlerde olur. Aktif merkezler, adsorbentin yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetlerinin tamamen doyurulmaması sonucu oluşurlar. Aynı zamanda, adsorbent üzerine adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde ile yer değiştirir. Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Yaşanan bu süreç bir anlamda fizikseldir. Çözünmüş bir bileşiğin adsorbent tarafından adsorpsiyonunun film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve adsorbent yüzeylerine çözünen moleküllerin yapışması gibi üç adımda gerekleşiği söylenebilir.

Çeşitli araştırmalarda atıksularda bulunan ve özellikle boyar maddelerin gideriminde kullanılan adsorbentlerin çoğu doğal malzeme olarak tespit edilmiştir. Doğal olarak tespit edilen ve oluşan sorbentlerin çeşitliliğinin fazla olması ve düşük maliyetli olması nedeniyle gelişmiş ölkelerin çoğunda adsorbent maddesi olarak killer kullanılmaktadır. Bunun nedeni kirleticileri uzaklaştırmak için düşük maliyetli olan bu adsorbentlerin yüksek kalitede adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalarıdır (Ghosh ve Reddy, 2014) .

Boyar madde gideriminde sık kullanılmaya başlanan adsorbentler arasında polimer ve doğal killer ile ortak hazırlanan kompozitler büyük ölçüde olumlu sonuç vermektedirler.

Günümüzde yapılan güncel çalışma alanları içinde polimer kil nanokompozitleri, katkısız polimerler ile karşılaştırıldığında ileri düzeyli fiziksel, mekaniksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı daha çok ön plana çıkmaktadırlar (Park ve ark., 2003). Polimer kil nanokompozitleri, genel olarak bir polimer matrisi içinde nanokil tabakalarının dağılması sonucu hazırlanır. Kil mineralleri, polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında en yaygın kullanılan nanodolgu malzemelerdir. Bu mineraller içinde özellikle montmorillonit (MMT) türü, bazı önemli avantajlarından dolayı dikkat çekicidir (Utracki ve ark., 2007). Killer hidrofilik inorganik bileşikler olduğundan genellikle hidrofobik karakterli polimerler ile karışmazlar. Bu nedenle, hem karışabilirliğin sağlanabilmesi ve hem de tabakalar arası mesafenin arttırılabilmesi için killer, genellikle uzun zincirli alkil amonyum tuzları ile modifiye edilirler. Bunun yanı sıra, doğayla özdeş, ucuz ve büyük miktarlarda temin edilebilmesi killeri oldukça avantajlı kılmaktadır. Yüksek oranda %50'ye kadar kilin kullanıldığı makro kompozitlere nazaran, nanokilin sadece %0,5 - %7 gibi çok düşük oranda kullanılmasında dahi termal ve mekaniksel özelliklerde yüksek oranda iyileştirme sağlar (Gilman, 1999).

1.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon bir sıvının ya da gazın moleküllerinin katı ya da sıvı bir emicinin yüzeyine tutunması işlemine denir (URL-1, 2017). Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler bu arada çözünürlük adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözültiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin konsantrasyonları arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki konsantrasyonları arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır (Şengül ve ark., 1990). Adsorpsiyon işleminin etkinliğinin artırılması için adsorbent madde seçimi önemlidir. Belirli bir proses için en uygun adsorbent, ortamdaki maddeyi uzaklaştırma yüzdesi yüksek, yüksek seçiciliğe sahip, birim kütle başına geniş yüzeye sahip ve uzun ömürlü olanıdır. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştirileceği ortam koşulları, adsorbentin kapasitesini, aktif merkezinin aktivitesini doğrudan etkileyeceğinden, adsorbent madde seçiminde tüm bu parametreler göz önüne alınmalıdır (Şahinoğlu, 2013a).

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta birim adsorbent tarafından adsorbe edilmiş olan adsorbat miktarının, denge basıncı veya dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkisi olarak bilinmektedir. Yaygın olarak kullanılan başlıca adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermidir (Şahinoğlu, 2013b).

Adsorpsiyon kinetikleri ise, pseudo birinci mertebe kinetiği, pseudo ikinci mertebe kinetiği, iç difüzyon kinetiği ve dış difüzyon kinetikleridir. Adsorpsiyon çeşitlerini aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür (Şengül ve ark., 1990).

1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda; Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorpsiyonlayıcı arasındaki bağlantıyı sağlar. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon sonucunda, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden daha büyük bir enerji oluşur. Proses sırasında açığa çıkan ısı 2 ile 5 kcal/mol olup aktivasyon enerjisi düşüktür. Fakat prosese elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir. Adsorpsiyon çok tabakalı bir işlem olup; rejenerasyonu kolaydır (Şengül ve Küçükgil, 1990).

1.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon esnasında, adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur ve açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Buna bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler çevre mühendisliğinde daha az tercih edilmektedir. (Şengül ve Küçükgil, 1990).

1.4.3. İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi denir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks bir oluşum olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçları çok benzerdir (Şengül ve Küçükgil, 1990).

1.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Boyar maddelerin adsorpsiyon çalışmalarında deneysel parametreler yürütülürken temas süresi, pH, sıcaklık, adsorbent miktarı, yüzey alanı ve başlangıçtaki boya konsantrasyonu gibi faktörler etkin rol oynamaktadır (Elmoubarki ve ark.,2015).

1.5.1. Ortamın pH Değeri

Tanım olarak pH, hidrojen iyonu konsantrasyonunun bir ölçümüdür. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği sulu çözeltilerinin neredeyse tamamında pH'ın değişkenliği hayati bir rol oynamaktadır (Elmoubarki ve ark., 2015). Adsorbentın yüzey özelliklerinde ve boya kimyasındaki değişiklik nedeniyle pH genellikle boya adsorpsiyonunu etkiler. Çözeltinin pH'ı aynı zamanda OH değişim alanlarının protonasyon derecesini ve adsorbentın protonasyon derecesini belirleyerek bir değişim bölgesinin spesifik yükünü ve dolayısıyla da substratın adsorpsiyon eğilimini de belirler (Tomar ve ark., 2014). Bu nedenle, adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi de çözelti pH değerine bağlı olacaktır. Genel olarak, düşük pH değerlerinde (asidik koşullar) anyonik boya giderme miktarında bir artış vardır. Bunun nedeni, anyonik boya ile adsorbentın pozitif yüklü yüzeyi arasında oluşan elektrostatik çekimden kaynaklanmaktadır. Yüksek pH değerlerinde (temel koşullar) negatif yüklü adsorbent yüzey ile anyonik boya arasında elektrostatik itme vardır. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi ve anyonik boyaların yüzdesi azalır (Han ve ark.,2014). pH'ın boya adsorpsiyonu üzerindeki etkisiyle gösterilen genel eğilimleri doğrulamak için, çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılmasında pH etkisini gösteren birçok çalışma yapılmıştır. pH 'nın boya çıkarma üzerindeki etkisine dair olağan bulguların aksine, bazı çalışmaların sonuçlarına göre adsorbe edilen boya miktarının pH'dan önemli ölçüde etkilenmediği de görülmüştür (Anirudhan ve Ramachandran, 2015).

1.5.2. Ortam Sıcaklığı

Adsorpsiyonun herhangi bir adsorpsiyon prosesinde oluşup oluşmayacağını belirlemek için, enerji ve entropi değerleri dikkate alınmalıdır (Chen ve ark., 2011a). İşlemin uygulanabilirliği, termodinamik parametre değerleri ile gösterilir. Adsorpsiyon üzerindeki termodinamiğin parametreleri genellikle farklı sıcaklıklarda elde edilen

deneysel verilerden elde edilir (Chen ve ark., 2011b). Adsorpsiyon işlemleri hem ekzotermik hem endotermik olabilir, sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısı miktarı; fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde veyahutta kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir. Fiziksel adsorpsiyon işlemi düşük sıcaklıklarda gelişse bile, aktivasyon enerjisi gereken kimyasal adsorpsiyon işleminde, sıcaklıkla beraber adsorpsiyon hızı da sıcaklıkla artmaktadır (Li ve ark., 2008).

1.5.3. Adsorbent Miktarı

Atıksu arıtma proseslerinde ekonomik olarak uygulanabilir minimum adsorbent dozajını belirlemek için, birçok çalışmada, birkaç sorbent dozajının anyonik ve katyonik boyaların giderilmesinde etkinliği araştırılmıştır (Anirudhan ve Ramachandran, 2015). Genellikle, boyanın giderilme yüzdesi, adsorbent dozu ile doğru orantılıdır (adsorbent dozaj arttıkça, boyanın çıkarılma yüzdesi de artar). Böyle bir eğilim için muhtemel bir açıklama, adsorbent dozajı arttıkça, boya iyonlarını alabilen adsorpsiyon alanları daha kullanılabilir hale gelmesidir. Adsorbent dozajı yüksek olduğunda, kolaylıkla temin edilebilen aktif alanlar nedeniyle adsorpsiyon hızı hızlıdır. Adsorbent dozu düşük olduğundaysa boya iyonları dengeye erişilinceye kadar kolaylıkla adsorpsiyon bölgelerine erişemez (Sarma ve ark., 2016). Yani adsorplanacak madde miktarının sabit olduğu bir çözeltide, adsorbent miktarı arttıkça adsorplama yüzdesi artar ve bir süre sonra dengeye gelir.

1.5.4. Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan yüzey özellikleri adsorpsiyon için oldukça önemlidir. Bu özelliklerin en önemlisi yüzey alanıdır. Adsorpsiyon miktarı yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Yüzey alanı arttıkça birim zamanda adsorplanan madde miktarında artmaktadır. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Özetle adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Sevgili, 2015).

1.5.5. Adsorbent Konsantrasyonu

Adsorbentin fiziksel ve kimyasal yapısı ve yapılan ön işlemler (fırınlama, kalsinasyon vs.) adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Adsorplanacak maddenin (adsorbat) konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon oranı artar. Çözünenin (adsorbat) adsorpsiyonu onun çözücüdeki çözünmesiyle ters orantılıdır. Daha fazla çözünürlük, yani daha fazla çözünen-çözücü bağı, adsorpsiyonun daha az olması demektir. (Sarma ve ark., 2016).

1.5.6. Adsorbentin Molekül Büyüklüğü

Adsorbent molekülünün büyük olması ve adsorplanacak maddenin küçük molekül olması ile adsorpsiyon hızı artmaktadır. Atıksular, farklı büyüklükteki moleküllerin karışımından meydana gelmektedir. Bu doğrultuda küçük molekülü tanecikler büyük molekülü taneciklere göre adsorbent madde gözeneklerine daha hızlı ve daha kolay girerler. Bundan dolayı adsorbat moleküllerinin büyük olması adsorpsiyon hızını da doğrudan etkilemekte ve yavaşlatmaktadır (Dinçyürek, 2006).

1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Genel bir tanımla adsorpsiyon izotermi, denge çözeltisinde, sabit sıcaklık ve pH'ta, adsorbatın sulu ortamdan adsorbat yüzeyine hareketini inceleyen grafikler olarak tanımlanmaktadır. Yani izoterm denge durumunda, sıvı ve katı fazdaki adsorbat moleküllerinin dağılımını tarif eder. İzoterm, dengede bulunan adsorbat miktarını, çözelti denge konsantrasyonuna ya da basıncına bağlayan grafik olarak ifade edilir. İzoterm eğrileri ile elde edilen ifade, model analizi, operasyonel tasarım, adsorpsiyon sistemlerinin pratik kullanımı için önem teşkil eder. Adsorbent yüzey alanı ve gözenek yapısını incelemek için adsorpsiyon izoterminden yararlanılır (Foo ve Hameed, 2010).

Adsorpsiyon yoğunluğunu maddenin çözelti fazındaki denge konsantrasyonuyla (C_{den}) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri atıksu arıtımında en fazla kullanılan izotermidir.

Bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini, adsorbe maddenin yüzey özelliklerini ve afinitesini ifade etmekte önemli rol oynayan adsorpsiyon izoterm denklemlerinin deneysel veriler ile uyumu bilinmektedir. Bu yönüyle izoterm denklemleri arıtma yöntemlerinde

adsorpsiyon parametrelerinin güvenilir bir tahmin sunma, adsorpsiyon performansının niceliksel karşılaştırması ve matematiksel verilerin az hatayla verilmesi hususlarında sıkça kullanılmaktadır (Foo ve Hameed, 2010). Bu çalışmada, deneysel verilerin uygunluğunun kontrolü için, Langmuir ve Freundlich modelleri olmak üzere iki tipik izoterm uygulanmıştır.

1.6.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyinin mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgün olduğunu, her adsorplayıcı bölgenin eşdeğerde olup bir molekülü adsorplayacağını ve tek tabakalı bir adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini öngörür (Condon, 2006). Tek bileşenli homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyonu açıklamakta sıklıkla kullanılan Langmuir Modeli ampirik bir modeldir (Sağ ve ark., 1998). Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat konsantrasyonunun artışı ile doğrusal olarak artış gösterir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzeyi tek tabakayla kaplanmış olur. Bu durumdan itibaren adsorbe edilen adsorbat miktarı sabitlenir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tek düze dağılım gösterir. Belli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır. Langmuir izotermi adsorpsiyon işleminde, adsorbent moleküllerinin sabit entalpiye ve sabit aktivasyon enerjisine sahip olduğu varsayımıyla türetilerek denklem (1.1) ile matematiksel olarak ifade edilir (Vijayaraghavan ve ark., 2006).

$$q_{den} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_{den}}{1 + b \cdot C_{den}} \quad (1.1)$$

q_{den} :Dengede adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_{den} :Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde miktarı (mg/L)

b :Adsorbentin adsorbente ilgisini ve aralarındaki bağ kuvvetliliğini gösteren enerji ile ilgili bir sabit, (L/mg)

q_{max} : adsorbentin tek tabakalı sorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Langmuir Denklemi'nin 2 doğrusal şekli vardır:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_{den}}{q_{max}} \quad (1.2)$$

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

(1.3) eşitliğinde $1/C_{den}$ 'e karşı $1/q_{den}$ değerleri grafiğe geçirilerek bu grafik yardımıyla q_{max} ve b değerleri hesaplanabilir.

1.6.2. Freundlich İzotermi

Langmuir denkleminde sapmalar gösteren sistemler de vardır. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin heterojen olması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. Freundlich izotermi, ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu inceleyen ilk modeldir (Freundlich, 1906).

Freundlich izoterm modeli, adsorbe edilmiş moleküller arasında etkileşime giren heterojen yüzeylerde adsorpsiyona uygulanan üstel bir eşitliktir ve bir tek tabakanın oluşumu ile sınırlı değildir. Bu modelde adsorbat konsantrasyonu arttıkça, adsorbent yüzeyindeki adsorbat konsantrasyonu da artmakta ve buna bağlı olarak bir adsorbentin emme merkezlerinin tamamlanmasının ardından emme enerjisi de katlanarak azalmaktadır (Purkaitve ark., 2004).

Freundlich adsorpsiyon izotermi, ideal olmayan sistemler için geliştirilen ampirik denklemdir. Van der Waals adsorpsiyonunda sonuçların çoğunluğu, orta konsantrasyon aralığında Freundlich denklemi yardımıyla ifade edilebilir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder ve Freundlich Modeli eşitlik (1.4)'de verildiği gibidir (Li ve ark., 2008).

$$q_{den} = K_f \cdot C_{den}^{1/n} \quad (1.4)$$

Burada q_{den} ve C_{den} Langmuir adsorpsiyon modelindeki q_{den} ve C_{den} 'e eşdeğer olup, Freundlich adsorpsiyon modeli sabitleri olan K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve

şiddetini gösteren sistem sabitleridir. Bu model heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Denklemin logaritmik şekli doğrusaldır. Ve eşitlik 1.5’de gösterildiği gibidir (Çalık ve ark.,1998):

$$\ln q_{\text{den}} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{\text{den}} \quad (1.5)$$

Eşitliğin logaritmik formda lineerleştirilmesiyle C_{den} ve q_{den} arasında çizilecek doğrunun eğiminde $1/n$, kesim noktasından da K_f değerleri bulunur. n ’nin 1’den küçük değerlerinde adsorbentin yüzey tabakaları arasındaki kuvvetler birbirlerini çekmekte n ’nin 1’den büyük değerlerinde ise bu kuvvetler birbirlerini itmektedir. Adsorbentin yüzey tabakaları arasındaki kuvvetlerin birbirlerini itmesi sonucunda sıvıdan adsorpsiyon gerçekleşir, dolayısıyla n ’nin 1’den büyük değerlerinde adsorbent, adsorpsiyon için daha uygundur (Özer ve ark., 2000).

Bu modele göre, adsorpsiyon işlemi, adsorbentin bağlama enerjisi en yüksek olan alanından başlar ve en zayıf bölgelerin de dolmasıyla adsorpsiyon işlemi bitene kadar devam eder (Zeldowitsch, 1934).

1.7. Adsorpsiyon Kinetiği Modellemesi

Dış difüzyon kinetiği ve iç difüzyon kinetiği olmak üzere iki başlık altında modellemek mümkündür.

