

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

**BAZI REAKTİF BOYALARIN KİNETİK VE İZOTERM
MODELLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Murat BASAR

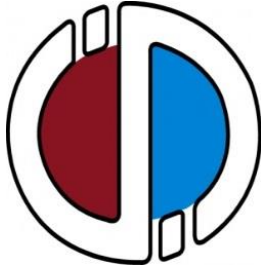
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH

BİLECİK, 2018

Ref. No: 10196762



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

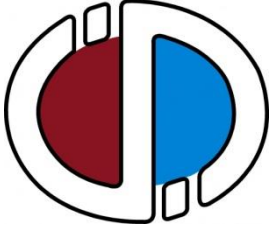
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**BAZI REAKTİF BOYALARIN KİNETİK VE İZOTERM
MODELLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Murat BASAR
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH**

BİLECİK, 2018



ANADOLU UNIVERSITY



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemistry**

**INVESTIGATION OF KINETIC AND ISOTHERM
MODELS OF SOME REACTIVE DYES**

**Murat BASAR
Master's Thesis**

**Thesis Advisor
Assist. Prof. Dr. Hülya SİLAH**

BİLECİK, 2018



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS

JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 06/06/2018 tarih ve 32/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/06/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Murat BASAR'ın "*Bazı Reaktif Boyaların Kinetik ve İzoterm Modellerinin Araştırılması*" başlıklı tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Ersin DEMİR

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun.../.../..... tarih ve sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŐEKKÖR

Yüksek lisansa başladığım ilk günden beri bilimsel ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan ve tez çalışmamı büyük özveri ile yürüten değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH'a teşekkürlerimi sunarım.

Benden gerek ders, gerekse tez aşamasında desteğini esirgemeyen hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER'e teşekkürlerimi sunarım.

Benim bugünlere gelmemde her türlü desteği ve imkanı sağlamaya çalışan sevgili aileme, yüksek lisansa başladığıma sevinen fakat mezun olmamı göremeyen her zaman dualarıyla yanımda olan rahmetli babaanneme, tecrübeleriyle yardımcı olan arkadaşım Osman YAKIŞAN'a, İngilizce çeviriler konusunda bana yardımcı olan manevi ablam Çiğdem ÖZ'e ve Bahar ALKAN'a şükranlarımı sunuyorum.

ÖZET

Reactive Orange 16 boyasının sulu ortamdan giderimi Amberlyst A21 ve heksadesil trimetil amonyum bromür ile modifiye edilmiş filtre kahve atığı kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Tez çalışması kapsamında ilk olarak pH ve temas süresinin Reactive Orange 16 giderimi üzerine etkisi araştırıldı. Elde edilen veriler Reactive Orange 16 boyasının Amberlyst A21 ve heksadesil trimetil amonyum bromür ile modifiye edilmiş filtre kahve atığı tarafından etkin bir şekilde giderildiğini göstermektedir ve 100 ppm'lik başlangıç Reactive Orange 16 derişiminde, pH 2 ve 180 dakikalık temas süresinde en yüksek yüzde giderim değeri Amberlyst A21 adsorbenti için % 90,58 olarak elde edilmiştir. Başlangıç boya derişimi çalışmalarından elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine göre hesaplanmıştır. Kinetik incelemeler yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan tez çalışması sonucunda Amberlyst A21 ve heksadesil trimetil amonyum bromür ile modifiye edilmiş filtre kahve atığı yüzeyinde Reactive Orange 16 boyasının adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Reactive Orange 16, Amberlyst A21, Modifiye filtre kahve atığı

ABSTRACT

Removal of Reactive Orange 16 dye from aqueous solutions were performed adsorption techniques using by Amberlyst A21 and modified waste filtre coffee with hexadecyl trimethyl ammonium bromide. In this thesis study, effects of pH and contact time on removal of Reactive Orange 16 were investigated. The obtained data shown that Reactive Orange 16 were removed effectively by Amberlyst A21 and modified waste filtre coffee with hexadecyl trimethyl ammonium bromide and the maximum removal percentage were 90.58 %; at initial Reactive Orange 16 concentration of 100 ppm and optimum contiditions of pH 2 and contact time of 180 minute. The obtained data from initial dye concentration studies were calculated according to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. The kinetic investigations were carried out using by pseudo first order and pseudo second order kinetic models. As a result of thesis study; adsorption on Amberlyst A21 and modified waste filtre coffee with hexadecyl trimethyl ammonium bromide surface obey to Langmuir isotherm model.

Key Words: Adsorption, Reactive Orange 16, Amberlyst A21, Modified Waste Filtre Coffee

İÇİNDEKİLER

JÜRİ ONAY FORMU

TEŞEKKÜR

ÖZET.....i

ABSTRACTii

İÇİNDEKİLER.....iii

ÇİZELGELERİN DİZİNİ..... v

ŞEKİLLERİN DİZİNİ.....vii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... ix

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİ..... 3

2.1. Boyalar 4

2.2. Reaktif Boyalar 7

2.2.1. Reactive Orange 16..... 7

2.3. Atık Su 9

2.4. Biyolojik Yöntemler 13

2.5. Adsorpsiyon 14

2.5.1. Adsorbentler 15

2.6. Biyosorpsiyon..... 16

2.7. Adsorpsiyon İzotermi ve Kinetikleri 17

2.8. Adsorpsiyon Termodinamiği..... 20

2.9. Literatür Özeti 21

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 25

3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Adsorbentler 25

3.1.1. Amberlyst A21 25

3.1.2. Filtre kahve (FK) ve modifiye edilmiş filtre kahve atığı 25

3.2.	Reactive Orange 16 Çözeltilisinin Hazırlanması.....	25
3.3.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	25
3.4.	Deneysel Yöntem	27
4.	DENEYSEL BULGULAR.....	29
4.1.	Reactive Orange 16'nın Spektrofotometrik Tayini	29
4.2.	Reactive Orange 16'nın Adsorpsiyonu Üzerine pH ve Temas Süresinin Etkisi	30
4.3.	Reactive Orange 16'nın Adsorpsiyonu Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi	38
4.3.1.	Amberlyst A21 yüzeyine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonuna adsorbent miktarı etkisinin incelenmesi.....	38
4.3.2.	HTAB-FK Yüzeyine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi.....	39
4.4.	Reactive Orange 16 Giderimi Üzerine Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi	40
4.5.	İzoterm İncelemeleri	42
4.6.	Kinetik İncelemeler.....	50
4.6.1.	Yalancı birinci dereceden kinetik modeli	50
4.6.2.	Yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	52
5.	SONUÇLAR.....	54
	KAYNAKLAR.....	57
	ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELERİN DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Kimyasal yapıyı temel alan boya sınıflandırması.	5
Çizelge 2.2. Reactive Orange 16'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri.	9
Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal süreçleri içeren su arıtma teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları	10
Çizelge 2.4. Tek bileşenli sistemleri içeren adsorpsiyon izoterm modelleri.	18
Çizelge 2.5. Tek bileşenli sistemleri içeren kinetik izoterm modelleri.	20
Çizelge 4.1. Amberlyst A21 yüzeyine Reactive Orange 16 adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi	32
Çizelge 4.2. Reactive Orange 16'nın filtre kahve atığı ile giderimine çözelti pH'nın etkisi	35
Çizelge 4.3. Reactive Orange 16 adsorpsiyonu üzerine filtre kahve atığı modifikasyonunun etkisi	35
Çizelge 4.4. Reactive Orange 16'nın HTAB-FK üzerine adsorpsiyonunda çözelti pH'ı ile yüzde giderim değerlerinin değişimi	36
Çizelge 4.5. Amberlyst A21 miktarının Reactive Orange 16'nın yüzde giderim değerleri üzerine etkisi	38
Çizelge 4.6. Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda başlangıç boya derişimi ile q_e ve % G değerlerinin değişimi	41
Çizelge 4.7. HTAB-FK yüzeyine Reactive Orange 16'nın giderimi üzerine başlangıç boya derişiminin etkisi	41
Çizelge 4.8. Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri.	43
Çizelge 4.9. Amberlyst A21 yüzeyine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda Freundlich izoterm eşitliği ve hesaplanan izoterm sabitleri.	44
Çizelge 4.10. Amberlyst A21 ile Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda elde edilen Temkin izoterm eşitliği ve hesaplanan izoterm sabitleri.	46
Çizelge 4.11. HTAB-FK kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm eşitliği ve hesaplanan izoterm sabitleri.	46

Çizelge 4.12. HTAB-FK kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm eşitliği ve hesaplanan izoterm sabitleri.	47
Çizelge 4.13 . HTAB-FK ile Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda elde edilen Temkin izoterm eşitliği ve hesaplanan izoterm sabitleri.	48
Çizelge 4.14. Farklı başlangıç derişimlerinde HTAB-FK ve Amberlyst A21 kullanılarak Reactive Orange 16 giderimi için hesaplanan R_L değerleri.	49
Çizelge 4.15. Reactive Orange 16 Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik değerleri.	51
Çizelge 4.16. 100 ppm Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikleri ve sabitleri.	52



ŞEKİLLERİN DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Çevresel kirleticilerin sınıflandırılması	3
Şekil 2.2. İyonik yüklerine göre boyaların sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.3. Reaktif boyaların genel moleküler yapısı ve tez çalışmasında kullanılan Reactive Orange 16'nın moleküler yapısı	8
Şekil 2.4. Düşük maliyetli adsorbentler.....	16
Şekil 2.5. Biyosorpsiyon sürecinde yer alan farklı mekanizmalar.....	17
Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılan UV-Vis spektrofotometre.....	26
Şekil 3.2. Deneyisel çalışmalarda kullanılan Mika marka çok noktalı manyetik karıştırıcı.....	27
Şekil 4.1. Reactive Orange 16 için UV-Vis spektrumu.....	30
Şekil 4.2. Amberlyst A21 adsorbentinin A) Reactive Orange 16 adsorpsiyonundan önceki B) Reactive Orange 16 adsorpsiyonundan sonraki görünümü.....	31
Şekil 4.3. Amberlyst A21 ile Reactive Orange 16'nın % giderimi üzerine pH etkisi ..	32
Şekil 4.4. 100 ppm Reactive Orange 16 çözeltisi (a) Adsorpsiyondan önce (b) Adsorpsiyondan sonra	33
Şekil 4.5. Filtre kahve atığı ile Reactive Orange 16'nın yüzde giderimine modifikasyon türünün etkisi	36
Şekil 4.6. Çözelti pH'ı ile FK ve HTAB-FK yüzeyinde Reactive Orange 16 adsorpsiyonunun değişimi.....	37
Şekil 4.7. Reactive Orange 16'nın giderim yüzdelerinin Amberlyst A21 miktarı ile değişimi.....	39
Şekil 4.8. Reactive Orange 16'nın yüzde giderim değerlerinin HTAB-FK miktarı ile değişimi.....	40
Şekil 4.9. Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm eşitliği ve grafiği.....	43
Şekil 4.10. Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği ve eşitliği.....	44
Şekil 4.11. Amberlyst A21 yüzeyine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda elde edilen Temkin izoterm eşitliği ve grafiği.....	45