1.7.1. Dış Difüzyon Kinetiği

Adsorplanan bileşen konsantrasyonunun zamanla değişimi ile sıvı-film kütle aktarım katsayısı, k_1 arasındaki ilişki eşitlik 1.6’da gösterilmiştir.

$$\frac{dc}{dt} = -k_L A (C - C_s) \quad (1.6)$$

Bu denklemde,

k_L : Sıvı-film kütle aktarım katsayısı (cm/dak),

C : Herhangi bir t anında çözeltideki yığın adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mg/L),

C_s : Herhangi bir t anındaki partikül yüzeyindeki adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mg/L),

A : Kütle aktarımı için özgül yüzey alanı (cm^2/cm^3)'dır.

k_L genel olarak partikül boyutu, hidrodinamik koşullar ve sistemin fiziksel özelliklerinin bir fonksiyonudur. Partikül içi difüzyonun ihmal edildiği $t=0$ anında $C=C_0$ alınabilir. Bu durumda dış taraf kütle aktarımı adsorplanan bileşenin başlangıç adsorpsiyon hızı ile karakterize edilir. Yukarıda yapılan varsayımlardan sonra Eşitlik 1.6, Eşitlik 1.7'ye dönüşür.

$$\left(\frac{d(C/C_0)}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = -k_L A \quad (1.7)$$

Özgül yüzey alanını belirlemek mümkün olmadığından dolayı, partikül dış yüzey alanı düşük poroziteden dolayı yaklaşık olarak özgül yüzey alanı olarak alınabilir. Partiküllerin küresel olduğu kabulüyle, özgül yüzey alanı Eşitlik 1.8'den bulunabilir.

$$A = \frac{6X_0}{d_p \rho} \quad (1.8)$$

Bu denklemde,

X_0 : Çözeltideki adsorbent konsantrasyonu (g/L),

d_p : Partikül çapı (cm),

ρ : Partikül yoğunluğu (g/L) olarak tanımlanır.

C/C_0 'a karşı t grafiğine $t=0$ anında çizilen teğetlerin eğiminden başlangıç adsorpsiyon hızları ve bu değerlerden yararlanarak da kütle aktarım katsayıları bulunur. C_0 ile kütle aktarım katsayısı arasındaki ilişki doğrusal ise adsorpsiyonun tamamını dış taraf kütle aktarımı kontrol eder.

1.7.2. İç Difüzyon Kinetiği

Eşitlik 1.9.'da gösterildiği gibi birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarının (q), $t^{0.5}$ ile değişiminde I. bölge dış taraf kütle aktarım direncine işaret etmektedir. Weber-Morris ve McKay-Poots tarafından geliştirilen modele göre q ' nun $t^{0.5}$ ile doğrusal değiştiği II. bölge ise partikül içi difüzyonun hız kısıtlayan basamak olduğunu gösterir ve doğrunun eğimi iç difüzyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılabilir (Eşitlik 1.9). III. bölge ise adsorpsiyonun tamamının partikül içi difüzyon tarafından kontrol edilmediğini, başka mekanizmalarında adsorpsiyon hızının kontrolünde etkin olduğunu göstermektedir.

$$q = f \left[\frac{Dt}{r_p} \right]^{0.5} = Kt^{0.5} \quad (1.9)$$

Bu denklemde,

D : Partikül içi difüzyon katsayısı

r_p : Partikül yarıçapı (cm),

K : İç difüzyon hız sabiti (mg/g.dak^{0.5}) olarak tanımlanır.

$t^{0.5}$ ile iç difüzyon hız sabiti arasındaki ilişki doğrusal ise adsorpsiyonun tamamını partikül içi difüzyon kontrol eder.

1.8. Adsorpsiyon Kinetiği Sabitlerinin Hesaplanması

1.8.1. Pseudo (Yalancı) Birinci Mertebe Kinetiği

Lagergren'in adsorbent kapasitesini baz alıp önerdiği birinci derece kinetik model Eşitlik 1.10'da verilmiştir:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{den} - q) \quad (1.10)$$

Burada k_1 birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir (1/dak). $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t'$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 1.10'un integrali alındığında Eşitlik 1.11 elde edilir.

$$\log(q_{den} - q) = \log q_{den} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1.11)$$

Bu kinetik modelin uygulanabilirliği; $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı t grafiğinin bir doğru vermesiyle mümkündür. q_{den} ve k_1 değerleri doğrunun eğimi ve y eksenini kesim noktasından hesaplanabilir. Ancak bu model, pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli değildir, genellikle adsorpsiyon prosesinin ilk 20-30 dakikası için uygulanabilir. Ayrıca, doğru deneysel q_{den} değerlerinin tayini $t=\infty$ 'da mümkün olacağından birinci derece kinetik model genellikle iyi uyum göstermez.

1.8.2. Pseudo (Yalancı) İkinci Mertebe Kinetiği

İkinci derece pseudo kinetik model de, katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı tahmin eder. İkinci derece model Eşitlik 1.12 ile gösterilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{den} - q)^2 \quad (1.12)$$

Burada k_2 ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg.dak). $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 1.12'ün integrali alındığında Eşitlik 1.13 elde edilir.

$$\frac{1}{q_{den}-q} = \frac{1}{q_{den}} + k_2 t \quad (1.13)$$

Eşitlik 1.13 yeniden düzenlenirse Eşitlik 1.14'de verilen doğrusallaştırılmış şekli elde edilir.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{k_2 - q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (1.14)$$

t/q 'ya karşı t doğrusunun eğiminden ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve k_2 değerleri hesaplanabilir. Bu modelde birinci derece kinetik modelin tersine q_{den} değerinin deneysel olarak belirlenmesine gerek yoktur.

1.9. Adsorpsiyon Termodinamiği

Eşitlik 1.14'de kullanılarak adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) belirlenebilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_1 \quad (1.15)$$

Burada,

R : ideal gaz sabiti (J/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)'dir.

K_1 : Termodinamik denge sabiti

ΔG^0 'ın negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu gösterir.

Aşağıda verilen Eşitlik 1.16 kullanılarak adsorpsiyonun standart entalpi ve entropi değişimleri bulunur.

$$\ln K_1 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.16)$$

Farklı sıcaklıklardaki $\ln K_1$ değerlerinin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından da ΔS^0 bulunabilir. ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'ın pozitif değerleri katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı, negatif değerleri ise ara yüzeydeki düzenliliği göstermektedir.

1.10. Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt yüzey yöntemi (YYY), yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkileri tanımlamak için kullanılabilecek bir grup matematiksel ve istatistiksel teknikten oluşur. YYY'de amaç deneylerin dikkatli bir şekilde tasarlanmasıyla birkaç bağımsız değişkenden (girdi değişkenleri) etkilenen bir cevabı (çıkıktı değişkeni) optimize etmektir. Başlangıçta,

YYY deneysel cevapları modellemek için geliştirilmiştir ve sayısal deneylerin modellemesine daha sonra geçilmiştir. Aradaki fark, yanıt ile oluşturulan hata türündedir. YYY'de hataların rassal olduğu varsayılmaktadır (Baş ve Boyacı, 2007).

YYY bağımsız değişkenlerin etkisini tek başına veya kombinasyon halinde prosesler üzerinde tanımlamaktadır. Bağımsız değişkenlerin etkilerini analiz etmenin yanı sıra, bu deneysel yöntemde matematiksel bir model oluşturulur. Matematiksel modelin grafiksel görünümü yanıt yüzey yöntemini ifade etmektedir (Saguy ve ark., 1984).

Cevap ve veri girişi arasındaki ilişki aşağıdaki Eşitlik 1.17 ile gösterilir:

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \quad (1.17)$$

Burada Y yanıttır, f yanıtın bilinmeyen fonksiyonudur, $x_1, x_2, \dots, x_n$, doğal değişkenler olarak da adlandırılan bağımsız değişkenleri ifade eder. n , bağımsız değişkenlerin sayısıdır ve ε , f ile hesaplanmayan diğer değişkenlik kaynaklarını temsil eden istatistiksel hatadır. Bu kaynaklar, ölçüm hatası gibi etkileri içerir. Genel olarak ε 'nin ortalama sıfır ve varyans ile normal bir dağılıma sahip olduğu varsayılır. YYY kullanılarak yapılan bir optimizasyon çalışmasını üç aşamaya ayırmak mümkündür. İlk aşama, bağımsız parametrelerin belirlenmesi ve bu parametrelerin seviyelerinin belirlendiği ön çalışmadır. İkinci aşama, deney tasarımının seçimi ve model denkleminin tahmini ve doğrulanmasıdır. Sonuncu aşama ise, bağımsız parametrelerin bir fonksiyonu olarak yanıt yüzey eğrileri ve kontur çizimini yapmaktır ve daha sonra optimum noktaların belirlenmesidir (Rehman ve ark., 2013).

YYY ile yapılan deneysel tasarımlardan biri merkezi kompozit tasarımıdır. Bu, ikinci dereceden etkilerin tahmin edilmesini sağlayan, merkez ve eksenel (veya star) noktalardan oluşan bir faktöriyel tasarımıdır. k faktörlerine sahip bir tasarım için, eksenel noktanın tasarım merkezinden uzaklığı $\alpha = 2^{k/4}$ tür. Hesaplanan α değeriyle eksenel noktaları içeren merkezi bir kompozit tasarım, merkezi sınırlandırılmış kompozit tasarım olarak adlandırılır. Eğer bu α değerini kullanmak mümkün değilse, o zaman yüz merkezli merkezi kompozit tasarım olarak adlandırılanı elde etmek için α 'nın 1'e eşit alınabileceği kabul edilmektedir (Baş ve Boyacı, 2007).

1.11. Yerinde Polimerizasyon Yöntemi

Genelde polimer/kil nanokompozitlerinin eldesi için birkaç temel yöntem vardır. Yerinde polimerizasyon yönteminde sıvı monomer ya da monomer çözeltisi ile katmanlı malzeme şişirilir. Böylece tabaka aralarına giren monomerler tabakalanmış bir yapı oluşturur. Polimerleşme ısı veya ışın tarafından, uygun başlatıcının tabakalar arasına difüzyonu tarafından ya da tabakalar arasına şişirmeden önce sabitlenmiş organik başlatıcı veya katalizör tarafından başlatılabilir (Sun ve ark., 2004).Yerinde polimerizasyon yönteminde kil varlığında monomer ve baslatıcı ile polimerizasyon gerçekleşir. Termoset polimer ve normal koşullarda polimerizasyonla elde edilebilen termoplastik polimerler ile nanokompozit elde etmek için bu yöntem sıkça kullanılır.

Yöntem kolay olduğu için ve monomerin tabakalar arasına girerek tabakaları dağıtması ve polimerizasyonun bu şekilde gerçekleşmesi nedeniyle eksfoliye yapı elde etmek kolaydır (Chen, 2004). Bu yöntemde nano boyutlu dolgu maddeleri polimerizasyon esnasında sıvı haldeki polimer monomerlerine direkt olarak eklenmekte ve polimerizasyon işlemi dolgu maddeleri ile birlikte gerçekleştirilmektedir. Böylece dolgu maddelerinin polimerleri üreten monomerler ile bağlanmaları sağlanır (Brody, 2003). Young ve arkadaşlar yerinde polimerizasyon yöntemi ile poliamid ile silisyum dioksitin nanokompozitlerini üretmişlerdir (Yang ve ark., 1998).

1.12. Literatürde BY ile İlgili Yapılmış Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon işlemi birçok kirleticinin gideriminde kullanıldığı gibi boyar madde gideriminde de kullanımı yaygındır. Adsorpsiyon ile su ve atıksulardan tekstil endüstrisinde sık kullanılan sentetik boyar maddelerin giderilmesi üzerine yapılan birtakım çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Tholiso ve ark., (2017); yaptıkları çalışmada kil bazlı minerallerin sentetik boyaların adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Gittikçe kullanımı artan boyaların olumsuz etkilerinin de bir o kadar fazla olduğu vurgulanan bu çalışmada killerin çok yüksek verimlilikte iyi bir adsorpsiyon maddesi olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerini iyileştirmek için killer üzerinde yapılan birkaç değişiklikte daha iyi sonuçlar alındığı saptanmıştır. Bu çalışmada; adsorbent maddesi olan killerin temas süresi, dozajı, boya konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi birkaç parametrenin boyaların

uzaklaştırılmasında etkili rol oynadığı vurgulanmıştır. Boyar madde giderimi için kil minerallerinin daha kolay ulaşılabilir ve ekonomik adsorbentler olduğu belirtilmiştir.

Bhattacharyya ve Sarma, (2003); yaptıkları çalışmada doğal neem ağaçlarının olgun yaprakları kullanılarak boyaların atıksulardan uzaklaştırması için yeni bir adsorbent olabileceği belirtilmiştir (neem ağaçları Türkiye’de “yalancı tesbih ağacı” adıyla bilinmektedir). Adsorpsiyon işlemi farklı konsantrasyonlarda boya çözeltileri kullanılarak, farklı adsorbent dozları ile bir dizi pH değeri ve sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İnce toz halindeki adsorbentin, BY’nin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında çok etkili olduğu bulunmuştur. Adsorbent maddenin uygunluğu Langmuir ve Freundlich izotermi ile adsorpsiyon verilerinin uygunluğunda denge termodinamiği ve kinetik parametrelerin hesaplanmasıyla test edilmiştir. Bulunan değerler ile Neem yaprağının sulu çözeltilerden boyaların giderimi için umut verici bir adsorbent olduğu gösterilmiştir.

Kismir ve Aroguz, (2011); yaptıkları çalışmada, düşük maliyetli adsorbent olarak Saklıkent çamuru kullanarak BY’nin sulu çözeltilerden giderimi için adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Saklıkent çamurunun adsorpsiyon özellikleri sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süresi açısından incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, kinetik ve termodinamik parametreler açısından karşılaştırılmıştır. Saklıkent çamurunda BY’nin adsorpsiyonu için kinetik verilerin, 25 °C’de pseudo birinci dereceden kinetik modeli ve partikül içi modelini desteklemekte olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda BY’nin adsorpsiyonu için en yüksek R^2 değerleri (>0,99) ikinci dereceden adsorpsiyon modelinden elde edilmiştir. Saklıkent çamurunun deneysel adsorpsiyon kapasitesi, sıcaklığın 25°C’den 55°C’ye artmasıyla 9,2 mg/g’dan 9,7 mg/g’a yükseldiği saptanmıştır. Denge sorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyum sağladığı bulunmuştur.

Salem ve ark., (2016); parlak yeşil boya olan BY’nin polianilin/gümüş nanokompozit kullanılarak gideriminde kinetik, denge ve termodinamik uygulamaları ile adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Polianilin/gümüş nanokompoziti (PANI/AgNPs), anilin amonyum peroksidisülfat ile asidik sülfürik asit ortamında (1 M) kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Polianilinin yüzeyi gümüş nanopartiküllerle modifiye edilip, numuneler gümüş nitrat ile PANI arasındaki çeşitli molar oranlarda (1-2,5 molar) hazırlanmıştır. Adsorpsiyon üzerine, temas süresi, başlangıçtaki BY’nin konsantrasyonu, sıcaklık ve nanokompozit dozajının etkisi belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Langmuir izotermi, aktif

alanların PANI/AgNP yüzeylerine homojen dağılımı nedeniyle deney verilerine çok iyi uyduğu sonucuna varılmıştır. Kinetik çalışma ile BY'nin PANI /AgNP'lere adsorpsiyonunun pseudo ikinci dereceden kinetik modeli izlediğini ortaya koymuşlardır.

Rehman ve ark., (2013); sulu çözeltilerdeki BY'nin adsorpsiyonu kırmızı kil kullanılarak araştırmışlardır. Kullanılan kilin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı 100,28 m²/g, gözenek hacmi 0,88 cm³/g ve gözenek çapı da 148,2 Å'dır. Adsorpsiyon deneyleri; başlangıç boya konsantrasyonu 20-100 mg/L, sıcaklık 25-65 °C, pH 2-10, partikül büyüklüğü 58-150 µm, adsorbent dozu 0,3-1,5 g/L ve temas süresi 5-1500 dakika olacak şekilde yürütülmüştür. BY adsorpsiyon prosesinin dengesini tanımlamak için Langmuir ($R^2 = 0,993$), Freundlich ($R^2 = 0,997$), Hansley ($R^2 = 0,997$) ve Redlich-Peterson ($R^2=0,999$) izotermi kullanılmıştır. Çalışmada adsorpsiyon kinetiğinin, pseudo ikinci dereceden kinetik modeli ile iyi uyduğunu belirtmişlerdir. Kırmızı kilin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlarından, ucuz bir adsorbent olan kırmızı kili kullanarak BY boya maddesinin, sulu çözeltiden etkili bir şekilde uzaklaştırılabileceğini göstermişlerdir.

Dahri ve ark., (2017); BY boyar maddesinin sulu çözeltilerden modifiye edilmemiş ve kimyasal olarak modifiye edilmiş Tarap (*Artocarpusodoratissimus*) kabuğu ile adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Sulu çözeltilerden BY'yi adsorbe etmek için tarap kabuğu (TP) ve oksalik asit ile modifiye edilmiş tarap kabuğu (TP-OX) kullanılmıştır. TP'nin yüzey modifikasyonunda karboksil, hidroksil ve amino gibi fonksiyonel grupların BY'nin adsorpsiyonunda rol oynadığı ileri sürülmüştür. Bu adsorpsiyon çalışmasında pH, temas süresi, iyonik kuvvet, başlangıçtaki boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecini araştırmak için adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. BG'nin TP'ye adsorpsiyonu en iyi Freundlich modeline uyarken, TP-OX için ise deneysel veriler en iyi Tempkin modeliyle tanımlanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, TP ve TP-OX için sırasıyla 174 ve 275 mg/g olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmaya göre, her iki adsorbentin adsorpsiyon mekanizmaları pseudo ikinci dereceden kinetik modeli izlemiştir ve film difüzyonunun adsorpsiyon sürecinde önemli rol oynayabileceği sonucuna varmışlardır.

Tan ve ark., (2015); boyaların nanomalzemelerle adsorpsiyonu ve adsorpsiyon mekanizmalarıyla ilgili güncel oluşumları araştırmışlardır. Bu araştırmayla kirlilik yaratan atık boyaların atıksu arıtımında nanomalzemelerin uygulanmasının son yıllarda büyük ilgi gördüğü ve atıksudaki boyaların adsorbe edilmesi için nanomalzemelerin çeşitliliğinin

araştırıldığını vurgulamışlardır. Her nanomateryal için spesifik adsorpsiyon mekanizmaları, özellikle adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılmasıyla ilgili gelişmeler ve toksisite oranları tartışılmıştır. Biriktirilen verilerle, boya atıksuyunun arıtılması için nanomalzemelerin etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermişlerdir. Özellikle nanokitosanın, mükemmel adsorpsiyon performansı, toksisite ve düşük maliyet açısından sürdürülebilirliği nedeniyle ticari uygulamalar için büyük bir potansiyele sahip olduğunu vurgulamışlardır. Nanomalzemeleri kullanan uygulamaların hızla gelişmekle olduğunu ancak bununla birlikte, tekstil boya atıksuyunun arıtılması gibi diğer hususların yeterince araştırılmadığı belirtilmiştir.

Kong ve ark., (2016); poliüretan ile modifiye edilmiş kömür adsorbentinin sulu çözeltilerden BY boyar maddesinin adsorpsiyonunu araştırmıştır. Çalışmada karbonlu malzemelerden (çoğunlukla hidrojen, kükürt, oksijen ve azot) oluşan kömürün boyalara karşı mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesinin olduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada poliüretan ile modifiye edilmiş kömür, köpük malzemeleri kullanılarak köpük teknolojisi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan köpük malzemelerin yapısı ve termal özelliği, FT-IR, TGA, DSC ve SEM ile karakterize edilmiştir. Çalışmada kömür içeriği, adsorbent dozajı ve sıcaklığın BY boya çözeltisinin adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Optimum koşullar altında (% 4 kömür içeriği, 4 mg/mL adsorbent dozu, 40 °C ve 200 dakika temas süresi) yüksek boyama giderim verimi (%99,40) elde edilmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiş olup; adsorpsiyon sisteminin Langmuir izoterm modeli ile iyi bir korelasyon göstermiştir ve BY'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 134,95 mg/g olduğu belirtilmiştir. Sistemin adsorpsiyon kinetiği araştırılmış ve adsorpsiyonunun pseudo ikinci dereceden kinetik modeli izlediğini göstermişlerdir. Bu çalışmayla birlikte poliüretanle modifiye edilmiş kömür köpük malzemelerin BY giderimi için uygun ve basit bir adsorbent olarak kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

Yener, (2014); yaptığı çalışmada tekstil alanında akrilik ip boyamasında kullanılan Basic Yellow 28, Basic Red 46, Basic Blue 41 ve BY boyar maddelerinin sulu çözeltiden Amberlit XAD-4, doğal zeolit klinoptilolit ve aktif karbon adsorbentleri ile uzaklaştırılmasını incelemiştir. Çalışmada adsorbent miktarı, pH ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyona etkisi ölçülmüştür. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich, Temkin adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir. Boyar madde uzaklaştırmada, klinoptilolit adsorbentinin Amberlit XAD-4'den daha etkin olduğu

görülmüştür. Metilen Mavisi ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin, Amberlit XAD-4 üzerine adsorpsiyonunun birinci mertebe adsorpsiyon kinetiğine uyum sağladığı görülmüştür. Ayrıca, difüzyonla ilgili çalışma da yapılmış, boyar maddelerin adsorbentler üzerinde difüzyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla difüzyon ve adsorpsiyon prosesleri üç farklı model ile incelenmiş, Amberlit XAD-4 üzerine Metilen Mavisi ve Basic Yellow 28 adsorpsiyonları için difüzyon katsayılarının 10^{-6} – 10^{-11} cm²/s olduğu bulunmuştur.

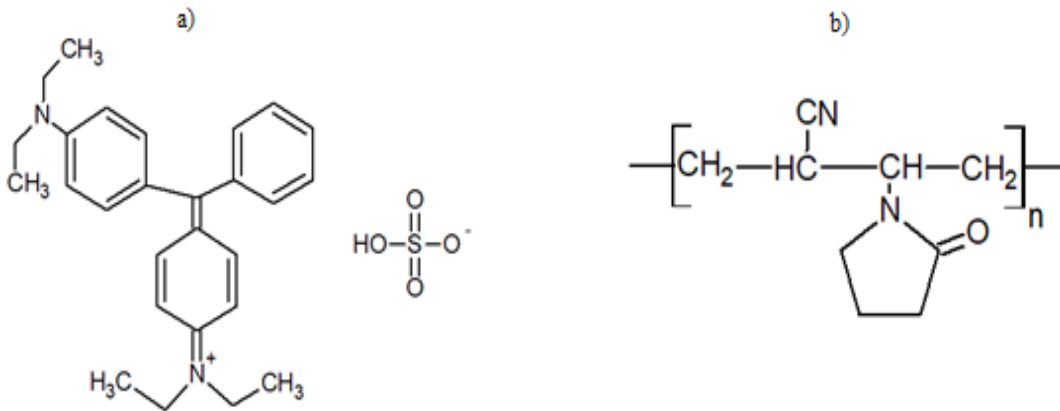
Ghaedi ve ark., (2011); atıksularda kirletici olan BY'nin giderilmesi için esas maddesi meşe palamudundan hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon verimini araştırmışlardır. Hazırlanan adsorbent BET yüzey alanı, FTIR, SEM ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. Adsorbsiyon işleminin etkilerini gözlemlemek için başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent dozu, başlangıç pH'sı ve sıcaklığı gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Bu parametrelerin optimum değerlerinde (25 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 2 g/100 mL adsorbent dozu, 30 dakika temas süresi) %90'dan fazla giderim verimi elde edilmiştir. Boya adsorpsiyonunda, pseudo ikinci dereceden kinetik ve adsorpsiyon sürecinin hız sınırlama aşamasını belirlemek için en uygun modelin iç parçacık difüzyon modeli olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon sisteminin 2,11 mg/g'lik adsorbent kapasitesi ile Langmuir izoterm modeli ile uygunluk gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışmayla meşe palamudundan hazırlanan aktif karbonun atıksu ortamlarından parlak yeşil boyasının adsorpsiyon işlemi ile giderilmesinde uygun bir alternatif olabileceği belirtilmiştir.

Zhang ve ark., (2017); yaptıkları çalışmada kullandıkları adsorbenti, (manyetik kompozit malzeme (Fe₃O₄@SDBS@LDHs), birlikte çökeltme yöntemi ile Fe₃O₄'li çift tabakalı hidroksit ile modifiye edilmiş (SDBS@LDHs) sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) ile hazırlamışlardır. Fe₃O₄@SDBS@LDHs'ın adsorpsiyon dengesinde sonra adsorpsiyon kapasitesi 329,1 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin endotermik ve kendiliğinden olduğunu ve reaksiyon sıcaklığının yükselmesiyle reaksiyon hızının arttığını göstermişlerdir. Adsorpsiyon işleminin tek katmanlı bir adsorpsiyon olduğunu belirten Langmuir modeli ile adsorpsiyon dengesi uyum sağlamıştır. Kinetik çalışmasının sonuçları, adsorpsiyonun pseudo ikinci dereceden modeline iyi uyduğunu göstermiştir. Bu çalışmayla izlenen sonuçlarda adsorbentlerin iyi bir adsorpsiyon performansına sahip oldukları ve BY boyalarının sulu çözeltilerden kolayca adsorbe olacaklarını belirtmişlerdir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Polimer ve Boyar Madde

Yapılan bu tez çalışmasında adsorbent madde olarak kullanılan olan poli(1-vinil-2-pirolidon-ko-akrilonitril)/zeolit kompoziti, 1-vinil-2-pirolidon (VP), akrilonitril (AN) monomerleri ve zeolit kili kullanılarak yerinde polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu yöntemde ilk olarak monomer çözeltileri kil ile karıştırılır. Daha sonra başlatıcı ve sıcaklığın etkisi ile polimerizasyon başlatılır. Yerinde polimerizasyon ile polimer kompozit hazırlama da polimer zincirinin büyümesi ile kil moleküllerinin bu zincir arasında dağıtılması eş zamanlı olarak gerçekleşir. Hazırlanan poli(1-vinil-2-pirolidon-ko-akrilonitril)/zeolit kompoziti ile sulu çözeltilerden BY boyar maddesinin giderimi ve farklı parametrelerin BY giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Monomerler ve boyar madde Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Doğal zeolit ise yerel bir firmadan sağlanmıştır. Parlak yeşil boya anlamına gelen BY'nin kimyasal formülü $C_{27}H_{33}N_2 \cdot HO_4S$ ve molekül ağırlığı 462,65 g/mol'dür. İpek ve yünleri renklendirmek için kullanılan triarilmetan boyalarının bir türevidir. Katyonik bir boyar maddeler ve anyonik boyar maddeler daha toksiktir (Chiang, 2000). BY boyar maddesinin ve poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitinin kimyasal yapısı Şekil 2.1.'de, zeolitinin kimyasal bileşimi Tablo 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. BY boyar maddesinin (a) ve kopolimerinin (b) kimyasal yapısı

Tablo 2. 1. Zeolitin kimyasal bileşimi (% küt/küt)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CuO
68,62	12,64	1,50	0,84	1,89	0,70	3,43	0,75

2.2. Adsorbent Maddenin Sentezi

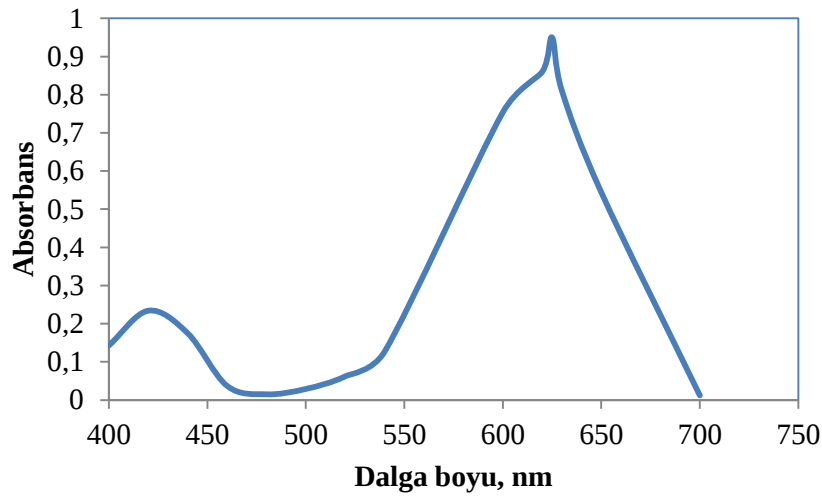
Poli(AN-co-VP)/zeolit kompozitleri yerinde polimerizasyon metodu ile hazırlanmıştır. Bu amaçla, 4 farklı polimerizasyon tüpüne 2 mL AN, 2 mL VP monomerlerinden ve bunların kütlece %20'si oranında zeolit eklenmiştir. Karışımlar ultrasonik su banyosunda 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu karışımlara toplam monomer miktarının %1'i kadar 2,2'-Azobisisobütironitril (AIBN) (0,04 g) başlatıcısından ilave edildikten sonra argon gazından geçirilen tüpler önceden 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılmıştır. 40 dakika sonra polimerizasyon işlemi sonlandırılmıştır. Daha sonra diklormetanda seyreltilen çözeltiler magnetik karıştırıcıda (WiseStir MSH-20A) karıştırılıp hekszanda çöktürülüp, vakumlu etüvde (JSGI-150T JSR) 24 saat kurutulmuştur. Bu işlem diğer üç cam tüp için de tekrarlanmıştır. Hazırlanan kompozit numune etüvde kurutulduktan sonra kullanılmaya hazır hali Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Hazırlanan bu kompozit blendırdan geçirildikten sonra 0,5 mm çaplı elekten elenerek elek altı madde adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.



Şekil 2.2. P(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti

2.3. BY Çözeltilerinin Hazırlanması ve Analizi

Boyar madde çözeltileri belli miktarlarda BY tartılarak saf suda çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı konsantrasyonlerdeki (25-100 mg/L arasında) bu çözeltiler adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. BY analizi için uygun dalga boyunu belirlemek amacıyla UV-spektrofotometre (Shimadzu, UV-1800) cihazı kullanılarak dalga boyu taraması yapılmış ve Şekil 2.3'te görüldüğü gibi en iyi absorbands değeri 625 nm'de elde edilmiştir. Bu nedenle BY analizleri 625 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.3. Adsorbent için dalga boyu taraması

2.4. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli düzendeki adsorpsiyon çalışmaları 50 mL çalışma hacminde 250 mL' lik erlenlerin kullanıldığı 20, 30 ve 40 °C' lerdeki ortam sıcaklıklarında ve sabit karıştırma hızında çalışabilen orbital inkübatörde (Zhicheng, ZHWY-200B) gerçekleştirilmiştir. Arttırılan sıcaklıklar nedeniyle adsorpsiyon çözeltisinin buharlaşmaması için erlenlerin ağızları pamuk tıkaç ve alimünyum folyo ile kapatılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında pH deneyleri dışında pH ayarı yapılmamıştır. Bunun nedeni pH değişimi ile BY parçalanabilmesidir. pH ayarı için 0,1 M NaOH ve H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır. pH deneyleri; 3-10 pH aralığında 0,2 mg/50 mL adsorbent miktarı, 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 30 °C sıcaklık ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlara göre optimum pH belirlenmiştir.

Adsorbent madde miktarının etkisinin incelendiği deneyler; 0,15-0,30 g/50 mL adsorbent madde miktarı aralığında, 4,5 pH'da, 50 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 30 °C sıcaklıkta ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilerek optimum adsorbent dozu belirlenmiştir.

Başlangıç BY konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneyler; 25-100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu aralığında, 0,2 mg/50 mL adsorbent miktarında, 4,5 pH'da, 30 °C sıcaklıkta ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi ise 20-40 °C sıcaklık aralığında, 0,2 mg/50 mL adsorbent miktarında, 50 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 4,5 pH'da ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Kesikli düzendeki tüm adsorpsiyon çalışmalarında poli(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti çözeltiye ilave edilmeden önce, karıştırmadan önceki an $t=0$ olarak alınmıştır. Adsorbent ilave edildikten sonra numuneler karıştırmaya bırakılmıştır. Adsorpsiyon sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında (0, 3, 5, 7, 10, ..., 120 dakika) cam tüplere örnekler alınarak 10 dakika santrifüjlendikten (Nüve, NF 200) sonra sıvı kısım BY analizi için kullanılmıştır. BY analizleri 625 nm dalga boyunda UV-spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

BY'nin giderim verimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

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

Burada C_0 ve C_t sırasıyla $t=0$ ve $t=t'$ 'de çözeltideki BY konsantrasyonudur (mg/L).

Adsorplanmış BY miktarı aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplanmıştır:

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

Burada q_t herhangi bir t anında adsorplanmış BY miktarı (mg/g), V çözeltinin hacmi (L), X_o BY'nin kütlesidir (g).

2.5. Adsorbentin Karakterizasyonu

FT-IR spektrumları, Mattson 1000 FT-IR spektroskopisi kullanılarak 4000-400 cm⁻¹ bölge için kaydedilmiştir. Termal analiz ölçümleri; TGA (termogravimetrik analiz) Shimadzu, TGA-50 cihazı ile oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar (10 °C/dakika ısıtma hızında) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) Shimadzu, DSC-50 cihazı ile (20 °C/dakika ısıtma sıcaklığında) oda sıcaklığından 200 °C'ye kadar dinamik azot atmosferi altında (10 mL/dakikadan az akış hızı) gerçekleştirilmiştir. SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi Hitachi S-3500 cihazı ile XRD (X-ışını kırınımı spektrumu) bir röntgen difraktometresi (Riyacu miniflex-600) kullanılarak ölçülmüştür.

2.6. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Deneysel Dizayn

Çalışmada yanıt yüzey yönteminde (YYY) kullanılan deneysel dizaynlardan biri olan 2³ faktöriyel merkezi kompozit tasarım, adsorbent miktarı (A), başlangıç konsantrasyonu (B) ve temas süresi (C)'nin etkileşimini araştırmak için kullanılmıştır. Bu üç bağımsız değişken için (n=3), merkezi kompozit tasarım beş seviyede (-α, -1, 0, 1, +α) 8 faktöriyel nokta, 6 merkez nokta ve 6 eksenel nokta içeren 20 deney serisi ile gerçekleştirilmiştir. Değişkenlerin çalışma aralığı ve değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Renk giderim verimi tasarım deneylerinden elde edilen yanıt (bağımlı değişken) olarak alınmıştır. Deneyler 30 °C sıcaklık ve doğal pH'da (~4,5) gerçekleştirilmiştir. Design Expert 7 (Stat-Ease, USA) programı proses değişkenlerinin etkileşimini değerlendirmek, bulunan verilerin istatistiksel analizi, varyans analizi (ANOVA) ve grafiksel analizleri için kullanılmıştır. Proses yanıtı ve üç bağımsız değişken arasındaki matematiksel ilişki aşağıdaki kuadratik eşitlik ile ifade edilmiştir.

$$Giderim\ verimi(R, \%) = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.1)$$

Burada,

R : yanıt (BY giderim verimi),

β_0 : sabit katsayı,

β_i : doğrusal katsayılar,

β_{ii} : kuadratik katsayılar

β_{ij} : etkileşim katsayıları

x_i ve x_j : değişkenlerin kodlanmış değerleridir.