Şekil 4.12. HTAB-FK kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm eşitliği ve grafiği.	46
Şekil 4.13. HTAB-FK kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm eşitliği ve grafiği.	47
Şekil 4.14. HTAB-FK kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Temkin izoterm eşitliği ve grafiği.	48
Şekil 4.15. Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği ve eşitliği.	51
Şekil 4.16. 100 ppm Reactive Orange 16 için yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait grafik ve denklem.	52



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklamalar
A_T	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti
b_T	Temkin izoterm sabiti
C	Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabit
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
C_0	Başlangıç Reactive Orange 16 derişimi
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan Reactive Orange 16 derişimi
dk.	Dakika
% G	% Giderim
ΔG	Serbest enerji değışimi (Gibbs serbest enerjisi)
g	Gram
q_e	Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı
q_m	Adsorpsiyon kapasitesi
q_t	t zamanında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı
ΔH	Entalpi değışimi
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti
k_1	Hız sabiti
k_2	Hız sabiti
L	Litre
m	Adsorbent miktarı
mg	Miligram
n	Adsorpsiyon şiddeti
nm	Nanometre
ppm	Toplam madde miktarının milyonda biri
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)

R_L	Boyutsuz ayırma faktörü
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
ΔS	Entropi değişimi
V	Çözelti hacmi

Kısaltmalar	Açıklama
DTAB	Dodesil trimetil amonyum bromür
DTAB-FK	Dodesil trimetil amonyum bromür ile modifiye edilmiş filtre kahve atığı
FK	Filtre kahve atığı
HTAB	Heksadesil trimetil amonyum bromür
HTAB-FK	Heksadesil trimetil amonyum bromür ile modifiye edilmiş filtre kahve atığı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
UV-Vis	UV-Görünür bölge

1. GİRİŞ

Yoğun kentleşme ve sanayileşme faaliyetleri doğaya önemli miktarda farklı türdeki atıkların salınmasına neden olmaktadır. Atık sularda bulunan çeşitli kirleticiler genellikle toksik metaller ile uçucu olan veya olmayan bozunmaya karşı dirençli organik bileşikler, boyalar ve boyar maddeler, süspansiyon halinde katı maddeler, parazitler ve mikrobiyal patojenleri içerir (Keskin, vd., 2015). Günümüzde üretilen boya ve boyar maddelerin büyük bir çoğunluğu sentetiktir. Tekstil endüstrisinde genellikle pamuk ve poliester gibi kumaşların boyanması amacıyla sentetik organik boyalar kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinin yanı sıra bu sentetik boyalar deri, kağıt, plastik, kozmetik, ilaç ve gıda sanayisinde de artan bir kullanım alanına sahiptir. Sentetik boyalar kompleks aromatik molekül yapısına sahiptir ve bu kompleks yapı boya molekülünün daha kararlı olmasına ve biyolojik olarak daha zor parçalanmasına neden olmaktadır (Mane, vd., 2007; Gong, vd., 2005). Dünya genelinde tekstil sanayisinde kullanılan boyaların yaklaşık %10-15'i boyama prosesi sırasında kayba uğramakta ve atık suya geçmektedir (Şahinkaya, 2017). Bu nedenle, tekstil sanayisi faaliyetleri sonucu meydana gelen atık sular çevre kirliliğinin temel nedenlerinden biridir ve günümüzde sanayi atıklarında bulunan boya ve boyar maddelerin giderimi büyük önem taşımaktadır.

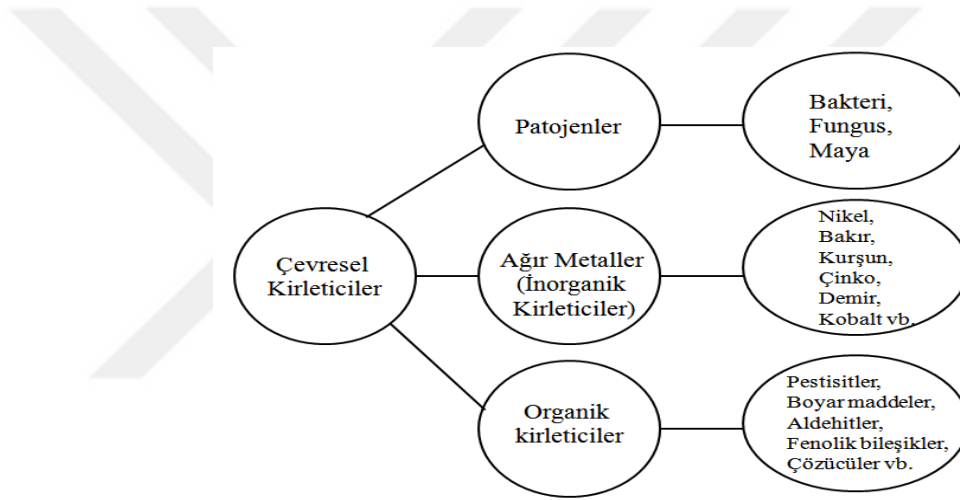
Atık suların çevreye deşarj edilmesinin neden olduğu olumsuz koşullar ve halk sağlığı için oluşturduğu sorunlardan dolayı çeşitli atık su arıtma yöntemleri geliştirilmiştir. Filtrasyon, flokülasyon, aktif kömür adsorpsiyonu ve iyon değiştirici reçineler atık su arıtımında kullanılan geleneksel yöntemler arasında sayılabilir. Kirleticilerin gideriminde kullanılan yüksek maliyetli bu yöntemler yasal atık limitlerini sağlamada yetersiz kalmışlardır. Sonuç olarak düşük maliyetli ve yüksek etkinliğe sahip yeni arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, evaporasyon ve membran proseslerini içeren yeni giderim yöntemleri geliştirilmiştir (Rajasulochana ve Preethy, 2016).

Reaktif boyalar tekstil endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Atık sulardaki boya kalıntılarının %10-50'sini reaktif boyaların oluşturduğu tahmin edilmektedir ve bu boyalar yüksek renk şiddetine sahiptir. Yapılan araştırmalar reaktif boyaların ekosistem üzerine toksik etkilere neden olduğunu göstermektedir (Janaki, vd.,

2012). Reactive Orange 16 boyasının da içerisinde yer aldığı vinil sülfon grubu boyalar atık sularda yer alan boya kirleticilerinin önemli ve büyük bir grubunu oluşturur. Bu boyalar pamuk, ipek, yün, naylon, kağıt, ahşap ve sentetik kumaşların boyanmasında kullanılır. Reaktif boyalar ışık, ısı ve yükseltgeyici reaktiflere karşı kararlı oldukları ve de biyolojik olarak parçalanmadıkları için atıklardan uzaklaştırılmaları oldukça zordur (Kim, vd., 2015). Bu sebeplerden dolayı bu tez çalışmasında reaktif boya olarak Reactive Orange 16 seçilmiş ve Reactive Orange 16'nın sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için polimerik bir reçine, filtre kahve atığı ve modifiye edilmiş filtre kahve atığı gibi farklı adsorbentler kullanılmıştır. Konu ile ilgili yapılan literatür araştırmaları sonucunda Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu ile ilgili olarak Amberlyst A21 polimerik reçinesinin ve modifiye edilmiş filtre kahve atığının adsorbent olarak kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Adsorpsiyon yöntemi ile kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorbentin ve adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri, çözelti pH'sı, sıcaklık, temas süresi ve çözeltideki adsorbat derişimi önemli adsorpsiyon parametreleridir ve Reactive Orange 16 giderimi üzerine bu deneysel parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Her bir adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

Günümüzde atık yönetimi ve su kalitesi insan yaşamındaki en önemli sorunlardan ikisini teşkil etmektedir. Kentleşme ve sanayileşmedeki devam eden büyüme tüm dünyada su kaynaklarına boya, ağır metal ve zirai ilaçlar gibi kirleticilerin salınımını arttırmaya ve atık oluşumunda yükselmeye neden olmaktadır. Bu zararlı kirleticiler endüstriyel, tarımsal süreçler ve atık bertarafı gibi çeşitli faaliyetler sonucu ortaya çıkmaktadır (Ariffin, vd., 2017). Çevresel kirleticiler arasında bakteri ve mantar gibi patojenler, çok farklı türdeki organik bileşikler ve nikel, bakır, çinko vd. gibi ağır metaller sayılabilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Çevresel kirleticilerin sınıflandırılması (Zaib, vd., 2015).

Son yıllarda tekstil sektörü özellikle mutajenik, kanserojen ve alerjenik kimyasallar ve tekstil boyaları gibi zararlı maddelerin kullanımının azaltılması konusunda büyük bir baskıya maruz kalmaktadır. Boyaların kullanıldığı sanayi faaliyetleri sonucu oluşan atık suların çevreye deşarjından önce mutlaka arıtılması ve boyaların sudan uzaklaştırılması gerekir. Suda çok az miktarda boya bulunması durumunda bile görsel su kalitesi etkilenir. Tatmin edici ve kabul edilebilir su kalitesi seviyelerine ulaşmak için sanayi kaynaklı atık suların geri dönüşümünün sağlanmasının yanı sıra boyaların ve diğer ilgili toksik bileşiklerin giderilmesi oldukça önemlidir. Tekstil boyalarını içeren atıkların sıhhi hale getirilebilmesi için hem renk gideriminin gerçekleştirilmesi hem de boya moleküllerinin bozunmasının ve mineralizasyonunun

sağlanması gerekir. Çevreye olan zararlarının azaltılması için su kaynakları ve atık sulardan sentetik ürünlerin giderilmesi amacıyla çok farklı teknolojiler geliştirilmiştir (Shah, 2018). Bununla birlikte hem çevrenin hem de insan sağlığının korunması için çevrenin korunumu ile ilgili kanun ve yönetmelikler gün geçtikçe daha sıkı ve kısıtlayıcı olmaktadır (Molinari, 2017).

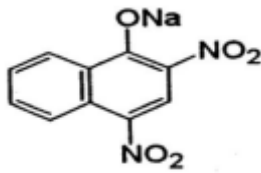
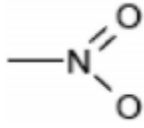
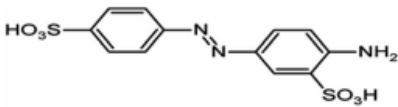
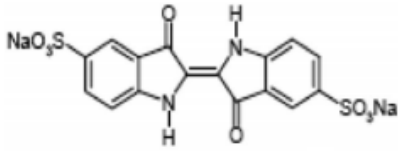
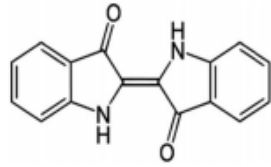
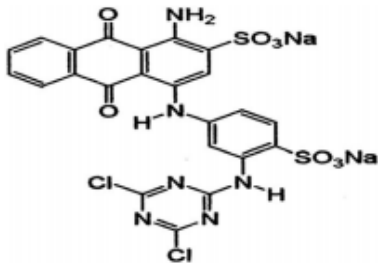
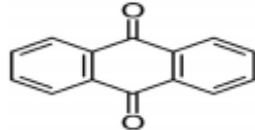
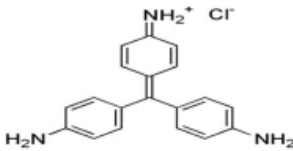
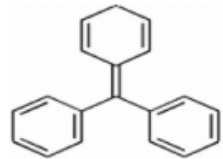
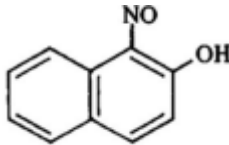
2.1. Boyalar

Endüstride baskı ve boyama işlemleri için boya ve boyar maddeler yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Kağıt, plastik, baskı, tekstil, halı, kozmetik, gıda ve ilaç gibi sanayi kolları ürünlerini renklendirmek için boyaları kullanırlar. Dolayısı ile bu endüstrilerin atıkları hem boyaları hem de üretim prosesi sırasında kullanılan bazları, asitleri, çeşitli toksik bileşikleri ve ortamda çözünmüş katıları içerir (Rajabi, vd., 2017; Yener, vd., 2006).