Tablo 2.2. BY giderimi için deneysel faktörler ve seviyeleri

Faktör	Aralık ve değerleri				
	$-\alpha(-1,682)$	-1	0	+1	$+\alpha(+1,682)$
A: Adsorbent miktarı (0,2 g/50 mL)	0,05	0,091	0,15	0,21	0,25
B: Başlangıç BY konsantrasyonu (mg/L)	25	40,20	62,5	84,80	100
C: Temas süresi (dak.)	10	38,38	80	121,62	150

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada poli(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti ile BY boyar maddesinin giderimi için adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Tekstil atıksularında bulunan BY boyar maddesinin, kompozit ile adsorpsiyonu işleminde sabit karıştırma hızında çalışan kesikli sistemde, 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda başlangıç pH'ı, kullanılan adsorbent madde miktarı, başlangıç BY konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Kullanılan adsorbent madde, SEM ve FT-IR analizleri yapılarak, adsorpsiyondan önce ve sonra özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Kompozitin TGA, DSC ve XRD 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 izotermi elde edilmiş ve bulunan sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

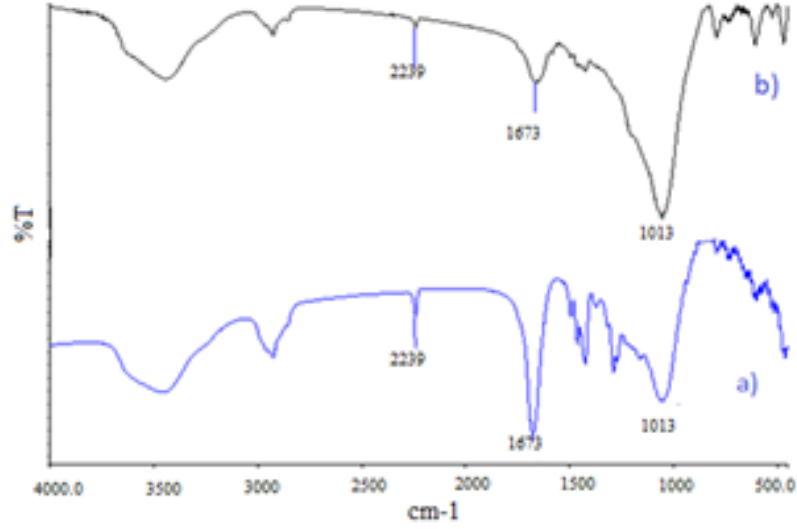
Aynı zamanda BY'nin adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için, poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine ait dış taraf kütle aktarım katsayısı, iç difüzyon hız sabiti ve adsorpsiyon kinetik sabitleri konsantrasyonunun fonksiyonu olarak belirlenmiş, adsorpsiyon termodinamiği de modellenerek termodinamik sabitler bulunmaya çalışılmıştır.

Seçilen üç parametrenin (başlangıç BY konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve zaman) etkileşim etkisi yanıt yüzey yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

3.1. Adsorbent Maddenin Karakterizasyonu

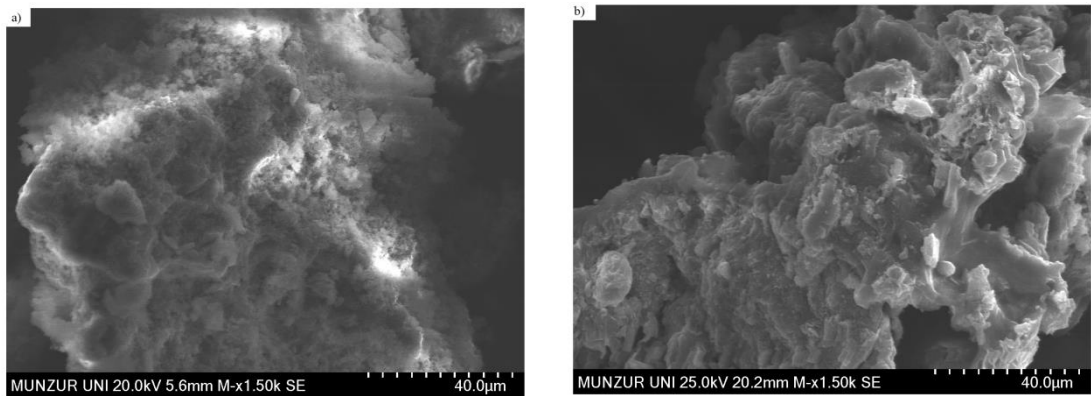
Şekil 3.1, adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra poli(AN-co-VP)/zeolit kompozitinin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlar karşılaştırıldığında, adsorpsiyon işleminden sonra kompozitin kimyasal yapısında önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu, boya molekülleri ve kompozit moleküller arasındaki van der Waals etkileşimi ile açıklanabilir ve adsorpsiyon sürecinin adsorbent madde yüzeyinde gerçekleştirildiğini gösterir. 3400 cm^{-1} 'deki pik zeolit içinde tabakalanmış alümina silikatların OH⁻ gruplarına bağlı olabilir. 1013 cm^{-1} 'deki bant, zeolit içinde Si-O-Si ve Si-O-Al gerilmesine karşılık gelir. Literatürde de benzer sonuçlar bulunmuştur (Vanamudan

ve ark., 2014). 1673 cm^{-1} VP'nin tertiar amidin $\text{C}=\text{O}$ gerilmesinin karakteristik pikidir. Ayrıca, 2239 cm^{-1} 'deki pik, akrilonitriller üzerindeki nitril gruplarını (CN) karakterize eder.



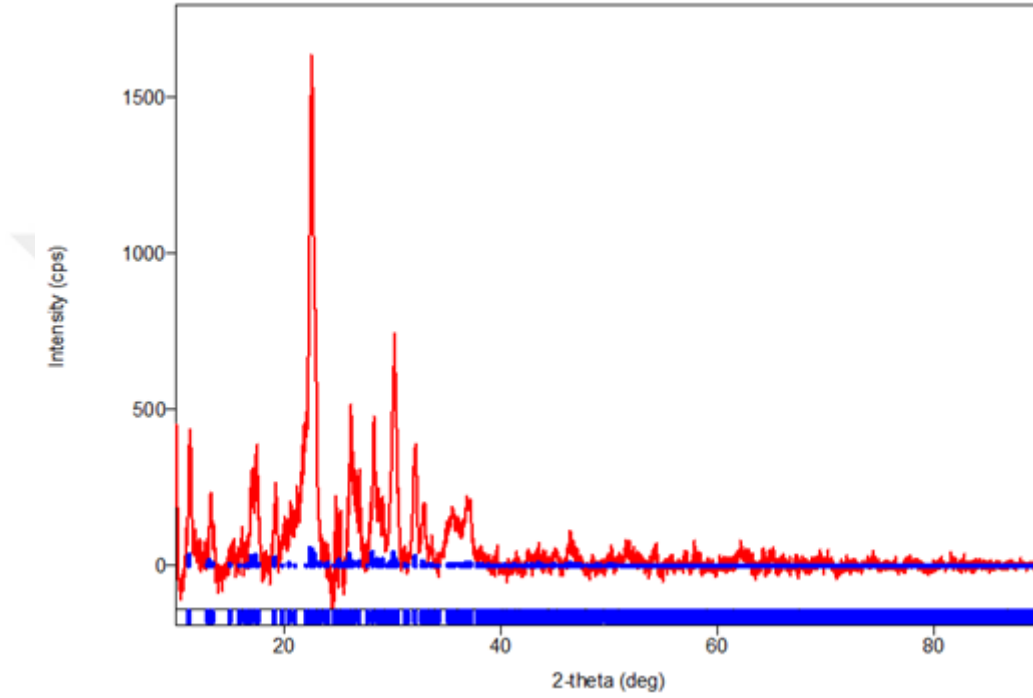
Şekil 3.1. Poli(AN-co-VP)/zeolit kompozitin IR spektrumu, (a: adsorpsiyondan önce b: adsorpsiyondan sonra)

BY adsorpsiyonundan önce ve sonra kompozitin yüzey özelliklerinin analizi için SEM kullanıldı. SEM resimlerinde görüldüğü gibi, polimer yüzeyi çok pürüzlü, boşluklu ve gözeneklidir (Şekil 3.2a). BY molekülleri ile dolduğunda ise yüzey oldukça pürüzsüz olmuştur (Şekil 3.2b). Boyayı adsorplamış polimerik kompozitin morfolojisi saf formdan oldukça farklıdır ve BY'nin kompozit üzerine etkili bir şekilde adsorbe olduğunu SEM resimleri göstermiştir.



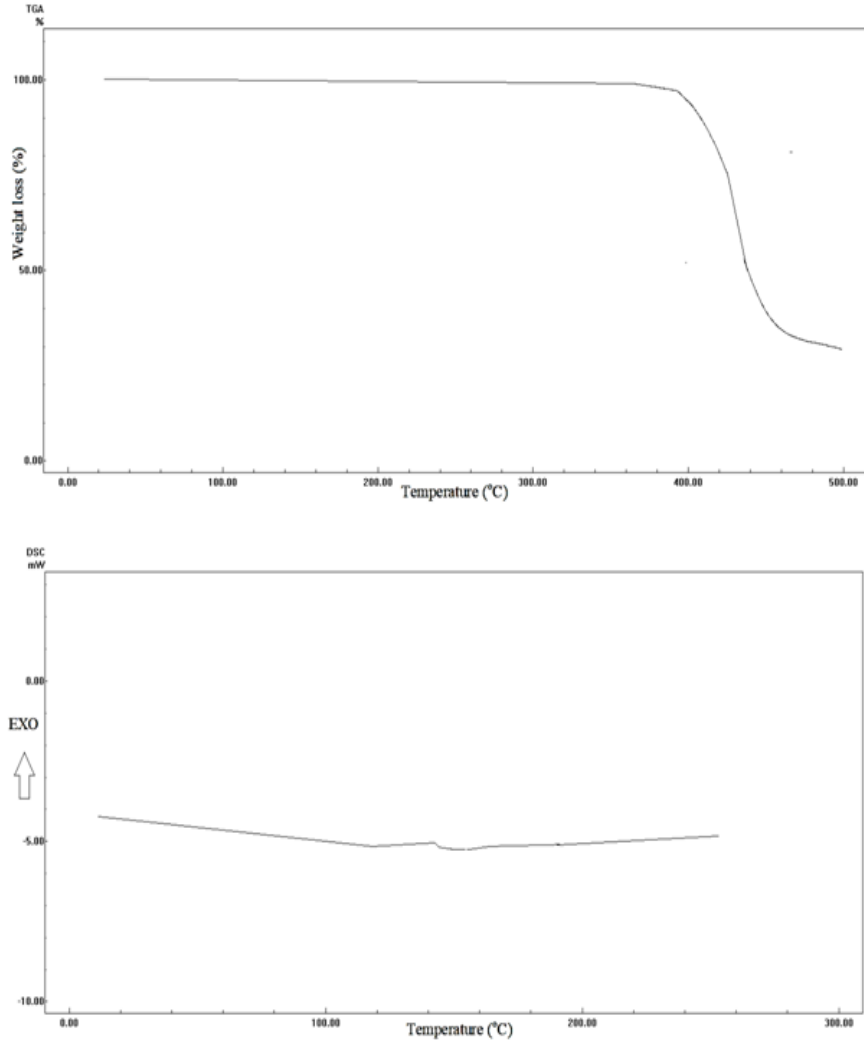
Şekil 3.2. Poli(AN-co-VP)/zeolit kompozitin SEM resimleri, (a: adsorpsiyondan önce b: adsorpsiyondan sonra)

Poli(AN-co-VP)/zeolit kompozitin kristal yapısının kırınım profili, Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Zeolit, XRD ile birçok keskin pik ile karakterize edilir. Bu pikler, literatürle karşılaştırıldığında kompozit yapıda açıkça görülmektedir (Kokotailo ve ark., 1995). Bu, zeolit partiküllerinin yapısını bozmadan yüksek sıcaklıklarda bile polimer moleküllerinde dağılabileceğini göstermektedir.



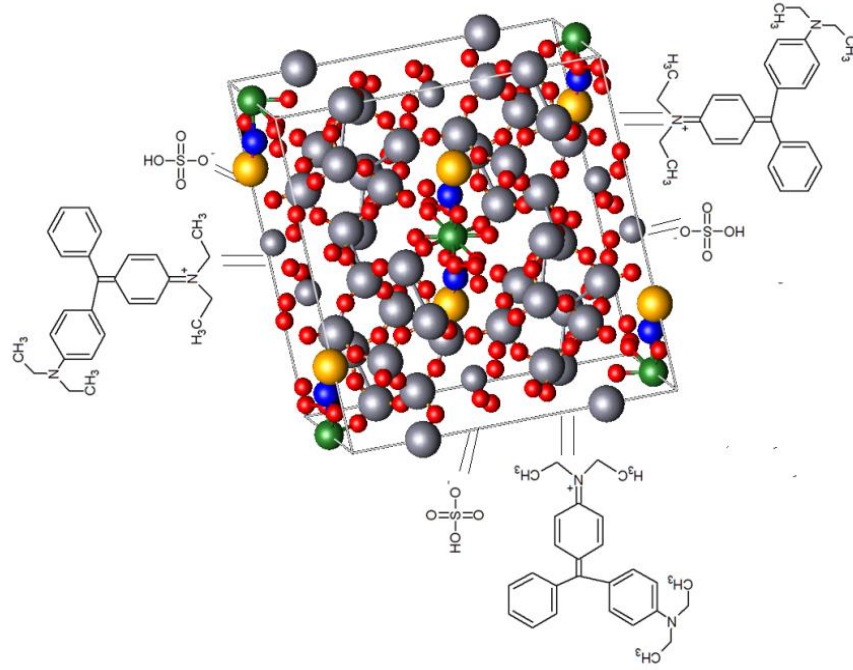
Şekil 3.3. Poli(AN-co-VP)/zeolit kompozitin XRD analizi

Kompozitin termal stabilitesini araştırmak için TGA ve DSC ölçümleri azot gazı içeren ortamda yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 3.4'te verilmiştir. Şekil 3.4a'ya göre, bozunma sıcaklığı 410 °C 'dir ve bozunma tek bir aşamada gerçekleşmektedir. Bu değer, kompozitin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, kompozitin 500 °C 'deki kalıntısı %25 civarındadır. Bu atık miktarının zeolitten kaynaklandığı düşünülmektedir. DSC eğrisinde (Şekil 3.4b), kompozitin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) 152 °C olduğu görülmektedir.



Şekil 3.4. Poli(AN-ko-VP)/zeolit kompozitin a) TGA b) DSC eğrileri

Şekil 3.5’te gösterildiği gibi bir adsorpsiyon mekanizması, adsorbat ve adsorbentin kimyasal özelliklerini dikkate alarak, BY’nin kompozit üzerine adsorpsiyonu için önerilebilir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, aromatik halka ve poli(AN-ko-VP)/zeolit kompoziti içeren boya molekülleri arasındaki π - π etkileşimlerine bağlı olabilir (Yan ve ark., 2015). Ayrıca, van der Waals etkileşimlerinin adsorpsiyon miktarı üzerinde önemli bir etkisi vardır.



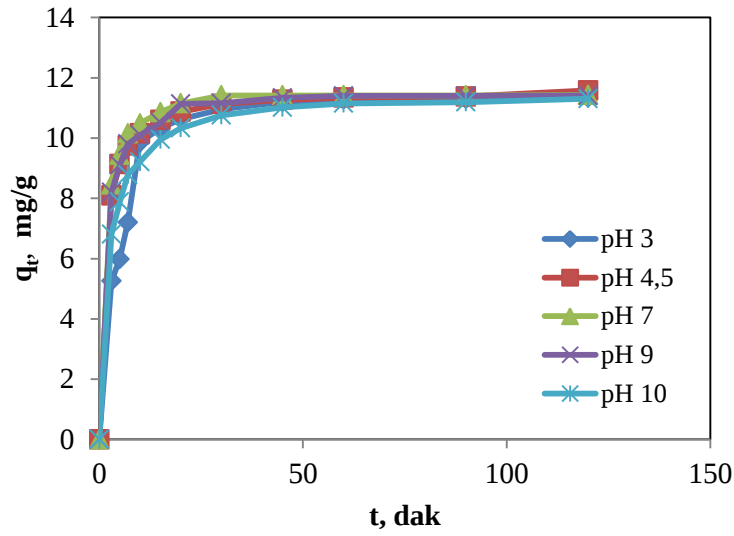
Şekil 3.5. Adsorpsiyon sürecinin şematik gösterimi ve kompozit ile BY arasındaki etkileşimler

3.2. Ortam Parametrelerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

3.2.1. Başlangıç pH'nın Etkisi

Çözeltinin pH değeri tüm adsorpsiyon sürecinde, özellikle de adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir rol oynar. Çözeltinin pH'ını, adsorbentin yüzey yükü, adsorbat molekülün iyonlaşma derecesi ve adsorbentin aktif bölgeleri üzerindeki fonksiyonel grupların ayrışması değiştirebilir (Nandi ve ark., 2009).