Boyalar kromofor ve oksokrom içeren konjuge çift bağ ile delokolize olmuş elektronik sistemli moleküllerdir. Kromofor boyanın rengini kontrol eden ve genellikle elektron çekici olan bir gruptur. En önemli kromoforlar $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O-$, $-N=N-$, $-NO_2$ ve $-NO'$ dir. Oksokrom ise elektronik sistemin tüm enerjisini düzenleyerek kromoforun rengini şiddetlendiren elektron verici sübstütientlerdir ve aynı zamanda boyanın çözünmesini ve kumaşa daha iyi bağlanmasını sağlarlar. En önemli oksokrom gruplar $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ ve $-OCH'$ dır (Shah, 2018).

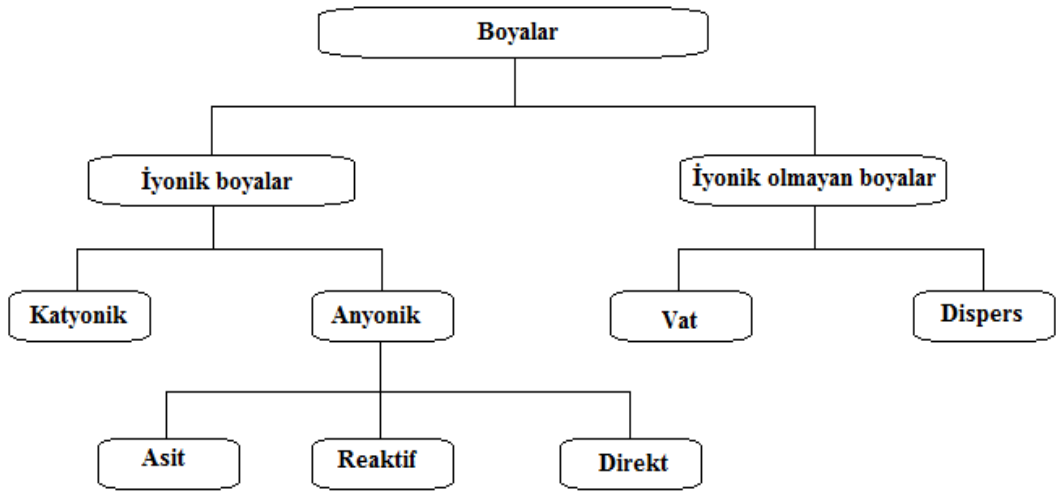
Boyaların sınıflandırılması için uygulama şekli, rengi ve yapıyı temel alan farklı sınıflandırma türleri mevcuttur (Rajabi, vd., 2017). Çizelge 2.1'de kimyasal yapılarına göre boyaların sınıflandırması verilmektedir.

Çizelge 2.1. Kimyasal yapıyı temel alan boya sınıflandırması.

Sınıf	Örnek	Kromofor
Nitro boyalar	Acid Yellow 24 	
Azo boyalar	Fast Yellow AB 	$-N=N-$
İndigo boyalar	Acid Blue 71 	
Antrakinon boyalar	Reactive Blue 4 	
Triarilmetan boyalar	Basic red 9 	
Nitrozo boyalar	1-nitroso-2-naftol 	$-N=O$

*Rajabi vd., 2017'den uyarlanmıştır.

Bunun yanı sıra tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar sulu çözeltide çözüldüklerinde sahip oldukları yüklere göre; anyonik boyalar (direkt, asit ve reaktif), katyonik boyalar (tüm bazik boyalar) ve noniyonik (dispers) boyalar olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir (Şekil 2.2). Bazik ve reaktif boyalar suda kolay çözünmeleri, sahip oldukları parlak renkler, basit uygulama yöntemleri ve düşük enerji tüketimlerinden dolayı özellikle tekstil sanayinde yaygın olarak tercih edilirler (Taufiq, vd., 2018).



Şekil 2.2. İyonik yüklerine göre boyaların sınıflandırılması.

Bazik boyalar aynı zamanda katyonik boyalar olarak da isimlendirilir ve molekül yapılarında pozitif iyon bulundurlar. Suda çözünen katyonik boyaların çok düşük derişimleri dahi sulu ortamı renklendirir. Bazik boyalar mod-akrilik, naylon, ipek, yün, ve poliester malzemeleri renklendirmek için kullanılırlar (Tushar, 2014). Tekstil sanayinde yaygın olarak kullanılan diğer bir boya grubu ise azo boyalardır ve sahip oldukları çeşitli toksik etkilerden dolayı çevre unsurlarında bu boyaların atıklarının yer alması önemli bir atık yönetimi sorununu oluşturur. Boya içeren atıklar boyaların yanı sıra kurşun, çinko, kobalt, bakır, krom gibi ağır metalleri de içerebilirler. Bu nedenle sanayi faaliyetleri sonucu oluşan atık sular hem boyaları hem de inorganik ve organik kirleticileri aynı anda içerir (Gupta, vd., 2013).

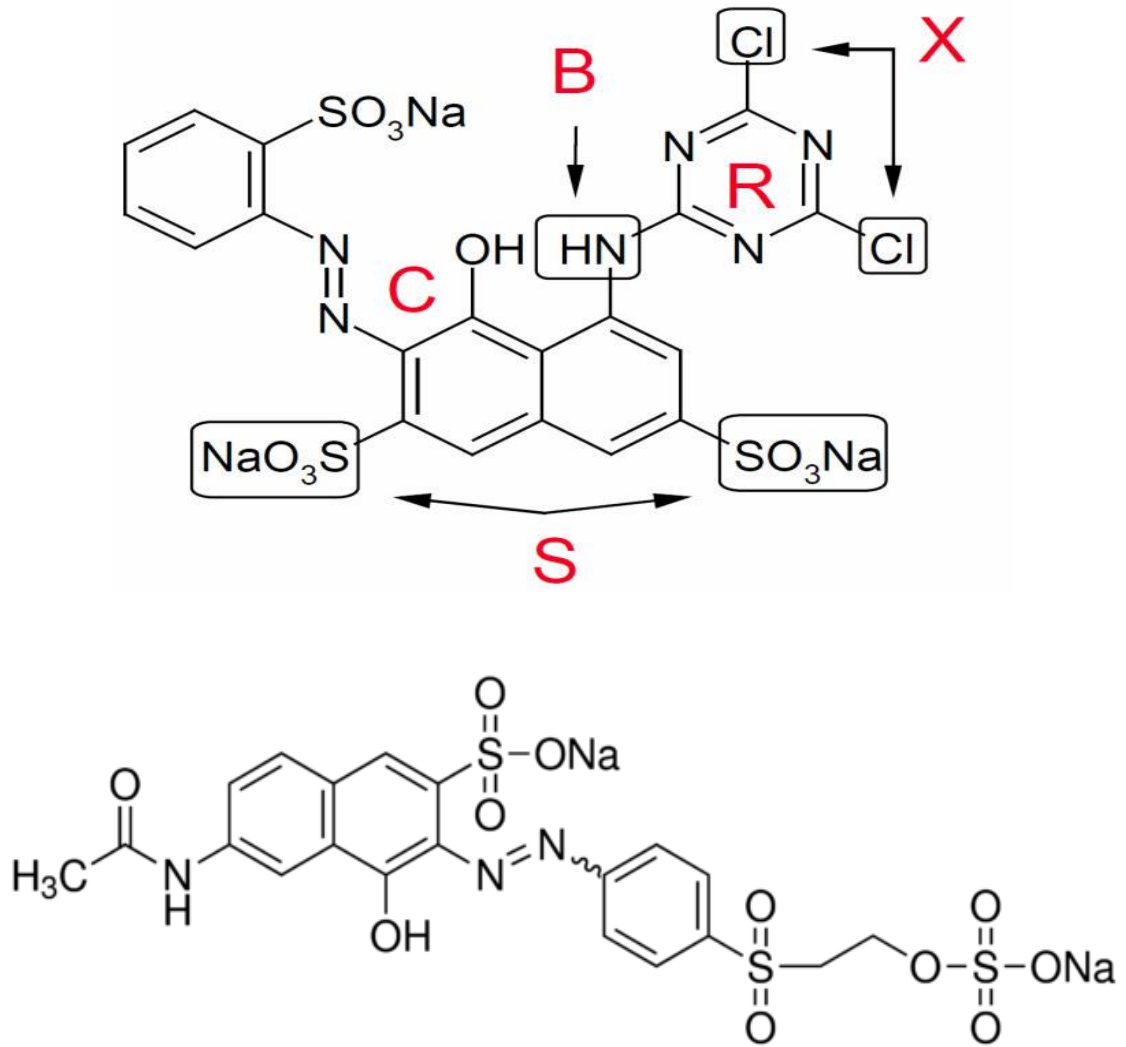
2.2. Reaktif Boyalar

Reaktif boyalar sentetik boyaların en önemli gruplarından biridir. Reaktif boyaların en temel ayırt edici özelliği uygulama sırasında renklendirilecek substratla kovalent bağ oluşturmalarıdır. Bunun yanı sıra sahip oldukları çok farklı renk tonları, uygulama proseslerindeki esneklikleri, yün, ipek, pamuk ve rejenere selülozik liflerin boyanmasında yeterli düzeyde haslığa sahip olmalarından dolayı kullanımları artmaktadır (Lewis, 2011).

Boya ve lifli yüzey arasında oluşan bu kovalent bağlar yıkama sırasında rengin solmamasını sağlar. Selülozik substratlarda kullanılan diğer boya sınıflarının aksine reaktif boyalar siyahtan canlı parlak tonlara kadar geniş bir renk aralığı sunarlar. Reaktif boyaların poliamid malzemelerde boyama ve baskı amaçlı kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde halo-triazin, halo-pirimidin, halo-kinoksalin, vinil sülfon, akril amid ve sübstütie akril amid reaktif boyaları kullanılmaktadır (Lewis, 2011).

2.2.1. Reactive Orange 16

Reaktif boyalar yüzeylerin parlak renklere sahip olmasını sağlarlar ve boyama işlemleri basittir. Reaktif boyaların genel yapısına bakıldığında moleküler yapı Şekil 2.3'den de görüldüğü gibi kromojen grup (C), çözünür grup (S), köprü grubu (B), reaktif grup (R) ve ayrılan grup (X) olmak üzere 5 temel gruptan oluşur (Ming, 2011).