Başlangıç pH'nın etkisi 50 mg/L başlangıç BY konsantrasyonunda, pH 3-10 aralığında incelenmiştir. Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi pH ile adsorpsiyon verimi fazla değişmemiştir ve bu nedenle daha sonraki çalışmalarda pH ayarı yapılmamıştır (doğal pH≈4,5). Ayrıca, pH ayarının yapılmaması pH değişiminden kaynaklanan ve yanlış ölçüm yapmaya neden olan BY'nin muhtemel parçalanmasını önlemek içindir. Tablo 3.1'de poli(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında dengede adsorplanan BY miktarları ve % giderim değerleri verilmiştir.



Şekil 3.6. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın etkisi ($X_0=0,2$ g/50 mL, $C_0=50$ mg/L, $T=30$ °C, $KH=300$ rpm)

Tablo 3.1. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında dengede adsorplanan BY miktarları ve % giderim değerleri ($X_0=0,2$ mg/50 mL, $C_0=50$ mg/L, $T=30$ °C, $KH=300$ rpm)

pH	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
3	4,61	11,35	90,78
4,5	3,68	11,58	92,64
7	4,80	11,30	90,41
9	4,28	11,43	91,44
10	4,37	11,41	91,27

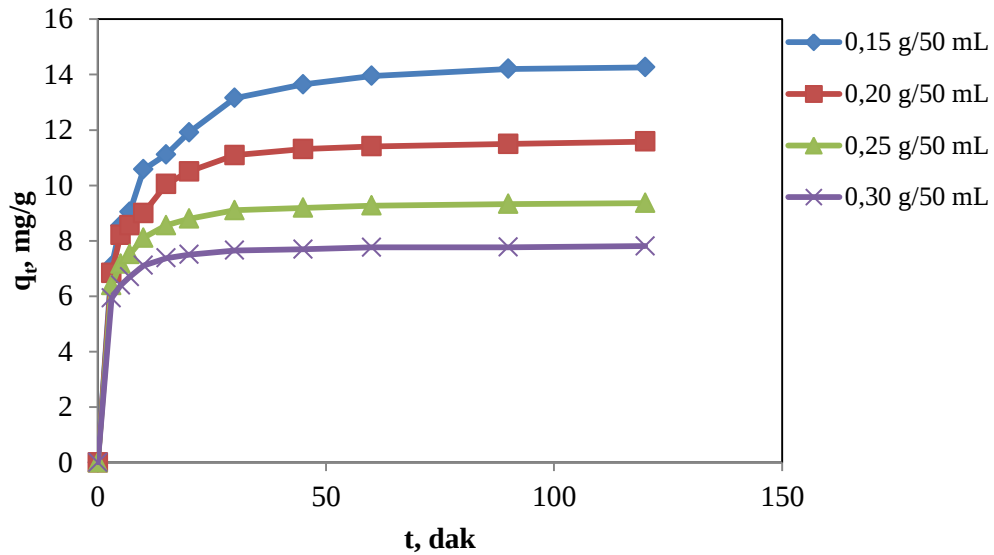
Tablo 3.1'den de görüldüğü gibi 50 mg/L başlangıç BY konsantrasyonunda, dengede birim adsorplayıcı BY miktarı (q_{den}) sırasıyla pH=3 için 11,35 mg/g, pH=4,5 için 11,58 mg/g, pH=7 için 11,30 mg/g, pH=9 için 11,43 mg/g ve pH=10 için de 11,41 mg/g olduğu görülmüştür.

3.2.2. Adsorbent Madde Miktarının Etkisi

Adsorbent madde miktarı boyanın adsorpsiyonu için gerekli yüzey alanı ve bağlanma yerleri sağladığı için uygun miktarda seçimi gerekir. Adsorbent miktarının etkisi 50 mg/L başlangıç BY konsantrasyonunda 0,15-0,30 g/50 mL adsorbent miktarı aralığında incelenmiştir (Şekil 3.7). Sonuçlar adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin

adsorbent miktarı ile ters ilişki gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Adsorbent miktarının 0,15 g/50 mL'den, 0,30 g/50 mL'ye çıkarılması ile boya birikimi %85,59'dan %93,67'ye yükselirken, adsorpsiyon kapasitesi 14,26 mg/g'dan 7,81 mg/g'a azalmıştır (Tablo 3.2).

Adsorbent madde miktarının artması ile adsorpsiyondaki artış, daha fazla adsorpsiyon bölgesi ve temas için daha fazla yüzey alanı kullanılabilirliğe bağlanabilir. 0,25 ve 0,30 g/50 mL adsorbent dozajlarında BY giderim verimi fazla değişmemiştir. Bu durum adsorbentin daha yüksek miktarında toplanma gibi parçacık-parçacık etkileşimi nedeniyle sorbentin toplam yüzey alanının kullanılabilirliğinde bir azalmaya yol açmasıyla açıklanabilir (Hashemian ve ark., 2015). 0,2 g/50 mL adsorbent miktarından sonra giderim veriminin fazla etkilenmemesi ve q_{den} miktarlarının düşmesi nedeniyle sonraki çalışmalar 0,2 g/50 mL adsorbent miktarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi (pH=4,5, $C_0=50$ mg/L, $T=30$ °C, KH=300 rpm)

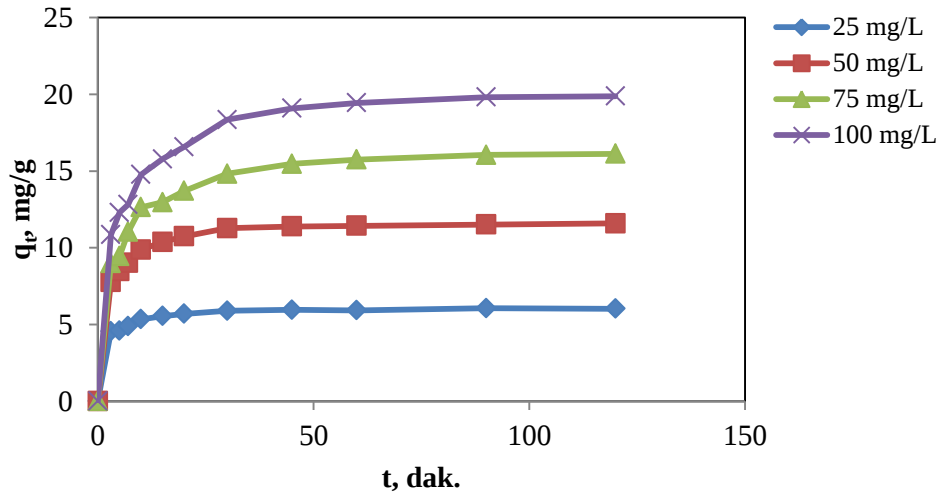
Tablo 3.2. Polimere BY adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında dengede adsorplanan BY miktarları ve % giderim değerleri pH=4,5, $C_0=50$ mg/L, $T=30$ °C, KH=300 rpm)

Adsorbent miktarı (g/50 mL)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
0,15	7,21	14,26	85,59
0,20	3,68	11,58	92,65
0,25	3,19	9,36	93,61
0,30	3,16	7,81	93,67

3.2.3. Başlangıç BY Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç BY konsantrasyonunun, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarına etkisi, çalışma pH değeri olarak saptanan pH 4,5'te 25-100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu aralığında incelenmiştir (Şekil 3.8). Şekilden başlangıçta adsorpsiyon hızının çok fazla olduğu ve daha sonra azaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon dengesine ulaştıktan sonra adsorpsiyon derecesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Ayrıca, daha düşük başlangıç boya konsantrasyonları için, adsorpsiyonun çok hızlı olduğu açıktır. Boya giderim yüzdesi, başlangıç konsantrasyonundaki artışla azalır ve boya 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 3.8. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda başlangıç BY konsantrasyonunun etkisi ($X_0=0,2$ mg/50 mL, pH=4,5, $T=30$ °C, KH=300 rpm)

3.2.4. Sıcaklığın Etkisi

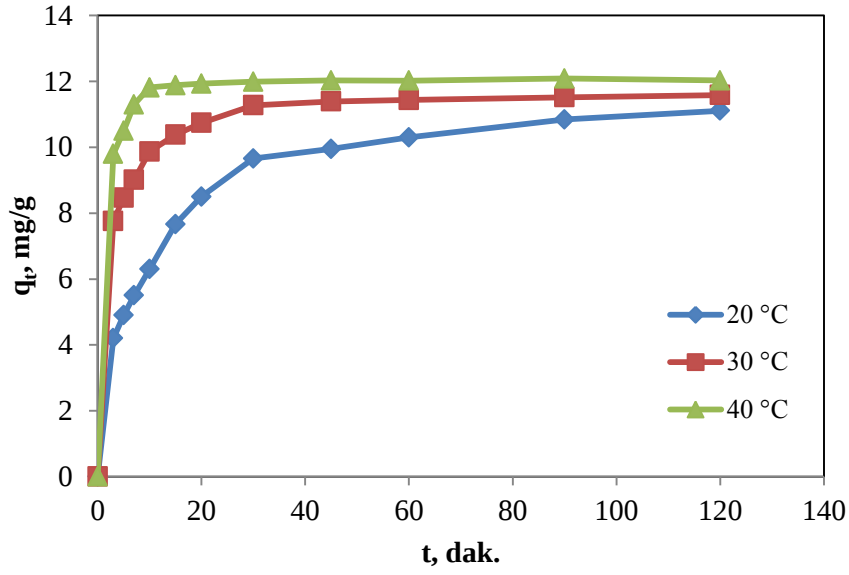
Sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan BY miktarına etkisi çalışma pH değeri olarak saptanan pH 4,5'te 25-100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu aralığında, 20, 30 ve 40 °C sıcaklıkta incelenmiştir (Şekil 3.9). Tablo 3.3'te başlangıç BY konsantrasyonu ve sıcaklığın değiştirilmesiyle elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri verilmiştir. Tablo 3.3'den de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde

artma gözlemlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon değeri $q_{\max}$ (mg/g), 25 mg/L konsantrasyonunda ve 40 °C' de gözlenmiş olup değeri 21,60 mg/g'dır. Ancak 30 °C'nin oda sıcaklığına yakın olması ve 20 °C'ye göre adsorpsiyon veriminin yüksek olması nedeniyle sonraki çalışmalar 30 °C'de yapılmıştır. En yüksek q_{den} değerinin 40 °C'de elde edilmesi sistemin endotermik olduğunu göstermektedir.

Sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun artışı, adsorbent üzerinde adsorpsiyon için uygun aktif yüzey alanlarının artmasına ve ayrıca adsorbentin gözeneklilik ve toplam gözenek hacmindeki artışa bağlanabilir. Adsorpsiyondaki artış aynı zamanda sıcaklıkla sorbenti çevreleyen sınır tabakasının kalınlığının azalmasına ve dolayısıyla sınır tabakasındaki BY kütle transfer direncinin azalmasına bağlı olabilir. Bu aynı zamanda, kinetik enerji artışı ile BY hareket kabiliyetinde artışın ve sıcaklığın yükselmesi ile BY boyar maddesinin artan iç difüzyon hızlarının bir sonucu olabilir. Buradan poli(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti üzerine BY adsorpsiyonunun endotermik yani ısı veren bir tepkime olduğu görülmektedir. Böylelikle proses hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonu içerebilir. Genel bir kural olarak, başlangıç BY konsantrasyonunun arttırılması, adsorbent ve adsorpsiyon ortamı arasındaki kütle transferi dirençlerinin üstesinden gelmek için bir itici güç sağladığından, adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa yol açar. Bu nedenle çalışılan bütün sıcaklıklarda daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında elde edilmiştir.

Tablo 3.3. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan BY miktarları ve % giderim değerleri ($X_0=0,2$ g/50 mL, pH=4,5, KH=300 rpm)

$T, 20\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T, 30\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T, 40\text{ }^{\circ}\text{C}$		
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	5,93	94,84	25	6,03	96,40	25	6,10	97,60
50	11,11	88,90	50	11,58	92,65	50	12,03	96,24
75	14,60	77,85	75	16,13	86,01	75	17,55	93,60
100	17,60	68,50	100	19,88	79,50	100	21,60	86,40

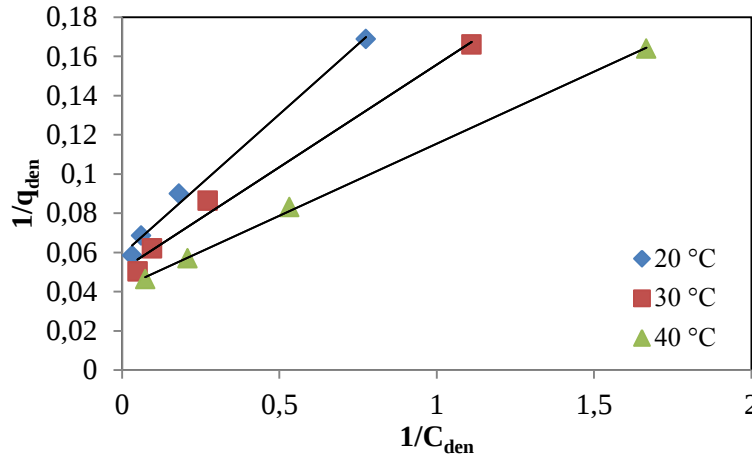


Şekil 3.9. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($X_0=0,2$ mg/50 mL, pH=4,5, $C_0=50$ mg/L, KH=300 rpm)

3.3. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermlerinin Bulunması

BY adsorpsiyonunda, pH 4,5 değerinde elde edilen deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin bulunmasında kullanılmıştır. 20, 30 ve 40 °C sıcaklık değerlerinde elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi serileri sırasıyla Şekil 3.10 ve 3.11’de verilmiştir. Bu izotermi serilerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Tablo 3.4. ve Tablo 3.5’te verilmiştir. Hem Langmuir hem de Freundlich izotermi serilerinin adsorpsiyon sabitlerinden de görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve derecesine 40 °C’ de ulaşılmıştır.

Sıcaklığın 20 °C’den 40 °C’ye yükselmesi ile Langmuir eşitliğinden bulunan q_{max} (mg/g) ve b (L/mg) değerleri sırasıyla; 16,95’ten 23,81’e ve 0,413’ten 0,575’e yükselmiştir. Maksimum kapasiteyi gösteren q_{max} , BY boyar maddesi için adsorbent maddenin toplam kapasitesini gösterir ve q_{max} değerinin q_{den} değerlerinden büyük olması dengede BY’nin adsorbente tek tabaka halinde bağlandığının bir göstergesidir. Diğer Langmuir sabiti olan b ise BY boyar maddesinin bağlanması için adsorbentin ilgisini göstermektedir. 40 °C’de bulunan en yüksek b değeri (0,575) bu sıcaklıkta BY boyar maddesinin adsorbente güçlü bir biçimde bağlandığını gösterir.

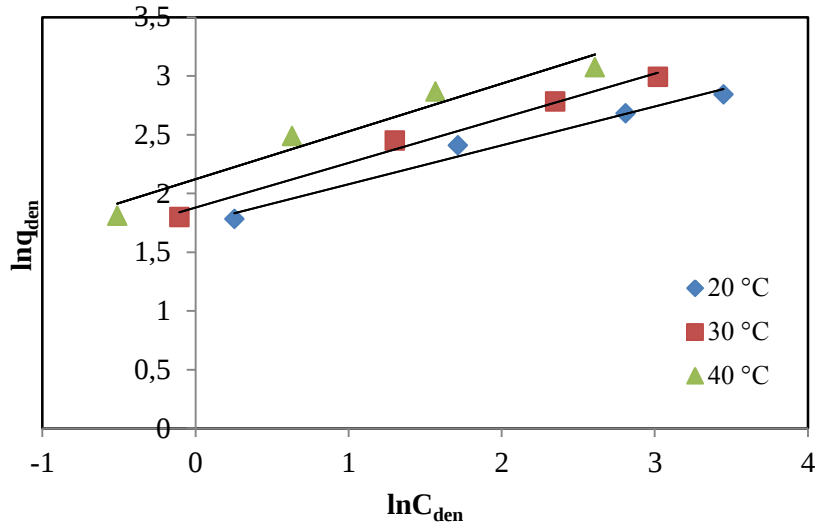


Şekil 3.10. BY'nin Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozit adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_0=0,2$ g/50 mL, pH=4,5, KH=300 rpm)

Tablo 3.4. BY'nin Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

$T, ^\circ\text{C}$	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	R^2
20	16,95	0,413	0,992
30	19,61	0,490	0,989
40	23,81	0,575	0,999

Freunlich sabitlerinden biri olan K_f adsorpsiyon kapasitesinin izafî ölçümü olarak kullanılır. K_f değerleri artan sıcaklık ile yükselmiştir ve en yüksek 40 °C'de 8,331 olarak belirlenmiştir. Bir diğer Freundlich sabiti olan n değeri, adsorbentin BY boyar maddesinin birikim kapasitesi ve adsorplanmamış BY 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 izotermilerden bulunan n değerleri 1'den daha yüksektir. n değerlerinin 1'den büyük olması çalışılan tüm sıcaklıkların BY boyar maddesinin adsorpsiyonu için prosesin etkinliğini göstermektedir.



Şekil 3.11. BY'nin Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_0=0,2$ g/50 mL, pH=4,5, KH=300 rpm)

Tablo 3.5. BY'nin Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde Freundlich Modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

$T, ^\circ\text{C}$	K_f (mg/g)	n	R^2
20	5,737	3,030	0,978
30	6,547	2,632	0,989
40	8,331	2,457	0,949

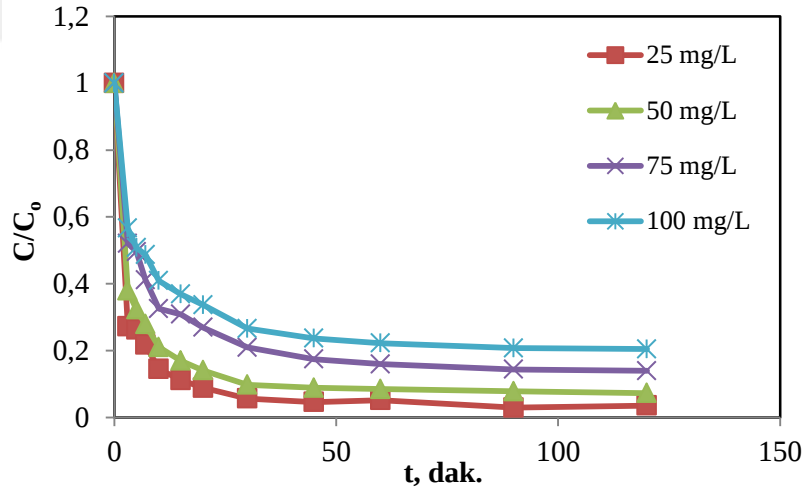
Tablo 3.4 ve 3.5'ten de görüldüğü gibi iki izoterm modelinin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeli ile daha iyi uyum sağladığı görülmüştür.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellemesi ve Kinetik Sabitlerinin Bulunması

BY 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 derece pseudo kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

3.4.1. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

Dış taraf kütle transferi çalışılan sistem için çözünmüş madde difüzyonunun başlangıç hızı ile karakterize edilmektedir. BY boyar maddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç BY konsantrasyonlarındaki kütle aktarım katsayılarını elde etmek için, pH 4,5'te, 30 °C sabit sıcaklıkta ve 25-100 mg/L başlangıç BY konsantrasyonlarında C/C_0 'a karşı t eğrileri çizilmiş (Şekil 3.12) ve bu eğrilere $t=0$ anında çizilen teğetlerin eğimlerinden bulunan k_L değerleri (20, 30 ve 40°C sabit sıcaklıklar için) ise Tablo 3.6.'da sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile dış taraf kütle aktarım katsayısı artarken, başlangıç BY konsantrasyonu yükseldikçe dış taraf kütle aktarım katsayısı azalmaktadır. Bu, BY moleküllerinin kinetik enerjilerinin yükselmesi ve moleküllerin hareket kabiliyetinin artmasıyla birlikte sıcaklık artışı ile BY boyar maddesinin dış taraf kütle aktarım hızının yükselmesinin sonucu olabilir. Bu etki sadece adsorpsiyon süresinin başlangıç periyodunda önemli olmasına rağmen, dış taraf kütle aktarımının ihmal edilemeyeceği de açıktır.



Şekil 3.12. 30 °C'de Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç BY konsantrasyonlarında elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri (pH=4,5, $X_0=0,2$ g/50 mL, KH=300 rpm)

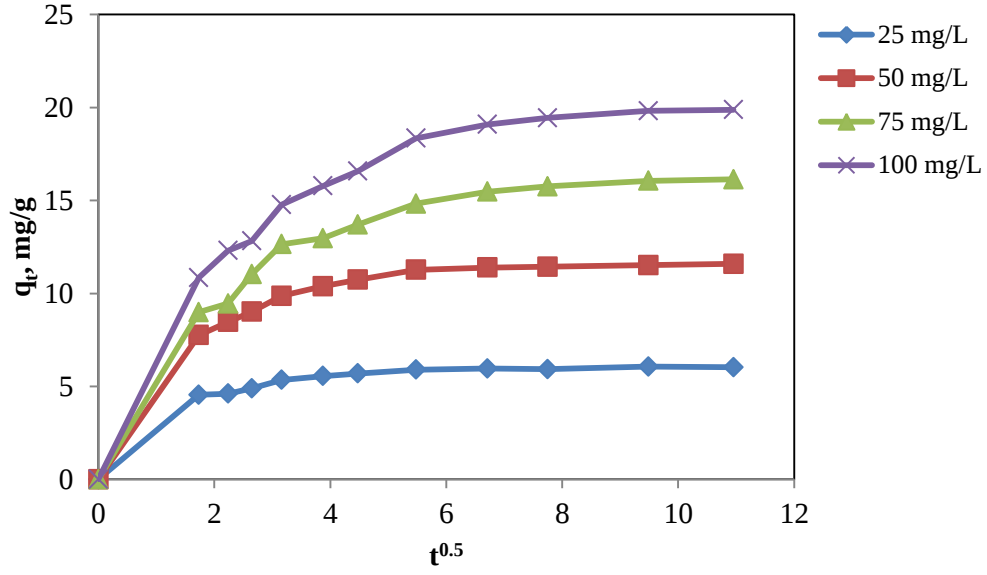
Tablo 3.6. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç BY konsantrasyonlarında elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

C_0 (mg/L)	$T, ^\circ\text{C}$		
	20	30	40
	k_L (cm/dak)	k_L (cm/dak)	k_L (cm/dak)
25	0,020075	0,045994	0,051407
50	0,019750	0,043288	0,045994
75	0,018938	0,032469	0,040588
100	0,015694	0,027057	0,035175

3.4.2. İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

BY boyar maddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç BY konsantrasyonlarındaki iç difüzyon hız sabitlerini elde etmek için, pH 4,5'te, 30 °C sabit sıcaklıkta ve 25-100 mg/L başlangıç BY konsantrasyonlarında q 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri çizilmiş (Şekil 3.13) ve q 'nın $t^{0.5}$ ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunan K değerleri (20, 30 ve 40 °C için) Tablo 3.7'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi sıcaklık ve başlangıç BY konsantrasyonu arttıkça iç difüzyon hız sabiti artmaktadır.

Tüm başlangıç BY boyar maddesi konsantrasyonlarında ve 20, 30 ve 40 °C sıcaklıkta çizilmiş olan $t^{0.5}$ e karşı q eğrileri, tüm eğrilerin aynı genel özelliğe sahip olduğunu ve birkaç basamakta gerçekleştiğini gösteren çoklu doğrusallığa sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Başlangıç BY konsantrasyonu ve sıcaklık ile ilişkili olan başlangıç periyodunda bulunan birinci keskin kısım, adsorbentin dış yüzeyine çözüldüğüden adsorplanan maddenin difüzyonuna veya çözülmüş moleküllerin sınır tabakası difüzyonuna bağlanır. Partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı basamak olduğunu gösteren ikinci doğrusal kısım kademeli tabaka adsorpsiyon evresini göstermektedir. Üçüncü kısım çözeltide kalan düşük BY konsantrasyonuna bağlı olarak yavaşlamaya başlayan iç difüzyonu gösteren nihai denge durumunu göstermektedir. Her bir konsantrasyon ve sıcaklıkta ikinci kısmın doğrusal eğrileri orjinden geçmemiştir. Bu sınır tabakası kontrolünün bazı aşamalarının olduğunu göstergesidir ve bundan başka partikül içi difüzyonun sadece hızı kontrol eden basamak olmadığını göstermektedir.



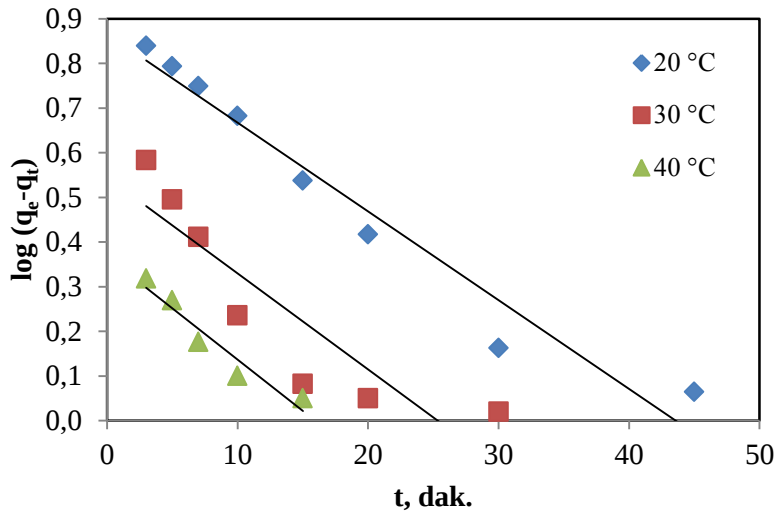
Şekil 3.13. 30 °C’de Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç BY konsantrasyonlarında elde edilen q' ’ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri (pH=4,5, $X_0=4$ g/50 mL, KH=300 rpm)

Tablo 3.7. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitine BY adsorpsiyonunda farklı başlangıç BY konsantrasyonlarında elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

C_0 (mg/L)	$T, ^\circ\text{C}$		
	20	30	40
	K (mg/g.dak ^{0.5})	K (mg/g.dak ^{0.5})	K (mg/g.dak ^{0.5})
25	0,404	0,467	0,518
50	1,022	1.108	1,452
75	1,536	1,826	2,121
100	1,745	2,125	2,753

3.4.3. Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

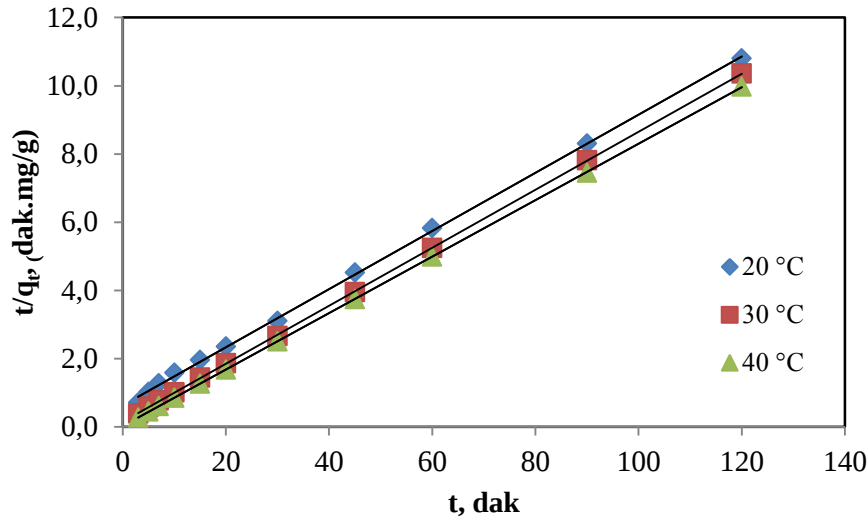
BY boyar maddesinin adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere $\log(q_{\text{den}}-q)$ ’ya karşı çizilen t doğrularından birinci derece hız sabitleri k_1 ve q_{den} değerleri farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 50 mg/L başlangıç BY konsantrasyonunda 20, 30 ve 40 °C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 3.14.’te, çalışılan tüm konsantrasyon ve sıcaklıklarda bulunan k_1 , q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 3.8.’de ikinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur. Tablodan k_1 değerlerinin artan sıcaklıkla arttığı görülmektedir.



Şekil 3.14. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci derece kinetik model grafikleri (pH=3, $X_0 = 0,2$ g/50 mL, $C_0 = 50$ mg/L, KH=300 rpm)

3.4.4. İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

BY boyar maddesinin adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t/q' 'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri k_2 ve q_{den} değerleri farklı başlangıç BY konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. 30 °C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 3.15'de, çalışılan bütün konsantrasyon ve sıcaklıklarda bulunan k_2, q_{den} değerleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 3.8'de birinci derece kinetik model sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Tablodan birinci kinetik modele benzer olarak k_2 değerlerinin artan sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir.



Şekil 3.15. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen ikinci derece kinetik model grafikleri (pH=3, $X_0=4$ g/50 mL, $C_0=50$ mg/L, KH=300 rpm)

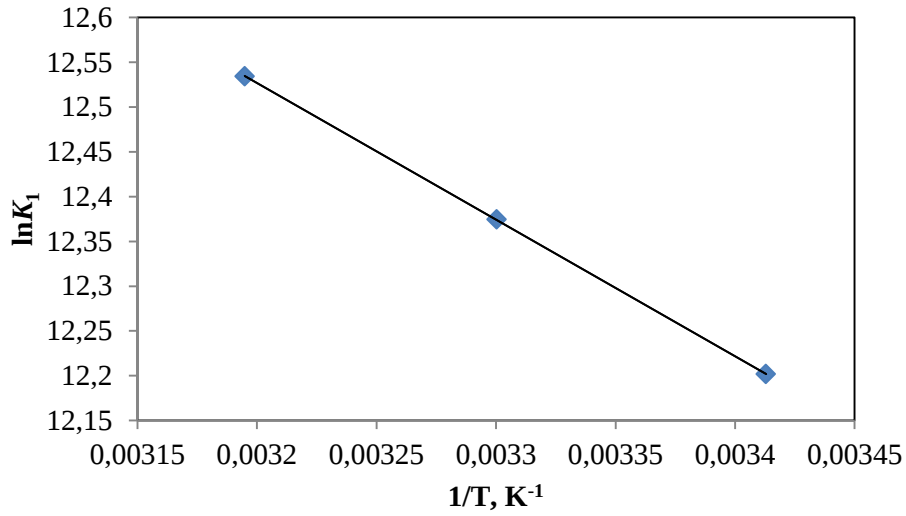
Tablo 3.8. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=4,5, $X_0=4$ g/50 mL, $C_0=50$ mg/L, KH=300 rpm)

T (°C)	Birinci Derece Kinetik Model				İkinci Derece Kinetik Model		
	$q_{den,den}$ (mg/g)	k_1 (1/dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dak)	$q_{den,hes}$ (mg/g)	R^2
20	11,11	0,04375	7,35	0,956	0,01170	11,63	0,999
30	11,58	0,04836	3,50	0,806	0,04722	11,76	0,999
40	12,03	0,05296	2,32	0,925	0,12019	12,20	0,999

Tablodan da görüleceği gibi, ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q_{den} değerleri deneysel q_{den} değerlerine, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan teorik q_{den} değerlerinden daha yakındır.

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

BY boyar maddesinin adsorpsiyonunun termodinamikleri Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi gibi termodinamik fonksiyonlar ile temin edilir. Bu sayede adsorpsiyon sistemlerinin kendiliğinden gerçekleşebilirliği ve sıcaklıkla olan değişimleri tespit edilmiş olur. Bu çalışmada elde edilen termodinamik parametreler Tablo 3.9'da sunulmuştur. Reaksiyon entalpilerinin (ΔH°) ve entropilerinin (ΔS°) hesaplanmasında Şekil 3.16'dan faydalanılmıştır. Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° değerleri, kesme noktasından da ΔS° değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.16. Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda $\ln K_1$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=4,50, $X_0=4$ g/50 mL, KH=300 rpm)

Tablo 3.9. Farklı sıcaklıklarda Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozite BY adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik sabitler

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^\circ, \text{kJ/mol}$	$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol}$	$\Delta S^\circ, \text{kJ/molK}$
20		-29,72	
30	12,67	-31,17	0,14
40		-32,62	

ΔG° 'nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, ΔH° değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔS° 'in pozitif olması katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.

3.6. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Parametreler Arasındaki Etkileşim Etkilerinin Belirlenmesi

3.6.1. İkinci Dereceden Yanıt Yüzey Modeli için ANOVA

Başlangıç BY konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve zamanın BY adsorpsiyonu üzerine etkileşim etkisi YYY kullanılarak incelenmiştir ve BY giderim verimi belirlenmiştir. Seçilen parametrelerin kodlanmış değerleri ve tahmin ve gerçek yanıtları içeren deney tasarımı Tablo 3.10'da gösterilmiştir.

Tablo 3.10. Merkezi kopmozit tasarıma göre deneysel faktörler ve BY giderim sonuçları

Sıra No	Kodlanmış faktörler			% Renk Giderimi		
	A	B	C	Deneysel değer	Tahmin edilen değer	Kalan
1	1,682	0	0	91,94	90,04	1,90
2	-1	-1	-1	80,21	76,26	3,95
3	1	-1	1	99,68	100,00	-0,32
4	0	0	0	80,91	80,92	-0,01
5	-1	1	1	71,30	65,02	6,28
6	0	0	-1,682	77,16	80,33	-3,17
7	0	0	0	80,91	80,92	-0,01
8	-1,682	0	0	41,31	48,54	-7,23
9	0	0	0	80,72	80,92	-0,20
10	1	1	1	93,83	94,01	-0,18
11	0	0	0	82,07	80,92	1,15
12	1	-1	-1	94,12	96,63	-2,51
13	0	0	0	80,91	80,92	-0,01
14	0	0	1,682	93,21	95,37	-2,16
15	-1	1	-1	54,61	50,52	4,09
16	-1	-1	1	83,84	82,93	0,91
17	0	-1,682	0	99,87	99,25	0,62
18	0	1,682	0	66,62	72,56	-5,94
19	0	0	0	80,91	80,92	-0,01
20	1	1	-1	85,66	82,80	2,86

BY giderimi için bağımsız parametreler arasındaki kuadratik ilişki ve tepkisi aşağıdaki denklemle gösterilmiştir.

$$\text{BY Giderimi (\%)} = +80,92 + 12,34A - 7,94B + 4,47C + 2,98AB - 0,82AC + 1,96B^2 - 4,11A^2 + 1,76B^2 + 2,45C^2$$

Denklemde, negatif belirtiler antagonistik etki gösterirken, pozitif işaretler sinerjik etki gösterir. Denklemde görüldüğü gibi A (adsorbent miktarı) ve B (zaman) pozitiftir. Bu, bu faktörler arttığında poli(VP-ko-An)/zeolit kompoziti ile BY adsorpsiyonunun arttığını göstermektedir. Her bir terimin önemi, Tablo 3.11.'de gösterilen *p*-değeri (Prob> F) ile belirlenmiştir. Bu tabloya göre A, B, C ve A² model terimleri anlamlıdır ve tablo *p*-değeri 0,05'ten küçük olan diğer model terimlerinin önemsiz olduğu gösterilmiştir. (*p*> 0,05).