Şekil 2.3. Reaktif boyaların genel moleküler yapısı ve tez çalışmasında kullanılan Reactive Orange 16'nın moleküler yapısı.

Kromojen grup boya molekülünün renk veren kısmıdır. Bir veya daha fazla kromofor grubun genişlemiş kombinasyonudur. Azo, antrakinon, fitalosiyanın, trifenodioksazin ve formazon sistemleri reaktif boyalarda yer alan kromojen yapılardır. Çözündürücü gruplar boyaların suda çözünmesini sağlayan gruplardır ve reaktif boyaların yapısında bulunan en önemli çözündürücü gruplardan biri sülfonik asit gruplarıdır. Molekül yapısında bulunan sülfonik asit gruplarının sayısının artması ile reaktif boyaların çözünürlüğü de artar. Reactive Orange 16 sulu çözeltide negatif iyon yüküne sahip olan iki sülfonat grubu taşımaktadır (Ming, 2011).

Dünya genelindeki boya üretiminin çok önemli bir yüzdesini oluşturan reaktif boyalar için Reactive Orange 16 model bir boya olarak kullanılabilir. Tez çalışması

kapsamında kullanılan Reactive Orange 16 boyasının kimyasal yapısı Şekil 2.3'de fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Reactive Orange 16'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Reactive Orange 16	
Grubu	Reaktif boya
IUPAC adlandırması	Disodyum (3Z)-6-asetamido-4-okso-3-[[4-(2-sulfonatooxyethylsulfonil)fenil]hidrazinylidene]naftalen-2-sulfonat
Görünüm	Kristal toz
Fiziksel hal	Katı
Çözünürlük	Suda çözünür
Molekül kütlesi	617,54 g/mol
Kapalı formülü	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$
Maksimum dalga boyu	493 nm

*Ming , 2011 ve Obaid vd., 2016'den uyarlanmıştır.

2.3. Atık Su

Atık Sulardan Kirleticilerin Giderimi İçin Kullanılan Mevcut Yöntemler

Günümüzde atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesleri temel alan farklı teknolojiler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında ultra filtrasyon, yükseltgenme, biyolojik sistemler, solvent ekstraksiyonu, elektrolitik proses, iyon değişimi, membran filtrasyonu, adsorpsiyon ve metal çöktürme sayılabilir. Kirleticilerin giderimi için kullanılan yöntemler göz önüne alındığında fiziksel ve kimyasal yöntemler biyolojik yöntemlere nazaran daha maliyetlidir. Ancak biyolojik yöntemler bazı durumlarda etkinlik ve süre açısından bazı dezavantajlara sahiptir. Fiziksel ve kimyasal süreçleri içeren su arıtma teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.3'de özetlenmiştir (Ariffin, vd., 2017).

Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal süreçleri içeren su arıtma teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları (Ariffin vd., 2017).

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Yükseltgenme	Toksik kirleticilerin giderimi için hızlı bir prosestir	Enerji maliyeti yüksektir, yan ürün oluşumu gözlenir
İyon değişimi	Özellikle ağır metaller için geniş bir aralıkta iyi bir giderim sağlar	Adsorbentlerin rejenerasyonu gereklidir.
Membran filtrasyon	Özellikle ağır metaller için geniş bir aralıkta iyi bir giderim sağlar	Konsantre atık oluşur ve maliyetlidir
Adsorpsiyon	Yöntemin dizaynı basittir, süreç işletimi kolaydır ve ucuzdur	Adsorbentlerin rejenerasyonu gereklidir.
Koagülasyon Flokülasyon	Ekonomiktir	Yüksek miktarda atık oluşur ve büyük parçacık oluşumu gözlenir.
Elektrokimyasal muamele	Hızlı bir prosestir, metal iyonları için oldukça etkindir	Enerji maliyeti yüksektir.
Ozonlama	Gaz halinde uygulanır	Yarı ömür kısadır
Fotokimyasal muamele	Atık oluşumu gözlenmez	Yan ürünler oluşur
Işın ile muamele	Laboratuar ölçekli olduğunda oldukça etkindir	Yüksek miktarda çözünmüş oksijene ihtiyaç duyulur.
Elektrokinetik koagülasyon	Ekonomiktir	Yüksek miktarda atık oluşumu gözlenir
Fenton reaktifi kullanımı	Etkindir, farklı türdeki atıkların giderimi yapılabilir ve aktif hidrojen peroksit oluşumu için enerjiye ihtiyaç duyulmaz	Atık oluşumu gözlenir

Atık su arıtımında kullanılan yaygın yöntemler genel olarak fiziksel yöntemleri (membran filtrasyon ve sorpsiyon teknikleri), kimyasal yöntemleri (koagülasyon veya

flokülasyon, yükseltgenme prosesleri) ve biyolojik yöntemleri (mikrobiyal ve enzimatik bozunma) içerirler ve bu yöntemlerden bazılarının özellikleri aşağıda kısaca verilmektedir.

Membran filtrasyon

Atık su arıtma işlemlerinde kullanılan fizikokimyasal süreçlerden biridir. Su tüketiminin ve buna bağlı olarak atık su oluşumunun artması arıtım ve kirleticilerin giderimini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda membran filtrasyon prosesi atık su arıtımında kullanılabilecek potansiyel bir prosestir. Atık suyun biyokimyasal ve kimyasal oksijen ihtiyacını düşürdüğü için ve ayrıca genellikle atık reaktif boya banyosunda kullanılmasından dolayı atık su hacmini azalttığı ve de aynı anda tuz geri kazanımı sağladığı için boyar maddelerin ve boya yardımcıların ayrımı ve giderimi konusunda membran prosesleri oldukça başarılı sonuçlar verir. Diğer taraftan, iki veya daha fazla bileşenin ayrımı gerçekleştirilebilir. Membran filtrasyonu düşük alan gereksinimi ve tekrar kullanılabilmesinden dolayı avantajlı bir yöntemdir. Bu yöntemin dezavantajları ise membranın sınırlı bir ömre sahip olması, kirlenmesi ve maliyetli olmasıdır. Ters osmoz, nanofiltrasyon, ultra filtrasyon ve mikrofiltrasyon gibi yöntemler ile birlikte membran filtrasyonun mevcut olması durumunda seçim yapılırken istenen son ürünün kalitesi dikkate alınmalıdır (Shah, 2018).

İyon değişimi

Atık sularda çeşitli kirleticilerin bulunmasından dolayı atık sulardan boyaların giderimi için standart iyon değiştirici sistemlerin kullanımı çok uygun değildir ancak hem anyonik hem de katyonik boya atıkları etkin bir şekilde giderilebilir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı yüksek maliyetli olmasıdır (Shah, 2018).

Ters Osmoz

Ters osmoz sistemleri yaklaşık % 90 tutma oranına sahiptir. Boya atık suundaki kimyasal katkı maddelerinin bozunması veya giderilmesi ters osmoz sisteminde bir adımda gerçekleştirilir. Ters osmoz sistemleri tüm mineral tuzlarını, reaktif boyaları ve yardımcı kimyasalları hidroliz edebilmeye olanak sağlar. Çözünmüş tuzların yüksek derişimi osmotik basıncı daha önemli hale getirir. Bu nedenle giderim işlemi için gerekli olan enerji miktarı artar (Shah, 2018).

Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon tekstil boya drenaj suyunun arıtılması sonucu oluşan atık suyun renksizleştirilmesinde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon nanofiltrasyon prosesinden önceki adımdır (Shah, 2018).

Elektroliz

Boya ve pigmentlerin atık sulardan uzaklaştırılmasında elektrokimyasal teknolojilerin kullanımı basittir ve bu yöntem elektrik gücünü kullanır. Atık sulardaki çözünen ve çözünmeyen asit boyaların uzaklaştırılmasını sağlayan demir hidroksit oluşturmak üzere yapay demir elektrot kullanımını temel alır. Bunun yanı sıra Fe(II) iyonları azo boyaları aril aminlere dönüştürebilir. Elektrokimyasal teknikler safsızlıkların % 90'ını ortadan kaldırır. Bununla birlikte, kontrol edilemeyen radikalik reaksiyonlar ve yüksek enerji gereksiniminden kaynaklanan maliyet gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Shah, 2018).

Fenton prosesi

Fenton prosesi; fenton reaktifi kullanımını temel alan bir oksidasyon sistemidir. Hidrojen peroksit ve demir tuzları karışımı hem organik bileşiklerin hem de inorganik türlerin arıtımında kullanılır. Süreç atık sulardaki kirleticileri etkin bir şekilde parçalayabilen reaktif yükseltgenmiş türlerin oluşumuna dayanır. Baskın olan mekanizma ve kullanım koşullarına bağlı olarak fenton reaksiyonunda hem hidroksil hem de ferrik komplekslerin oluştuğu kabul edilir. Oksidasyon sistemi biyolojik olarak parçalanmayan toksik atıkların giderilmesinde etkilidir (Shah, 2018).

Ozonlama

Ozon hızlı bir şekilde yükseltgeme sağlayan güçlü bir ajandır ve çoğu kimyasal ile reaksiyona girebilir. Ozon suda çözünen boya atıklarını hızlı bir şekilde renksizleştirirken, suda çözünmeyen boya atıklarını daha yavaş bir şekilde renksiz hale getirir. Bununla birlikte, tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atıklar boyaların yanı sıra bozunmaya karşı dirençli diğer bileşenleri de içerir. Bu bileşenlerin çoğunluğuna ozon etki ettiği için yöntemin kullanımı artmaktadır. Ozonun bozunması için yüksek pH değerleri (pH>10) gereklidir. Bazik çözeltilerde ozon ortamda bulunan tüm bileşenlere etki ederek daha küçük organik bileşiklere ve biyolojik olarak daha kolay parçalanabilen türlere dönüştürür. Ozon kullanımını sınırlayan en büyük etken ozon

üretim maliyetinin çok yüksek olması ve ozonun çok kısa yarı ömre sahip olmasıdır (Shah, 2018).

Flokülasyon ve koagülasyon

Bu yöntem atık suda askıdaki katı parçacıkların ayrılması için kullanılabilir. Asılı katılar atık suda kalır ve aynı yüzey yüklü taneciklerin birbirini itmesinden dolayı bu asılı tanecikler birbirine çok yaklaşamaz. Bu sorunun üstesinden gelmek için uygun koagülasyon ve flokülasyon yöntemleri kullanılır. Koagülasyon yönteminde karışıt yük taşıyan kimyasal koagülantlar askıdaki katı maddelerin bulunduğu ortama eklenerek yükü nötralize ederler. Bunun sonucu olarak askıdaki katı tanecikler birbirine yaklaşabilirler. Flokülasyon yöntemi ise kararsız parçacıkların daha büyük parçacıklara bağlanarak bir flok (küme) oluşturmaları ve bu yolla süspansiyondan daha kolay ayrılabilmesini sağlamak için uygulanan hafif bir karışıtma aşamasıdır. Flok boyutu süspansiyona eklenen inorganik polimerler (koagülant) ve organik polimerler ile artmaya devam eder. Alüminyum ve demir tuzları gibi inorganik koagülantlar en yaygın kullanılan koagülantlardır. Uçucu kül ve kil gibi sentetik polielektrolitler kalınlaştırıcı ajan olarak kullanılır. Bununla birlikte inorganik koagülantlar suda çok çözünen boyaların gideriminde çok etkin değildirler. Bu yöntemlerin kullanımındaki en büyük dezavantaj ise ikincil kirleticilerin oluşma olasılığıdır (Shah, 2018).