Modelin varyans analizinden (ANOVA) de görülebileceği gibi, verilerin model ile uyumu oldukça önemlidir. 21,30 model *F* değeri ve 0,0001'den düşük *p*-değeri, modelin,

poli(VP-co-An)/zeolit kompozitinin BY üzerindeki adsorpsiyonu için çok önemli olduğunu ifade etmektedir. Tablo 3.11'den de görüldüğü gibi korelasyon katsayısının yüksek değeri ($R^2 = 0,95$), toplam varyasyonun sadece %5'inin model tarafından açıklanamadığını göstermektedir. R^2 'nin daha yüksek değeri ile incelenen deneysel aralıktaki regresyon modelinin uyumluluğunun daha iyi olduğunu ifade eder (Dastkhoo ve ark., 2017). Ayrıca Ayarlanmış R^2 değeri (0,91), modelin BY adsorpsiyonunun tahmin edilen ve deneysel giderme verimi arasında iyi bir uyum gösteren önemli bir faktör olduğunu olduğunu onaylamıştır. Bu nedenle uygulanan model, deneysel değişkenler arasında tahmin yapmak için yeterlidir. Yeterli hassasiyet, sinyal gürültü oranını ölçer. İyi bir model için oranın 4'ten büyük olması istenir (Radnia ve diğ., 2017). Bu çalışmada, modelin yeterli hassasiyet oranı 4'ten büyüktür (16,487) ve bu sonuç yeterli bir sinyal olduğunu göstermektedir. Varyasyon katsayısı (CV), modelin güvenilirliğini tanımlar. Modelin varyasyon katsayısı % 10'un altındaysa, modelin tekrarlanabilirliği dikkate alınabilir ve bu çalışmada CV değeri 5,45 bulunmuştur.

Tablo 3.11. Varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Sum of	DF	Mean	F-	p-değeri	
Model	3734,695	9	414,9661	21,29753	< 0,0001	önemli
A-adsorbent miktarı	2078,46	1	2078,46	106,674	< 0,0001	
B-boya konsantrasyonu	859,93	1,00	859,93	44,13	< 0,0001	
C-zaman	272,85	1,00	272,85	14,00	0,0038	
AB	70,98	1,00	70,98	3,64	0,0854	
AC	5,43	1,00	5,43	0,28	0,6091	
BC	30,69	1,00	30,69	1,58	0,2380	
A^2	243,64	1,00	243,64	12,50	0,0054	
B^2	44,86	1,00	44,86	2,30	0,1601	
C^2	86,52	1,00	86,52	4,44	0,0613	
Kalan	194,84	10,00	19,48			
Uyum Eksikliği	193,62	5,00	38,72	158,07	< 0,0001	önemli
Saf Hata	1,22	5,00	0,24			
Cor Total	3929,54	19,00				
R^2			0,95			
R^2 -Ayarlanmış			0,91			
R^2 -Tahmini			0,62			
Yeterli hassasiyet			16,487			
Varyasyon katsayısı			5,45			

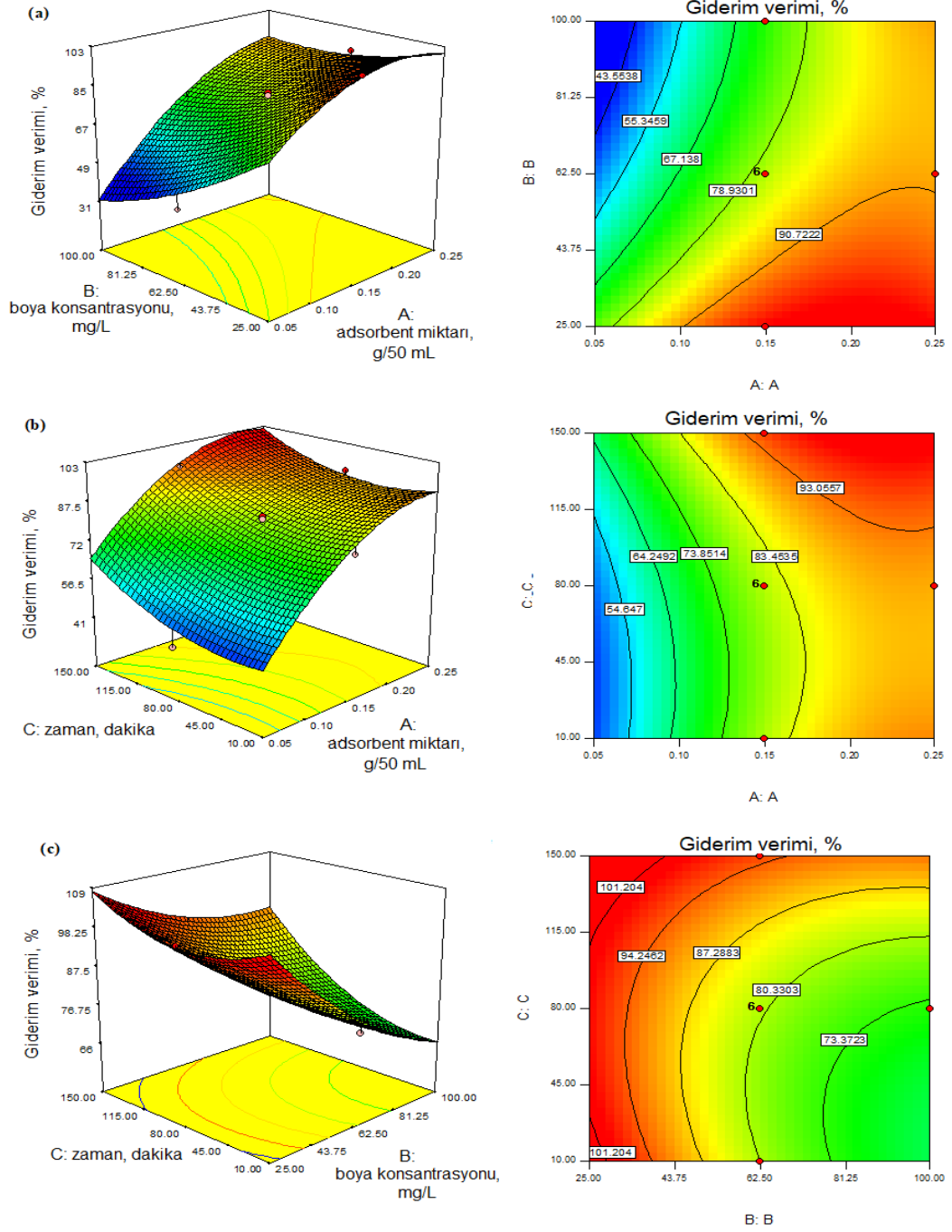
3.6.2. BY Adsorpsiyonu İçin Tepki Yüzey ve Kontur Eğrileri

BY boyar maddesinin uzaklaştırılması üzerine test edilen parametrelerin etkileşim etkisini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzeyi ve 2 boyutlu kontur eğrileri kuadratik modele dayalı olarak Şekil 3.17’de gösterilmiştir. Yanıt yüzey grafikleri, çalışılan parametrelerdeki farklı değerler için giderme verimini (%) tahmin etmede dikkate alınır bir yaklaşım olarak kullanılabilir.

Şekil 3.17a’da, tepki yüzey ve kontur grafikleri, başlangıç BY konsantrasyonu ve adsorbent miktarının fonksiyonu olarak (zaman 80 dakikada sabit tutulmuştur) gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi başlangıç BY konsantrasyonunun artmasıyla, boya giderme verimi düşmüştür. Boya giderme yüzdesinde, yüksek BY konsantrasyonlarında azalma, adsorbentin boya bağlanma alanlarının doygunluğuna bağlı olabilir. Artan adsorbent kütlesi, daha fazla yüzey alanı sağlayarak, boyanın poli(VP-ko-An)/zeolit kompoziti üzerine adsorpsiyonu için daha fazla bağlayıcı bölgeye yol açmaktadır (Dil ve ark., 2017).

Şekil 3.17b, boya giderme verimi üzerine adsorbent kütlesi ve zamanın etkileşim etkisini gösterir (başlangıç BY konsantrasyonu 62,50 mg/L’de sabittir). Boyar madde uzaklaştırılma etkinliğinin, adsorbent kütlesinin artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Buradan adsorbent kütlesinin artması ile aktif bölgelerin varlığında artış olacağı sonucuna varılabilir (Khodam ve ark., 2015).

Şekil 3.17c’de, başlangıç BY konsantrasyonu ve zamanın BY’nin giderim verimi üzerindeki etkilerini gösterirken, adsorbent miktarı 0,15 mg/50 mL’de sabit tutulmuştur. Daha düşük BY konsantrasyonlarında, çözünmüş boya konsantrasyonları az olduğu için boyanın adsorplanacağı serbest reaktif adsorbent bölgeleri fazladır ve böylece boya adsorpsiyonunda bir artış olur. Yüksek boya konsantrasyonlarında ise adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğuna bağlı olarak giderim verimi azalmaktadır (Azqhandi ve ark., 2017).



Şekil 3.17. BY gideriminde elde edilen üç boyutlu yanıt yüzey eğrileri (3D) ve kontur grafikleri

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tekstil endüstrisinin hızla geliştiği dünyada ve ülkemizde çok sayıdaki tekstil fabrikasında sentetik boyar madde kullanılmaktadır. Nüfusun artmasıyla beraber ihtiyaç doğrultusunda tekstil üretimine paralel olarak oluşan atık boyar maddeler çoğu kez doğrudan ya da yeterli miktarda arıtılmadan doğaya verilmektedir. Tekstil atıksuları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atıksular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyar maddeler ve toksik bileşikler içerme olasılığının yüksek olması, alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıksuların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Yapılan bu çalışmada düşük maliyet, yüksek verimlilik, basit tasarım, kullanım kolaylığı sağlayan adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır.

Yapılan çalışmada poli(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti kullanılarak kesikli karıştırmalı kapta sulu çözeltilerden BY boyar maddesinin giderimi araştırılmıştır ve şu sonuçlar elde edilmiştir.

Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompozitiyle BY giderimi üzerine pH'ın etkisini belirlemek için 3-10 pH aralığında çalışılmıştır. 50 mg/L başlangıç BY konsantrasyonunda dengede maksimum birikim değeri pH 4,5'te 11,58 mg/g ve giderim verimi de % 92,64 olarak elde edilmiştir. pH ile adsorpsiyon verimi fazla değişmemiştir ve pH'ın BY giderimi üzerine önemli ölçüde etkisi olmadığı bulunmuştur.

Adsorbent miktarının BY giderimi üzerine etkisini incelemek için 0,15, 0,20, 0,25, ve 0,30 g/50 mL adsorbent miktarlarında çalışılmış ve dengede adsorplanan madde miktarları sırasıyla 14,26 mg/g, 11,58 mg/g, 9,36 mg/g, 7,81 mg/g olmuştur.

Poli(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti ile BY giderimi üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek için 25-100 mg/L aralığında değişen başlangıç BY konsantrasyonlarında 20-40 °C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Artan sıcaklık ile BY giderimi artmıştır. 50 mg/L başlangıç BY konsantrasyonunda dengede maksimum birikim değerleri 20, 30 ve 40 °C için sırasıyla 11,11 mg/g; 11,58 mg/g ve 12,03 mg/g olmuştur. 50 mg/L başlangıç BY konsantrasyonunda BY giderim verimleri ise sırasıyla; % 88,90, % 92,65 ve % 96,24 olarak belirlenmiştir. Genel olarak BY konsantrasyonunun arttırılması adsorpsiyon veriminin azalmasına sebep olmuştur. Maksimum BY adsorpsiyon verimi 40° C sıcaklık

ve 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda % 97,60 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla gözlemlenen adsorpsiyon değerindeki artış olayın endotermik olduğunu göstermiştir.

Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilerden de görüleceği üzere düşük konsantrasyonlarda mevcut adsorpsiyon bölgelerine göre BY boyar madde miktarı düşük olduğu ve daha yüksek adsorpsiyon verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Bunun tam tersi olarak daha yüksek konsantrasyonlarda, adsorbente bağlanma yerlerinin doyması nedeniyle mevcut adsorpsiyonun potansiyelinin dolayısıyla adsorpsiyon verimlerinin azaldığı sonucuna varılmıştır.

Denge verileri; adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki ilişkiyi, adsorbentin kapasitesi hakkında genel bilgi ve adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı için temel gereksinimleri sağlar. Bu çalışmada adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde daha önce yapılan çalışmalarda da çok sık kullanılan izotermier olan Langmuir ve Freundlich izotermiereri kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda 20, 30 ve 40 °C’de adsorbent miktarı sabit (0,2 g/50 mL) tutulurken, başlangıç BY boyar madde konsantrasyonları 25-100 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Freundlich izoterm sabitleri olan K_f ve n' nin büyüklüğü sulu çözeltilerden BY boyar maddesinin poli(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti ile kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini gösterir. Deneysel n değerinin 1’ den büyük olması BY maddesinin adsorpsiyonla bağlandığını göstermektedir. Her iki modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile daha iyi bir uyum sağladığı görülmektedir.

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları adsorbentin tasarlanması ve değerlendirilmesi için potansiyel hız kontrol eden basamakları tanımlamak için de gerçekleştirilmiştir. Dış taraf kütle aktarımı, iç difüzyon, pseudo birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller sorpsiyon prosesinin dinamiklerini test etmek için kullanılmıştır. Çalışma için yapılan deneyler bu modellerin katsayılarını hesaplamak için yapılmıştır. Tüm başlangıç BY boyar madde konsantrasyonlarında ve 20, 30 ve 40 °C bulunan t' ’ye karşı C/C_0 dış difüzyon eğrileri tüm durumlarda adsorpsiyon kinetiklerini kontrole başlamadan önce BY boyar madde konsantrasyonunun başlangıç birikimi boyunca çok hızlı düştüğünü göstermiştir. Sonuçlar başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artması ile dış taraf kütle aktarım katsayılarının ve dış taraf kütle aktarımının azaldığını göstermiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısı değerleri de artmıştır.

Tüm başlangıç BY boyar maddesi konsantrasyonlarında ve 20, 30 ve 40 °C sıcaklıkta çizilmiş olan $t'^{0.5}$ e karşı q eğrileri tüm eğrilerin aynı genel özelliğe sahip

olduğunu ve birkaç basamakta gerçekleştiğini gösteren çoklu doğrusallığa sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Eğrilerin doğrusal kısımlardan bulunan K değerleri artan başlangıç BY konsantrasyonları ve sıcaklık ile artmıştır.

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

Adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerji değişimi Langmuir modelinden bulunan denge sabitleri kullanılarak hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi değerleri negatiftir. ΔG° 'nin negatif değerleri prosesin uygunluğunu ve adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelen doğasını göstermektedir. Adsorpsiyonun standart entalpi değişimi 12,67 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH° 'ın pozitif değeri adsorpsiyonun endotermik doğasını desteklemektedir. Adsorpsiyonun entropi değişimi 0,14 kJ/molK olarak belirlenmiştir. 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 bir risk faktörü olan BY boyar maddesinin, poli(VP-ko-AN)/zeolit kompoziti ile 30 °C'de, pH 4,5'te, 25 mg/L konsantrasyonundaki bir BY boyar maddesi çözeltisini % 96,40'lık giderim verimi ile oldukça iyi adsorbe ettiği, aynı zamanda literatürde bulunan diğer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldığında bu amaç için etkili olduğu sonucuna varılmış olup; adsorbe edilen BY boyar maddesinin ilk konsantrasyonu ile son konsantrasyonu arasındaki giderim verimi Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorbe edilen BY boyar maddesinin ilk konsantrasyonu ile son konsantrasyonu arasındaki giderim verimi

Yapılacak öneriler şu şekilde sıralanabilir;

Büyük miktarda boyar madde içeren atıksular herhangi bir arıtım işleminden geçirilmeden su kaynaklarına, toprağa, yani doğaya geliş güzel bir şekilde deşarj edilmesi sonucunda çevreye ciddi boyutlarda zararlar verdiği bilinmektedir. Gelecek yıllarda su kaynaklarının hızla tükenmesi ve kirlenmesi göz önüne alındığında hızla tükenen su kaynakları üzerinde bir tehdit oluşturan tekstil endüstrisi için uygun arıtma yöntemleri ile sürdürülebilir bir su kullanım politikası uygulanmalıdır.

Özellikle boyar maddelerin de yoğun olduğu atıksuların arıtılması teknolojisinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler gibi çeşitli arıtım yöntemleri vardır. Bu yöntemlerin arasında adsorpsiyonun düşük maliyet, yüksek verimlilik, basit tasarım, kullanım kolaylığı ve toksik maddelere duyarsız oluşu nedeniyle etkili bir yöntem olduğu daha önce yapılan çalışmalarda gösterildiği gibi bundan böyle de sık kullanılan bir yöntem haline getirilebilir. Mevcut var olan su kaynaklarının kirliliğini önlemek için oluşan atıksular su kütlelerine boşaltılmadan önce arıtma tesislerinden geçirilip ya da adsorpsiyon gibi etkili yöntemlerle müdahale edilebilir.

Adsorpsiyon büyük oranda boyar maddenin başlangıç konsantrasyonuna, kullanılan adsorbent miktarına, pH değerine, karıştırma hızına, zamana ve sıcaklığa bağlıdır. Adsorpsiyon için optimal şartlar bulunmak isteniyorsa, boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu ile adsorbent miktarının orantılı olmasına dikkat edilmelidir. Çözeltilerin pH değerleri ayarlanırken, adsorbent yüzeyinin iyon yüküne dikkat edilmelidir.

Kompozitin termal stabilitesini araştırmak için yapılan TGA ölçümü sonuçlarına bakıldığında zaman bozunma sıcaklığının 410 °C olması kullanılan kompozitin oldukça kararlı olduğunu göstermiştir. Bu durum kompozitin yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğunu ve yüksek sıcaklık gerektiren farklı işlemlerde rahatlıkla kullanılabilir olduğunu söylemek mümkündür.

Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında doğayı oldukça olumsuz etkileyen bu boyar maddelerin arıtılması yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon yöntemi daha sık kullanılabilir. Daha sonra yapılacak farklı çalışmalarda farklı boyar madde veya kirleticilerin giderilme yöntemlerini arttırmak ve gözlemlmek amacıyla yeni çalışmalar yapılabilir. Böylelikle elde edilen veriler değerlendirilerek ekosisteme verilen zararlar en aza indirilebilir.

5. KAYNAKLAR

- Altunay, V.**, 2010. Boyar madde giderimin de değişik adsorpların kullanımının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, 106s.
- Anirudhan, T.S., Ramachandran, M.**, 2007. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. *Appl. Clay Sci.* 35:276-281.
- Anirudhan, T.S., Ramachandran, M.**, 2015. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified halloysite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Saf. Environ. Prot.* 95, 215-225.
- Arslan, H.A.**, 2004. Bazı boyar madde gruplarının aktif çamur biyoküttesi tarafından adsorplanabilme özelliği. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 69s.
- Asghar, A., Raman, A.A.A., Daud, W.M.A.W.**, 2015. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *J. Clean. Prod.*, 87:826-838.
- Azghandia, A.M.H., Ghaedib F., Yousefib, M. Jamshidi, M.**, 2017. Application of random forest, radial basis function neural network and central composite design for modeling and optimization of the ultrasonic assisted adsorption of brilliant green on ZnS-NP-AC, *J. Colloid and Interf Sci*, 505:278–292.
- Barışık, Ş.**, 2009. Endüstrilerden çıkan atık çamurların boyar madde giderimin de absorban olarak kullanımının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana, 100s.
- Baş, D., Boyacı, I.H.**, 2007. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology, *J. Food Eng.*, 78:836–845 .
- Başer, İ., İnanıcı, Y.**, 1990. Boyar madde kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü yayını, İstanbul, 216 s.
- Beker, Ü.**, 1986, Kızıldere jeotermal atık sularında iyon degistiriciler ile bor giderilmesi koşulları, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 7-11.
- Bhattacharyya, K.G., Sarma A.**, 2003. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes and Pigments*, 57: 211–222.
- Buthlezi, S.P., Olaniran, A.O., Pillay, B.**, 2012. Textile dye removal from wastewater effluents using bioflocclulants produced by indigenous bacterial isolates. *Molecules*, 17:14260-14274.

- Brody, A.L.**, (2003). Nano, Food Packaging Technology, Food Technology, 57 (12), 52-54.
- Chen, B.**, (2004). Polymer-Clay Nanocomposites: an Overview with Emphasis on Interaction Mechanisms, British Ceramic Transactions, 103 (6), 241-249.
- Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H., Xia, Z.**, 2011. Characterization of anionecationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chem. Eng. J.*, 171:1150-1158.
- Chen, D.M., Chen, J., Wang, X.M., Luan, X.L., Ji, H.P., Xu, F.**, 2011. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by anionic surfactant modified montmorillonite. *Adv. Mater. Res.*, 178:29-34.
- Condon, J. B.**, 2006. Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Netherlands.
- Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S.J.**, 1994. Characterisation of Textile Wastewaters-A Review, *Environ. Technol.*, 15:917-929.
- Çakmak, M. E.**, 2007. Adsorpsiyon Teorisi. www.odevarsivi.com, erişim tarihi: 13/ 06/ 2007.
- Çalık, A., Dursun, A., Y., Aksu, Z.**, 1998. Biyosorpsiyonun atıksulardaki demir (III)-siyanür kompleks iyonlarının giderimine uygulanması, UKMK-3, Atatürk Üniversitesi Bildiri Kitabı, Cilt 2, Erzurum, 1335-1340.
- Dastkhooon, M., Ghaedi M., Asfaram A., Goudarzi A., Mohammadi S. M., Wang S.**, 2017, Improved adsorption performance of nanostructured composite by ultrasonic wave: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies, *Ultrason Sonochem*; 37:94–105.
- Dawood H., Smith A., Forsythe, S.**, 2014. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *J Biotechnol*, 101:49-56.
- Dil, E.A., Ghaedi, M., Ghaedi, A.M., Asfaram, A., Goudarzi, A., Hajati, S., Soylak, M., Agarwal, S., Gupta, V.K.**, 2016. Modeling of quaternary dye adsorption onto ZnO–NR–AC artificial neural network: analysis by derivative spectrophotometry, *J. Ind.Eng. Chem.* 34:186–197.
- Dinçyürek, Ö.**, 2006. Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolünadsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 108s.
- Elemenli, A.**, 2010. Katyonik gemini surfaktantlar C.I. reactive red 180 ve surfaktantlarla olan etkileşimleri. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Trakya, 140s.

- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., ElAlban, A., Barka, N., 2015.** Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resour. Industry*, 9:16-29.
- Erzöz, G., Atalay, S., 2012.** Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan reaktif kırmızı 2 azo boyar maddesinin aktif karbon kullanılarak katalitik ıslak hava oksidasyonu ile gideriminin araştırılması. Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir, 6s.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010.** Review: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, 156:2–10.
- Freundlich, H.M.F., 1906.** Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57, 385–471.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2001.** Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by fungus *Aspergillus niger*. *Adv. Environ. Res.*, 7:239-247.
- Gazigil, L., 2014.** Düşük maliyetli sanayi atıklardan ay çekirdeği kabuğu ile boyar madde gideriminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 93s.
- Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Shojapour, F., Soylak, M., Purkait, M.K., 2011.** A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*, 281:226–233.
- Ghosh, R.K., Reddy D.D., 2014.** Crop residue ashes as adsorbents for basic dye (methylene blue) removal: Adsorption kinetics and dynamics, *Clean Soil, Air, Water*, 42(8):1098-1105.
- Gilman, J. W., 1999.** Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites, *Appl. Clay. Sci.*, 15(1-2):31-49.
- Gupta, S., Bhattacharyya, S., 2010.** Adsorption of Ni(II) on clays, *J. Colloid Interface Sci.*, 295, 21-32.
- Gupta, V.K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T.A., Barakat, M.A., 2013.** Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 193, 24-34.
- Han, Z.X., Zhu, Z., Wu, D.D., Wu, J., Liu, Y.R., 2014.** Adsorption kinetics and thermodynamics of acid blue 25 and methylene blue dye solutions on natural sepiolite. *Synth. React. Inorg. Met.*, 44, 140-147.
- Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P.C., 2000.** Decolorization of wastewater, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 30:449–505.
- Hashemian, S., Dehghanpor, A., Moghahed M., 2015.** $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano spinels as potential sorbent for adsorption of brilliant green, *J. Ind. Eng. Chem.*, 24: 308–314.

- Hassania, A., Karaca, S., Kıranşana, M.,** 2015. Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: A comparative study by using central composite design. *J. Env. Chem Eng.*, 3:2738–2749.
- Hayat, H., Mahmood, Q., Pervez, A., et al.,** 2015. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 154:149-153.
- Kant, R.,** 2012. Adsorption of dye eosin from an aqueous solution on two different samples of activated carbon by static batch method. *J. Water Resour. Prot.*, 4: 93-98.
- Karaoğlu, M.H.,** 2007. Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fiziko kimyasal yöntemler ile giderimi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 268s.
- Khodam, F., Rezvani, Z., Reza, A., Ghadim, A.,** 2015. Enhanced adsorption of Acid Red 14 by co-assembled LDH/MWCNT nano hybrid: Optimization, kinetic and isotherm. *J. Ind. Eng. Chem.*, 21:1286–1294.
- Kismir, Y., Aroguz, A.Z.,** 2011. Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud. *Chem. Eng. J.*, 172:199–206.
- Koby, M., Bayramoglu, M., Eyvaz, M.,** 2007. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *J. Hazard Mater.*, 148:311-318.
- Kokotailo, G.T., Fyfe, C.A.,** 1995. Zeolite structure analysis with powder x-ray diffraction and solid-state nmr techniques. *The Rigaku Journal*, 12(1):1–10.
- Koolman, J., Röhm, H.K.,** 2005. Color atlas of biochemistry, Second Edition, *Georg Thieme Verlag*, Stuttgart, Germany.
- Kong, L., Qiu, F., Zhao, Z., Zhang, X., Zhang, T., Pan, J., Yang, D.,** 2016. Removal of brilliant green from aqueous solutions based on polyurethane foam adsorbent modified with coal. *J. Cleaner Production*, 137:51-59.
- Kono, H.,** 2015. Preparation and characterization of amphoteric cellulose hydrogels as adsorbents for the anionic dyes in aqueous solutions. *Gels*, 1:94-116.
- Kumari, S., Naraian, R.,** 2016. Decolorization of synthetic brilliant green carpet industry dye through fungal co-culture technology. *J. Env. Manage*, 180:172-179.
- Kuyucu, A.E.,** 2013. Zivzik narından elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Van, 113s.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., and Guo, S.,** 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Ind Crop Prod*, 28:294–302.

- Lucas, M.S. Dias, A.A. Sampaio, A. Amaral, C. Peres, J.A., 2007.** Dagradaation of a textile reactive azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton, s reagent-yeast. *Water Research*, 41:1103–1109.
- Mıdık, F., 2011.** Reaktif sarı 145 azo boyar maddesinin ve 2.4 diklorofenoksi asetik asit pestisitinin yüksüz nano demir, fenton ve fotofenton prosesleri ile karşılaştırılmalı giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana, 104s.
- Mu, B., Wanga, A., 2016.** Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4: 1274–1294.
- Ngulube, T., Gumbo , J.R., Masindi , V., Maity, A., 2017.** An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *J. Environ. Manage.*, 191:35-57.
- Özer, A., Özer, D., Dursun, G., 2000.** Kadmiyum (II) ve çinko (II) iyon karışımlarından *Cladophora crispata*’ ya metal iyonlarının adsorbsiyonu, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 12(1): 225-234.
- Pajootan, E., Arami, M., Mohammad, N., 2012.** Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43, 282-290.
- Park, J. H., Jana, S. C., 2003.** The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy-nanoclay composites. *Polymer*, 44, 2091-2100.
- Powell, C. E., Beall, G. W., 2006.** Physical properties of polymer/clay nanocomposites. *Solid State Mater. Sci.*, 10:73-80.
- Preston, C., 1986.** Dyeing of Cellulosic Fibres, *Dyers’ Company Publications*, 147s.
- Purkait, M.K. Gusain, D.S. DasGupta, S. De, S., 2010.** Adsorption behavior of chrysoidine dye on activated charcoal and its regeneration characteristics using different surfactants, *Sep. Sci. Technol.*, 39 (10):2419–2440.
- Radnia, H., Nazar, ARS, Rashidi, A., 2017.** Experimental assessment of graphene oxide adsorption onto sandstone reservoir rocks through response surface methodology. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*; 80:34–45.
- Rehman, M.S.U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M.F., Danish, M., Han, J. 2013.** Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto red clay. *Chem. Eng. J.*, 228:54–62.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001.** Remediation of dyes in textile effluent: a critical rewiev on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technol.*, 77, 247-255.

- Rozzi, A., Antonelli, M., Arcari, M.,** 1999. Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse, *Water Sci. Technol.*, 40(4-5):409-416.
- Saguy I, Mishkin MA, Karel M.** 1984. Optimization methods and available software, part1. *CRC Critical RevFood Sci and Nutr*, 20 (4): 275-299.
- Sağ, Y., Açikel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T.,** 1998. Yarışmalı ve modifiye edilmiş Langmuir modellerinin, krom (VI) ve demir (III) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*’ e simultane biyosorpsiyonuna uygulanması, UKMK-3, Atatürk Üniversitesi Bildiri Kitabı, Cilt2, Erzurum, 1353-1358.
- Salem, M.A., Elsharkawy, R.G., Hablas, M.F.,** 2016. Adsorption of brilliant green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Eur. Polym. J.*, 75:577–590.
- Sarma, G.K., Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G.,** 2016. Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. *J. Environ. Manag.*, 171:1-10.
- Sevgili, S.,** 2015. Ayırma işlemlerinde seçimli konular, Kimya Mühendisliği ders notları, İstanbul Üniversitesi.
- Socha, K.,** 1991. Treatment of textile effluents, *Textile Month*, 12, 52-56.
- Shrivastava, B.,** 2015. Social Issues and Environmental Problems: An assessment, *International Journal of Research –Granthaalayah*, 3(9):1-2.
- Sun, Q., Deng, Y., Wang, Z.L.,** 2003. Synthesis and characterization of polystyrene encapsulated laponite composites via miniemulsion polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289; 288-295.
- Suteu, D., Coseri, S.,** 2015. Applications of polymeric materials as adsorbents for dyes removal from aqueous medium *Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects* (A. Méndez-Vilas; A. Solano, Eds.), 1-9.
- Sülkü, A.S.,** 2012. Atıksulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 151s.
- Şahinoğlu G.,** 2013. Perlit ve mangan oksit modifiye edilmiş perlit adsorbentleri kullanılarak sulu çözeltiden Sb(III) iyonlarının uzaklaştırılması işleminin fizikokimyasal parametrelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 75s.
- Şengül, F., Küçükgül, Y. E.,** 1990, Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, İzmir.

- Tan, K.B., Vakili, M., Horri, B.A., Poh, P.E., Abdullah, A.Z., Salamatina, B.,** 2015. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Sep. Purif. Technol.*, 150:229–242.
- Tholiso A., Williams P.C., Köksel H.,** 2017. A rapid method for the estimation of damaged starch in wheat flours. *J Cereal Sci.*, 39: 139–145.
- Tomar, V., Prasad, S., Kumar, D.,** 2014. Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using citrus limonum (lemon) leaf. *Microchem. J.* 112:97-103.
- Tünay, O., Kabdash, I., Eremektar, G., Orhon, D.,** 1996. Color removal from textile wastewaters, *Water Sci. Technol.*, 34(11):9-16.
- Utracki, L. A., Sepehr, M., Boccaleri, E.,** 2007. Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs) *Polym. Advan. Technol.*, 18(1):1-37.
- Vanamudan, A., Bandwala, K., Pamidimukkala P.,** 2014. Adsorption property of Rhodamine 6G onto chitosan-g-(N-vinylpyrrolidone)/montmorillonite composite, *Int. J. Biol. Macromol.*, 69, 506–513.
- Vasuki, M., Punitha, S., Karthika, M.,** 2017. A comparative study of adsorption of Acid Blue 9 and Brilliant Green from aqueous solution by activated carbon derived from coconut shell and palmyra fruit shell. *Journal of Advanced Applied Scientific Research*, 1(7):1-5.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, K.V.N., Palanivelu, K., Velan, M.,** 2006. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater.*, B133:304–308.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M.,** 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209:172-184.
- Yan, B., Chen, Z., Cai, L., Chen, Z., Fu, J., Xu, Q.,** 2015. Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 39–47.
- Yang, F., Ou, Y., Yu, Z.,** (1998). Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by *in situ* polymerization *Journal of Applied Polymer Science*, 69(2), 355-361
- Yener, J.,** 2004. Organik kirletici adsorpsiyonunun dinamik incelenmesi, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 65s.
- Zeldowitsch, J.,** 1934. Adsorption site energy distribution, *Acta Phys. Chim. URSS* 1, 961–973.
- Zhang, D., Zhu, M., Yu, J., Meng, H., Jiao, F.,** 2017. Effective removal of brilliant green from aqueous solution with magnetic Fe₃O₄@SDBS@LDHs composites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 27:2673–2681.

- Wang, Z., Xue, M., Huang, K., Liu, Z.,** 2011. Textile dyeing wastewater treatment. *Advances in Treating Textile Effluent*. Edited by Peter J. Hauser, 91-116.
- Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G.,** 1998. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *J. Soc. Dyers Colour.*, 114, 38-41.
- Wong, Y., Yu, J.,** 1996. Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Water Res.*, 33(16):3512-3520.
- Worch, E.,** 2012. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes and Modelling. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston.
- URL-1,** <https://www.cevreportal.com/adsorpsiyon-nedir>.
- URL-2,** <https://www.google.com.tr/search?q=boyarmaddelerin+sınıflandırılması>.
- URL-3,** <https://limenya.com/absorpsiyon-ve-adsorpsiyon-arasindaki-fark>.
- URL-4,** https://xzenon34.files.wordpress.com/2012/03/5-ileri-aritma-teknolojileri_ders-notu_cevre-gorevlisi-egitimi_aralik-09_m-kitis.pdf.

ÖZGEÇMİŞ

04.08.1991’de Hakkari’de doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Hakkari’de tamamladım. 2010 yılında lisans eğitimine Munzur Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde başlayıp 2014 yılında lisans eğitimini tamamladım. 2014 yılında Munzur Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladım ve halen devam etmekteyim.