2.4.Biyolojik Yöntemler

Çözünür organik kirlilikler veya farklı türdeki kirleticileri bir arada içeren atık sulara sahip sanayi kollarında biyolojik arıtma yöntemleri atık su arıtım tesisinin ayrılmaz bir parçasıdır. Kimyasal yükseltgenme, termal yükseltgenme gibi diğer arıtma süreçleri ile kıyaslandığında hem sermaye yatırımı hem de operasyon maliyeti açısından avantajlara sahiptir. Aerobik aktif çamur prosesini temel alan biyolojik arıtma yöntemleri yüzyılı aşkın bir süredir uygulanmaktadır. Atık su ve kirleticiler hakkındaki kanunların daha da sıkılaşması son yıllarda çeşitli ileri biyolojik arıtma süreçlerinin geliştirilmesine ve uygulanmasına neden olmuştur. (Mittal, 2011).

Biyolojik yöntemler arasında aerobik ve aneorobik prosesler oldukça önemlidir. Aerobik proses oksijen varlığında gerçekleşirken anaerobik proses oksijen yokluğunda gerçekleşir. Her iki yöntemde bioreaktördeki operasyon koşullarına ve atık sudaki organik kirleticilerin bozunması ile ilgili olan bakteri veya mikroorganizma türü ile

doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, aerobik yöntem moleküler/serbest oksijeni kullanarak organik kirleticileri karbondioksit, su ve biyokütleye dönüştüren mikroorganizmalar (aeroblar) ile hava varlığında gerçekleştirilir. Aneorobik arıtma yöntemi ise organik kirleticileri asimile etmek için havaya (moleküler/serbest oksijen) ihtiyaç duymayan mikroorganizmalar (aneroblar) ile gerçekleştirilir. Anaerobik yöntemde organik asimilasyon ürünleri metan ve karbondioksit gazı ile biyokütledir (Mittal, 2011).

2.5.Adsorpsiyon

Adsorpsiyon farklı türdeki kirleticilerin giderimi için uygulanabilecek uygun bir fiziksel yöntemdir. Adsorpsiyon yönteminde uzaklaştırılmak istenen kirleticiler iki faz (sıvı-katı ara yüzey veya gaz-katı ara yüzey) arasındaki ara yüzeyde katının yüzeyine birikir. Ara yüzeyde biriken madde adsorbat olarak adlandırılırken adsorpsiyonun gerçekleştiği katı yüzey ise adsorbent olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon sistemi kolaylıkla rejenere edilebilir. Adsorbentın gözenek yapısı, yüzeyin kimyasal özellikleri ve sulu çözeltinin pH değeri adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerinin en önemli parametreleridir. Adsorpsiyon yöntemi kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon olacak şekilde ikiye ayrılabilir. Kimyasal adsorpsiyon veya diğer adı ile kemisorpsiyon adsorbent yüzeyi ile adsorbat iyonlarının veya moleküllerinin arasında gerçekleşen güçlü kimyasal etkileşimler sonucu oluşur. Genellikle kemisorpsiyon elektron değişimi sonucu meydana geldiği için tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon veya diğer adı ile fizisorpsiyon ise adsorbent ve adsorbat arasındaki zayıf van der Waals etkileşimleri ile karakterize edilir ve bu nedenle çoğu durumda tersinirdir (Taufiq, vd., 2018).

Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

pH etkisi: Tüm adsorpsiyon parametreleri arasında kirleticilerin adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametre çözelti pH'ıdır, çünkü adsorbatın ve adsorbentın iyonlaşma derecesi, yüzey yükü ve adsorbatın özellikleri çözeltinin pH değerinden etkilenir (Nguyen, vd., 2013).

Sıcaklık etkisi: Literatürde yer alan adsorpsiyon çalışmalarının çoğu adsorbentın alım kapasitesinin sıcaklıktan etkilendiğini göstermektedir. Sıcaklıkta meydana gelen değişiklik çözeltideki adsorbatın hem difüzyon hızını hem de çözünürlüğünü etkiler (Nguyen vd., 2013). Farklı kirleticiler ve adsorbentlar için

adsorpsiyon süreci ekzotermik veya endotermik olarak kontrol edilebilir (Rajabi vd., 2017). Ekzotermik veya endotermik süreçler adsorpsiyon dengesine bağlıdır ve bu denge sıcaklık tarafından etkilenir. Genellikle alım kapasitesi artan sıcaklık ile birlikte artar. Bu olay, adsorbent yüzeyinin aktive olması ve adsorbent yüzeyindeki gözeneklerin genişlemesi ile açıklanabilir (Shah, 2018). Endotermik süreçlerde sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon artarken, ekzotermik süreçlerde sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon azalır (Zeraatkar, vd., 2016).

Başlangıç kirletici derişiminin etkisi: Kirleticinin başlangıç derişiminin giderim üzerine önemli bir etkisi vardır. Başlangıç kirletici derişimi arttıkça adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon birimlerinin doygunluğa ulaşmasından dolayı kirleticinin giderimi azalır. Düşük kirletici derişimlerinde adsorbent yüzeyinde boş kalan adsorpsiyon birimleri olacak ancak başlangıç kirletici derişimi arttıkça kirletici molekülünün adsorplanması için yeterli adsorpsiyon birimi kalmayacak ve bu nedenle kirletici giderim yüzdesi azalacaktır (Rajabi, vd., 2017).

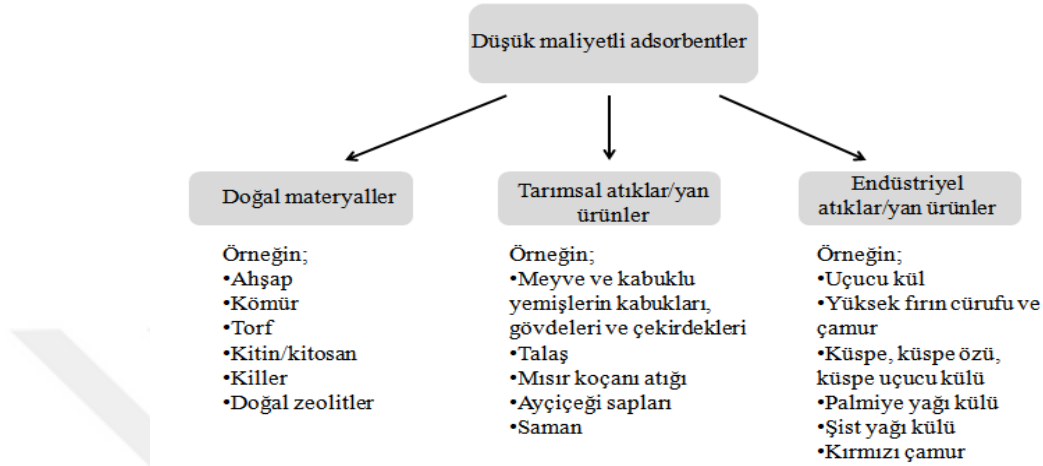
Adsorbent miktarı etkisi: Adsorbent miktarının artışı ile birlikte kirleticilerin yüzde giderim değerleri de artmaktadır. Adsorbentlerin alım kapasitelerini belirleyen diğer bir önemli faktör adsorbent miktarıdır. Genellikle adsorbent miktarı arttıkça belirli bir sınıra ulaşıncaya kadar adsorplama kapasitesi artar. Bu sınırdan sonra adsorbent miktarındaki artışa rağmen adsorpsiyon kapasitesi sabit kalacaktır (Ariffin, vd., 2017).

Temas süresi etkisi: Adsorpsiyon işlemlerinde temas süresi önemli bir deneysel parametredir. Optimum temas süresine ulaşıncaya kadar adsorpsiyon artar sonrasında ise nispeten sabitleşir (Bilal, vd., 2018).

2.5.1. Adsorbentler

İyi bir adsorbentin sahip olması gereken en önemli özellik geniş yüzey alanı sağlayacak olan gözenekli yapıdır. Buna ek olarak, kirleticilerin daha kısa sürede ortamdan uzaklaştırılması için adsorpsiyon dengesinin kurulacağı sürenin mümkün olduğunca kısa olması istenir. Bu nedenle kirletici maddelerin ortamdan uzaklaştırılması için geniş yüzey alanına, gözenekli yapıya ve hızlı adsorpsiyon kinetiğine sahip adsorbentler kullanılır. Kirleticilerin gideriminde kullanılan bazı önemli adsorbentler; alümina, boksit, silika jel, zeolitler, iyon değıştirici reçineler, aktif karbon ve bunun yanı sıra odun, kömür, turba, kitin, kitosan, kil gibi doğal kaynaklar ile çeşitli

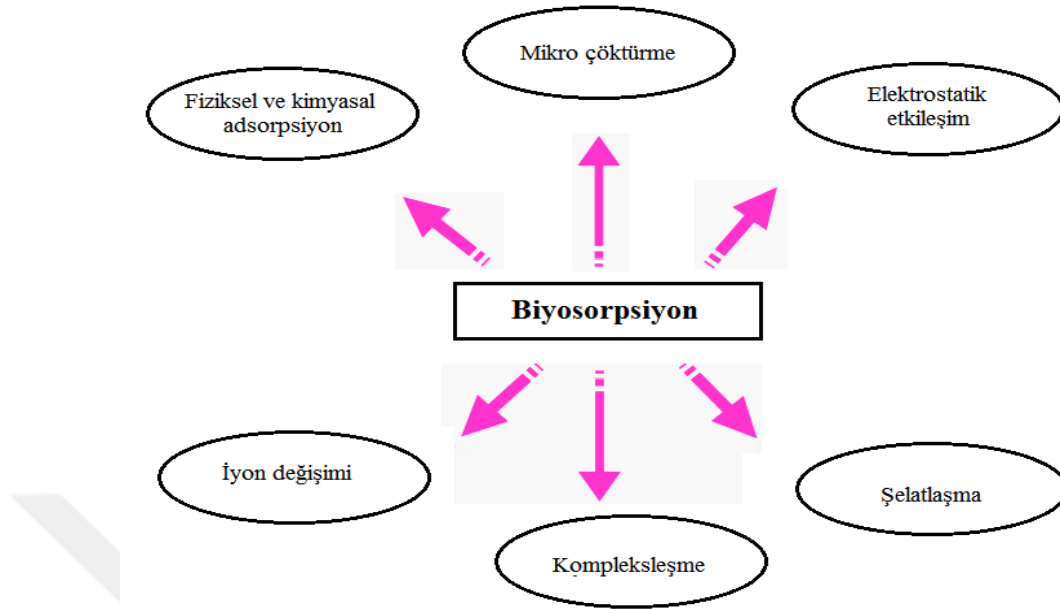
endüstriyel ve tarımsal atıklardır. Günümüzde farklı kaynaklar kullanılarak adsorbentler elde edilmektedir. Ancak çoğu durumda elde edilen yeni adsorbent, yüzey alanının küçük olmasından dolayı düşük adsorpsiyon gücüne sahiptir (Gupta, vd., 2009).



Şekil 2.4. Düşük maliyetli adsorbentler.

2.6. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon inaktif veya ölü biyokütleleri kullanarak sulu çözeltilerden çeşitli kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla geliştirilmiş olan etkili bir yöntemdir. Biyosorpsiyon üzerine yapılmış olan çoğu bilimsel çalışma boya, fenoller, pestisitler vb. gibi organik kirleticilerin ve metaller ile inorganik kirletici türlerin biyosorpsiyon ile giderilebildiğini göstermektedir. Biyosorpsiyon fizikokimyasal bir prosestir ve metabolizmaya bağlı olmayan genellikle bitkilerin ve mikrobiyal hücrelerin hücre duvarında gerçekleşen bir dizi süreci (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi, kompleksleşme, şelatlaşma ve mikro çökürme) içerir. Şekil 2.5 biyosorpsiyon sürecinde yer alan farklı mekanizma türlerini göstermektedir (Asgher, 2012).



Şekil 2.5. Biyosorpsiyon sürecinde yer alan farklı mekanizmalar.

Biyosorpsiyon genellikle hızlı bir süreçtir, tarımsal ve endüstriyel atıklardan elde edilen doğal, ucuz ve az işlem gerektiren maliyeti düşük biyokütleler kullanılır (Asgher, 2012). Literatürde biyosorpsiyon çalışmalarında biyosorbent olarak kullanılan farklı canlı veya canlı olmayan alg, mantar, bakteri, tarımsal atık gibi biyokütleler yer almaktadır. İdeal bir biyosorbent aşağıda belirtilen bazı özelliklere sahip olmalıdır;

- Toksik olmamalıdır.
- Yüksek bağlama kapasitesine sahip olmalıdır.
- Büyük ölçekli kullanılabilirliğe sahip olmalıdır.
- Rejenere edilebilmeli, yeniden kullanılabilmelidir (Bilal, vd., 2018).

2.7. Adsorpsiyon İzotermi ve Kinetikleri

Çeşitli adsorbent sistemleri için (veya çeşitli deneysel koşullar için) adsorbentin davranışının kantitatif olarak karşılaştırılması ve adsorpsiyon parametrelerinin tutarlı tahmini ve ayrıca ideal adsorpsiyon sistemlerine ulaşılabilmesi amacıyla en uygun adsorpsiyon dengesinin oluşturulması gereklidir. Denge ilişkileri için ortak bir isim olan adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon mekanizmasının optimizasyonu, adsorbentin yüzey

özelliklerinin ve kapasitesinin açıklanması, adsorpsiyon sistemlerinin verimli tasarımı ve adsorbent ile kirleticinin nasıl giderildiğinin açıklanması açısından gereklidir. Literatür çalışmaları incelendiğinde geliştirilmiş olan çok sayıda adsorpsiyon izotermi olduğu görülmektedir; Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Langmuir, Flory-Huggins, Hill, Redlich-Peterson, Toth, Koble-Corrigan, Khan ve Radke-Prausnitz izotermi (Kyzas, vd., 2017).

Adsorpsiyon sürecinde belli bir mekanizma yoktur, ancak adsorpsiyon izotermi adsorbent yüzeyi ile adsorbat iyonlarının nasıl etkileşime girdiğini açıklamak amacıyla çeşitli mekanizmaları tanımlamak için kullanılabilir. Çizelge 2.4’de adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşimi açıklamak için en yaygın kullanılan adsorpsiyon modelleri özetlenmiştir (Ariffin, vd., 2017).

Çizelge 2.4. Tek bileşenli sistemleri içeren adsorpsiyon izoterm modelleri.

Adsorpsiyon izotermi	Eşitlik	Açıklama
Langmuir izotermi	$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$	q_e ; denge boyası sorpsiyon kapasitesi, C_e ; çözeltideki boyanın denge derişimi, K_L ; Langmuir izoterm sabiti q_m maksimum sorpsiyon kapasitesi (tek tabaka kapasitesi) ve adsorpsiyon bağlanma enerjisi
Freundlich izotermi	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F ; adsorpsiyon denge sabiti, q_e ; sorpsiyon kapasitesi ve n ; sorpsiyon şiddetini gösteren bir sabit
Temkin izotermi	$qe = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$	A_T ; Temkin izoterm denge bağlanma sabiti ve b_T ; Temkin izoterm sabiti

*Ariffin vd., 2017 ve Kyzas vd., 2017'den uyarlanmıştır.

Adsorbent adsorbat etkileşimleri için optimum adsorpsiyon şartlarının seçilmesi ve adsorpsiyon sürecinin planlanması amacıyla adsorpsiyon kinetikleri incelenmesi gereken önemli faktörlerden biridir. Adsorbentin davranışının açıklanması, adsorpsiyon sürecini kontrol eden mekanizmanın incelenmesi için gerekli olan kinetik bilgilerin eldesinde yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modelleri kullanışlıdır ve bu modeller ile ilgili açıklamalar Çizelge 2.5'te verilmektedir (Kasar, vd., 2018).

Lagergren 1898 yılında kömür yüzeyine oksalik ve malonik asit adsorpsiyonunu tanımlamak için birinci dereceden kinetik modeli geliştirmiştir. Bu model adsorpsiyon kapasitesini temel alan adsorpsiyon hızı ile ilgili geliştirilen ilk modellerden biri olarak bilinmektedir. Son yıllarda yalancı birinci dereceden kinetik model farklı alanlardaki atık sulardan kirleticilerin adsorpsiyonunun tanımlanması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Qiu, vd., 2009). Yalancı birinci dereceden kinetik eşitlik Çizelge 2.5'te verilmektedir.

1995 yılında Ho ve McKay turba üzerine iki değerlikli metal iyonlarının adsorpsiyonu hakkında yaptıkları çalışmada turbanın katyon değiştirme kapasitesinden sorumlu olan yüzeyindeki aldehit, keton, asit ve fenolik gibi polar fonksiyonel gruplar ile iki değerlikli metal iyonları arasındaki kimyasal bağlanma ile gerçekleşen adsorpsiyon için kinetik prosesi tanımlamışlardır. Varsayımlarına göre adsorpsiyon ikinci derecedendir ve hız sınırlayıcı basamak turba ve iki değerlikli metal iyonları arasında elektron değişimini veya paylaşımını içeren kimyasal bir adsorpsiyondur (Qiu, vd., 2009). Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlik Çizelge 2.5'te verilmektedir.

Çizelge 2.5. Tek bileşenli sistemleri içeren kinetik izoterm modelleri.

Adsorpsiyon kinetikleri	Eşitlik	Açıklama
Yalancı birinci dereceden	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	q_e ve q_t ; denge ve t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, k_1 yalancı birinci dereceden hız sabiti
Yalancı ikinci dereceden	$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$	q_e ve q_t ; denge ve t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, k_2 yalancı ikinci dereceden hız sabiti
Parçacık içi difüzyon modeli	$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C$	

*Ariffin vd., 2017'den uyarlanmıştır.

2.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Tekstil endüstrileri atık sularını genellikle belirli bir sıcaklıkta tahliye ederler, bu nedenle boya giderim süreçleri için sıcaklık önemli bir deneysel parametredir. Adsorpsiyon için standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) gibi farklı termodinamik parametreler sıcaklık deneylerinden hesaplanabilir (Kausar, vd., 2018).

Adsorpsiyon sürecinin termodinamik incelemeleri prosesin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi verir. Gibbs serbest enerji değişimi olan ΔG° değeri adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşiyor ise negatif bir değere sahiptir. Gibbs serbest enerji değişimi, entalpi değişimi ve entropi değişimi aşağıda verilen formüller ile hesaplanmaktadır. Pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Bu eşitlikte K_c : adsorpsiyon denge sabitini tanımlar (He, vd., 2010).

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_c \quad (2.1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.2)$$

2.9. Literatür Özeti

Polimerik reçinelerin adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar ile Reactive Orange 16 boyasının sulu çözelti ortamından giderilmesine ait literatürde yer alan çalışmalardan bazıları aşağıda verilen literatür taramasında özetlenmiştir:

Karekar ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözeltiden krom (VI) iyonlarının adsorpsiyonu için zayıf bazik anyon değiştiriciler olan Amberlyst A21 ve Tulsion A-10X reçinelerini kullanılmıştır. Çalışmada pH, temas süresi, reçine miktarı, krom (VI) derişimi ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmış ve hem Amberlyst A21 hem de Tulsion A-10X reçineleri için krom (VI) iyonlarının giderim değerleri yaklaşık % 99 olarak hesaplanmıştır. Deneylerde başlangıç krom (VI) iyonu derişimi 350 ppm ve reçine miktarı 0,15 g olarak kullanıldığında krom (VI) iyonu için en yüksek giderim değerleri pH 2,0-5,0 aralığında ölçülmüştür. Denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline ve adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu söylenmiştir. NaOH çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarında Amberlyst A21 ve Tulsion A-10X reçinelerini kıyaslandığında NaOH'in Amberlyst A21 için daha uygun bir desorbent olduğu görülmüştür (Karekar, vd., 2017).

Amberlyst A21 reçinesinin adsorbent olarak kullanıldığı diğer bir çalışma ise Guimaraes ve Leao (2014) tarafından gerçekleştirilmiş ve sülfat iyonunun sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada sülfat iyonu gideriminin asidik ortamda daha yüksek olduğu ve hem çözelti pH'sı hem de başlangıç sülfat iyonu derişiminin adsorpsiyon yüzdesini önemli derecede etkilediği belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmada sulu çözeltilerden sülfat iyonu gideriminin Amberlyst A21 varlığında oldukça hızlı gerçekleştiği ve temas süresinin 45 dakika olduğu gözlenmiştir. Sülfat iyonu adsorpsiyonunun denge verilerinin Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirtilmiştir (Guimaraes ve Leao, 2014).

Torgut ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yeni bir polimerik adsorbent olan poli[2-hidroksi-3-(1-naftiloksi) propil]metakrilat kullanılarak Remazol Brilliant Blue R boyasının sulu çözelti ortamından giderimi araştırılmıştır. Çalışmada cevap yüzey yöntemi (istatistiksel bir yöntem) uygulanmıştır. 59,91 dakikalık temas süresi sonunda; 60,85 mg/L'lik başlangıç Remazol Brilliant Blue R boyası derişiminde ve adsorbent miktarı 0,04 g/50 mL kullanıldığında Remazol Brilliant Blue R boyası için

giderim değeri %99,85 olarak hesaplanmıştır. İzoterm çalışmaları sonucunda adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiş ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 238,10 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik hesaplamalar sonucunda Remazol Brilliant Blue R boyasının yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Torgut, vd., 2017).

Fungaro ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Reactive Orange 16'nın sulu çözeltiden giderimi için uçucu külden sentezlenen zeolit adsorbent olarak kullanılmıştır. Çalışmada dengeye gelme süresi 120 dakika olarak bulunmuştur. Denge adsorpsiyon verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri ile uyumlu olduğu görülmüş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,58 mg/g olarak hesaplanmıştır. Çalışmada ayrıca biyolojik uygulamalarda yapılmış ve adsorpsiyon işleminden sonra toplam toksikliğin en az %40 oranında azaldığı söylenmiştir (Fungara, vd., 2008).

Methyl Green ve Malachite Green katyonik boyalarının sulu çözelti ortamından adsorpsiyonu sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren ortamda Amberlite XAD-4 ve XAD-2 reçineleri kullanılarak Reis vd., 2011 tarafından araştırılmıştır. Çalışmada pH, sodyum dodesil sülfat derişimi, sıcaklık ve iyonik şiddet gibi deneysel şartların adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Malachite Green boyasının adsorpsiyon verimi üzerine sodyum dodesil sülfat derişiminin herhangi bir etkisi gözlenmemiş ancak adsorpsiyon hızı etkilenecek; yüzey aktif madde (sodyum dodesil sülfat) varlığında adsorpsiyon prosesi daha hızlı gerçekleşmiştir. Methyl Green adsorpsiyonunda ise hem Amberlite XAD-4 hemde XAD-2 için adsorpsiyon yüzdesi sodyum dodesil sülfat derişiminin artması ile birlikte artmıştır (Reis, vd., 2011).

Yener ve diğerleri, Basic Yellow 28 boyasının giderimini klinoptilolit ve Amberlite QAD-4 kullanarak araştırmışlardır. Boya atığı içeren sulu çözeltiğinde hem adsorpsiyon hızı hem de denge incelemeleri yapılmıştır. Adsorpsiyon hızı farklı sıcaklıklarda (20, 30 ve 40°C'de) incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak adsorpsiyon denge verileri analiz edildiğinde; klinoptilolit üzerine Basic Yellow 28 boyasının adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasiteleri 20, 30 ve 40 °C'de sırası ile 59,6; 52,9 ve 56,7 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorbent olarak Amberlite XAD-4 kullanılan çalışmalarda ise daha düşük adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre Amberlite ve klinoptilolit üzerine

Basic Yellow 28 boyasının adsorpsiyonu yalancı (pseudo) birinci dereceden kinetik modele uymaktadır (Yener, vd., 2006).

Suteu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada atık ayçiçeği çekirdeklerinin kabuklarından elde edilen adsorbent kullanılarak sulu çözeltilerden Reactive Orange 16 boyasının giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışması kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve pH, sorbent dozu, boya derişimi, sıcaklık ve temas süresinin etkileri araştırılmıştır. Sorbent miktarı ve sulu çözeltinin sıcaklığı arttıkça yüzde giderim değerinin arttığı ancak boya derişiminin artması ile yüzde giderim değerinin de azaldığı gözlenmiştir. Çalışmada dengeye gelme süresi 5 saat olarak bulunmuştur. Denge adsorpsiyon verilerinin tanımlanması için Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich ve Temkin adsorpsiyon izotermi kullanılmış ve termodinamik veriler hesaplanmıştır. Reactive Orange 16 boyasının atık ayçiçeği çekirdeklerinin kabukları üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğu belirtilmiştir. Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleme ve parçacık içi difüzyon modeli kullanılarak kinetik veriler analiz edilmiş ve adsorpsiyon prosesinin kompleks olduğu; hem kimyasal yüzey sorpsiyonu hem de parçacık içi difüzyon modelinin etkin olduğu belirtilmiştir (Sutue, vd., 2011).

Akdoğan ve Canpolat tarafından yapılan çalışmada Reactive Orange 16 boyasının giderimi için kalsiyum aljinat jel boncuklara immobilize edilmiş *Coprinus plicatilis* (beyaz kök mantarı) kullanılmıştır. Mikroorganizmanın immobilizasyonu için gerekli olan optimum koşullar olan aljinat ve kalsiyum iyon derişimi, başlangıç hücre miktarı ve boncuk boyutu belirlenmiştir. İmmobilize hücrelerin 100 mg/L'lik Reactive Orange 16 çözeltisini 20 saat içerisinde %100 oranında parçaladığı bulunmuştur. Reactive Orange 16 derişimi arttıkça yüzde giderim değeri azalmış ve 500 mg/L'lik Reactive Orange 16 çözeltisinde değer %85,8 olarak hesaplanmıştır. Boya giderimi sonunda immobilize *Coprinus plicatilis* tarafından üretilen metabolitler GC-MS ile analiz edilmiştir (Akdoğan ve Canpolat, 2013).

Shobana ve Thangam tarafından yapılan bir çalışmada Reactive Orange 16 boyasının gideriminde *Nocardiopsis alba* bakterisi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada 24 saatlik süre sonunda 1000 mg/L'lik boya derişiminde yaklaşık %95 oranında renk giderimi gözlenmiştir. Biyo parçalanma ürünleri FTIR spektroskopisi ve LC-MS ile analiz edilmiştir. LC-MS sonuçları Reactive Orange 16 boyasının parçalanma

ürünlerinden birinin 1-amino-1-naftalen sülfonik asit olduğunu göstermiştir (Shobana ve Thangam, 2012).

Kim ve çalışma grubu sulu çözeltilerden Reactive Orange 16 boyasının uzaklaştırılması için bira mayası atıklarını biyosorbent olarak kullanmışlardır. pH 3 ve 308 K'de gerçekleştirilen çalışmalarda atık bira mayası için adsorpsiyon kapasitesi 0,56 mol/kg olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar Reactive Orange 16 giderim yüzdesinin bazik ve nötral çözeltilere nazaran asidik çözeltilerde daha yüksek olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir izoterm modeli ile uyumlu bulunmuştur. Termodinamik hesaplamalar sonucu entalpi ve entropi değerlerinin negatif olarak çıkması Reactive Orange 16 biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermiştir. Kinetik hesaplamalar sonucu ise biyosorpsiyon verileri yalancı ikinci dereceden kinetik ile uyumlu bulunmuştur (Kim, vd., 2015).

Umpuch ve Jutarat yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş mısır püskülünü kullanarak sulu çözeltiden Blue 21 ve Yellow 20 boyaalarının adsorpsiyon ile giderimini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada katyonik bir yüzey aktif madde olan tetradesil trimetil amonyum bromür kullanılmış ve bu yöntemin adsorpsiyon kapasitesini arttıran etkili ve ucuz bir yöntem olduğu belirtilmiştir. Tetradesil trimetil amonyum bromür ile yapılan modifikasyon sonucu mısır püskülünden elde edilen adsorbent yüzeyinin hidrofiliten hidrofobiğe değiştiği görülmüştür. Adsorpsiyon çalışmasında dengeye gelme süresi 180 dakika olarak bulunmuş ve giderim yüzdesinin çözeltinin artan pH değeri ile birlikte azaldığı hesaplanmıştır. Adsorpsiyon yalancı ikinci dereceden kinetik model ve Freundlich izoterm modeli ile uyumlu bulunmuştur (Umpuch ve Jutarat, 2013) .

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Adsorbentler

3.1.1. Amberlyst A21

Tez çalışması kapsamında Reactive Orange 16 boyasının giderimi amacıyla kullanılan ve polimerik bir reçine olan Amberlyst A21 (216410 CAS 9049 93-8) Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Amberlyst A21 deneysel çalışmalardan önce 90 °C sıcaklığındaki etüvde 2 saat süre ile kurutulmuş ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

3.1.2. Filtre kahve (FK) ve modifiye edilmiş filtre kahve atığı

Tez çalışması kapsamında adsorbent olarak filtre kahve atığı ve modifiye filtre kahve atığı kullanılmıştır. Filtre kahve atıkları toplanarak sıcak su ile kahveden gelen renk kaybolana kadar yıkanmış, ardından etüvde 90 °C’de 3 saat boyunca kurutulmuştur. Kurumuş filtre kahve atıkları ise parçacık boyutunun küçülmesi ve homojenliğin sağlanması için öğütülmüştür. Modifiye filtre kahve atığının hazırlanması için 2×10^{-2} M dodesil trimetil amonyum bromür çözeltisine ve hegzadesil trimetil amonyum bromür çözeltisine 1,5 g filtre kahve eklenerek 90 dakika süre ile manyetik karıştırıcıda 500 rpm hızında karıştırılmıştır. Daha sonra süzölmüş ve açık havada kurumaya bırakılmıştır.

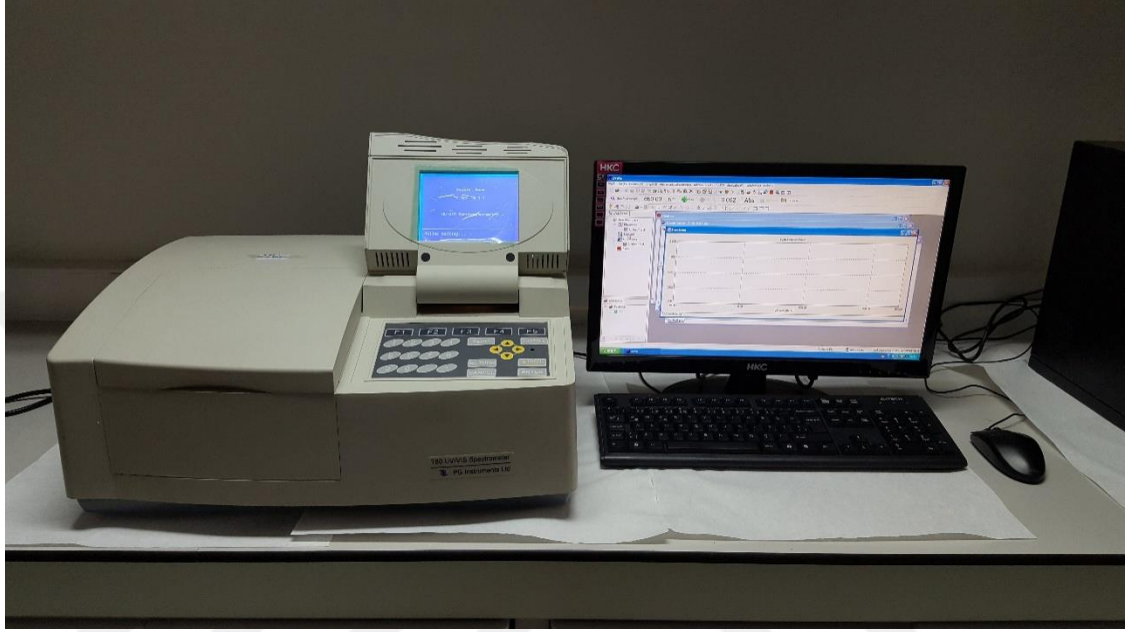
3.2. Reactive Orange 16 Çözeltisinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında sulu çözeltiden giderimi incelenen ve suda çözünür bir reaktif boya olan Reactive Orange 16 Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Reactive Orange 16’nın 5000 ppm’lik stok çözeltisi saf suda hazırlanmıştır. Reactive Orange 16 çözeltilerinin pH değerleri ise 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak ayarlanmıştır.

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Hassas terazi: Deneysel çalışmalarda kullanılan hassas terazi Shimadzu markadır. Reactive Orange 16 ve çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin tartım işlemlerinde kullanılmıştır.

UV-Vis Spektrofotometre: Sulu çözeltilerdeki Reactive Orange 16 boyasının miktarı spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür ve T80 UV/VIS Spectrometer PG Instruments markadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılan UV-Vis spektrofotometre.

pH metre: Hanna instruments HI 2211 pH / ORP model dijital pH metre kullanılarak sulu çözeltilerin pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Santrifüj: Tez çalışmasında adsorpsiyon işlemi sonunda sulu çözeltide yer alan adsorbentlerin çöktürülmesi amacıyla kullanılmıştır.

Çok noktalı manyetik karıştırıcı: Adsorpsiyon çalışmalarında Mika marka 10 noktalı ve sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan Mika marka çok noktali manyetik karıştırıcı.

3.4. Deneysel Yöntem

Reactive Orange 16 boyasının sulu ortamdan giderimi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda; adsorpsiyon deneyleri çok noktali manyetik karıştırıcıda 150 devir/dk'lık karıştırma hızı uygulanarak gerçekleştirildi. Reactive Orange 16 giderimi üzerine ilk olarak çözelti pH'nın ve temas süresinin etkisi araştırıldı. pH etkisi çalışmalarında 100 mL'lik beherler içerisine farklı pH'lardaki (pH 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde) Reactive Orange 16 çözeltileri ve seçilen adsorbent eklendi. Ardından 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 150 ve 160 ve 180. dakikalarda belirli hacimde numune alınarak UV-Vis spektrofotometrede Reactive Orange 16 boyasının absorbansı ölçüldü. Adsorbentler için en uygun çalışma pH'sı ve dengeye gelme süresi belirlendikten sonra Amberlyst A21, filtre kahve atığı ve modifiye edilmiş filtre kahve atığı miktarı 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50 ve 2,00 g/L olacak şekilde değiştirilerek Reactive Orange 16 giderimi üzerine etkisi incelendi. Başlangıç Reactive Orange 16 derişiminin etkisini araştırmak amacıyla 50 ppm ile 400 ppm arasında değişen derişimlerde Reactive Orange 16 çözeltisi kullanıldı. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm

modellerine uygunluk başlangıç Reactive Orange 16 derişimi ve dengeye gelme süresi çalışmalarından elde edilen veriler yardımı ile incelendi.

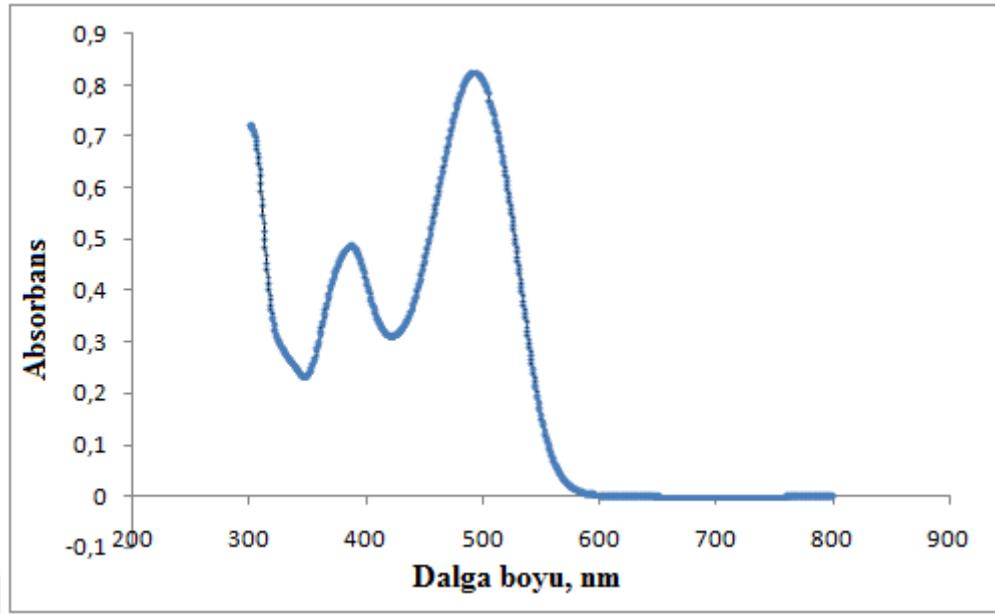


4. DENEYSEL BULGULAR

Bu tez çalışması kapsamında, farklı adsorbentler kullanılarak Reactive Orange 16 boyasının sulu çözelti ortamından adsorpsiyon yöntemi kullanılarak giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak Amberlyst A21, filtre kahve atığı ve modifiye edilmiş filtre kahve atığı kullanılmıştır. Reactive Orange 16 boyasının giderimi için en uygun adsorpsiyon koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon yöntemi ile kirleticilerin uzaklaştırılmasında dikkate alınması gereken parametreler adsorbentin ve adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri, çözelti pH'sı, sıcaklık, temas süresi ve çözeltideki adsorbat derişimidir. İlk olarak UV-Vis spektrofotometrede Reactive Orange 16 boyasının tayini için maksimum dalga boyu belirlenmiştir. Daha sonra adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbentler için en yüksek Reactive Orange 16 gideriminin gözlemlendiği pH ve dengeye gelme (temas) süresi belirlenerek, adsorbent dozunun ve Reactive Orange 16 boyası başlangıç derişiminin giderim üzerine etkisi araştırılmıştır. Reactive Orange 16 boyasının sulu ortamdan gideriminde adsorpsiyon izotermi Temkin, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ise Yalancı (pseudo) birinci ve ikinci derece kinetik model kullanılarak araştırılmıştır.

4.1. Reactive Orange 16'nın Spektrofotometrik Tayini

Sulu çözelti içerisindeki Reactive Orange 16 derişimlerinin tayini için spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. UV-Vis spektrofotometrede Reactive Orange 16 boyası için dalga boyu taraması 300-800 nm aralığında yapılmış ve en yüksek absorbans değeri 494 nm olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.1). Tez çalışması kapsamında tüm sulu çözeltilerde Reactive Orange 16 ölçümü 494 nm'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Reactive Orange 16 için UV-Vis spektrumu.

4.2. Reactive Orange 16'nın Adsorpsiyonu Üzerine pH ve Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli parametrelerden biri boya çözeltisinin pH'ıdır. Boya molekülünde ve adsorbent yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesi çözelti pH'sına göre değiştiği için adsorpsiyon sistemleri pH değerinden önemli derecede etkilenir (Janaki, vd., 2012). Bu nedenden dolayı tez çalışmasının ilk basamağında Amberlyst A21, filtre kahve atığı ve modifiye edilmiş filtre kahve atığı kullanılarak Reactive Orange 16'nın sulu ortamdan giderimi amacıyla yapılan çalışmalarda farklı pH değerlerine sahip çözeltiler (pH; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; ve 10,0) kullanılarak boya giderimi üzerine pH etkisi incelenmiştir.

İlk olarak Reactive Orange 16'nın sulu ortamdan Amberlyst A21, filtre kahve atığı ve modifiye edilmiş filtre kahve atığı adsorbentleri kullanılarak adsorpsiyonu üzerine yapılan deneylerde çözelti pH'nın etkisi; pH 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 ve 10,0 olacak şekilde farklı çözelti pH'larında incelenmiştir.

Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 kullanılarak adsorpsiyonu üzerine yapılan deneysel çalışmalarda temas süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 0 dk., 5dk., 10 dk., 15 dk., 20 dk., 30 dk., 40 dk., 50 dk., 60 dk., 70 dk., 80 dk., 90 dk., 100 dk., 120 dk., 140 dk., 150 dk., 160 dk., 180 dk. ve 200. dakikalarda olmak üzere belirli

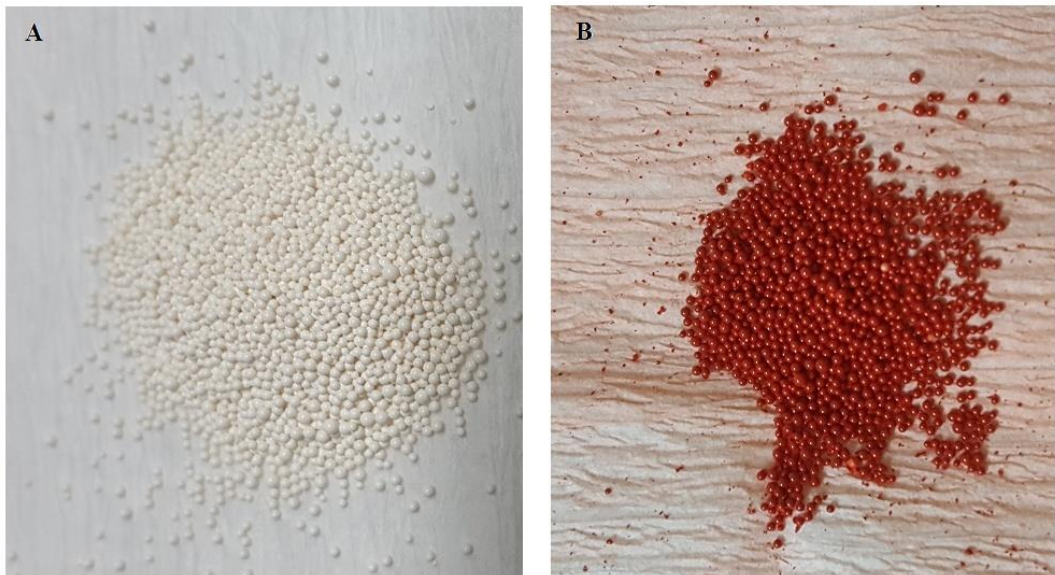
hacimde numune alınmış ve Reactive Orange 16'nın absorbansı 494 nm'de ölçülerek çözeltideki derişimi hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon işlemi sonunda sulu çözeltide kalan Reactive Orange 16 derişimini gösteren C_e (mg/L, ppm), kullanılan adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan Reactive Orange 16 miktarını ifade eden q_e (mg/g) ve yüzde giderim (% G) değerleri Eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilen formüllere göre hesaplanmıştır. Eşitliklerde C_0 ; sulu çözeltideki başlangıç Reactive Orange 16 derişimini (ppm, mg/L) göstermektedir.

$$\% \text{ Giderim} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (4.1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) / V \times m \quad (4.2)$$

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında adsorbent olarak Amberlyst A21 kullanılmış ve en yüksek giderimin gerçekleştiği en uygun çözelti pH'nın belirlenmesi amacıyla pH'ın Reactive Orange 16 giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Zayıf bazik özellikte bir anyon değıştirici olan Amberlyst A21 opak küresel boncuklar halinde bir görünüme sahiptir. Şekil 4.2'de Reactive Orange 16 boyasının adsorpsiyonundan önce ve adsorpsiyonundan sonra Amberlyst A21'in görünümü verilmektedir.

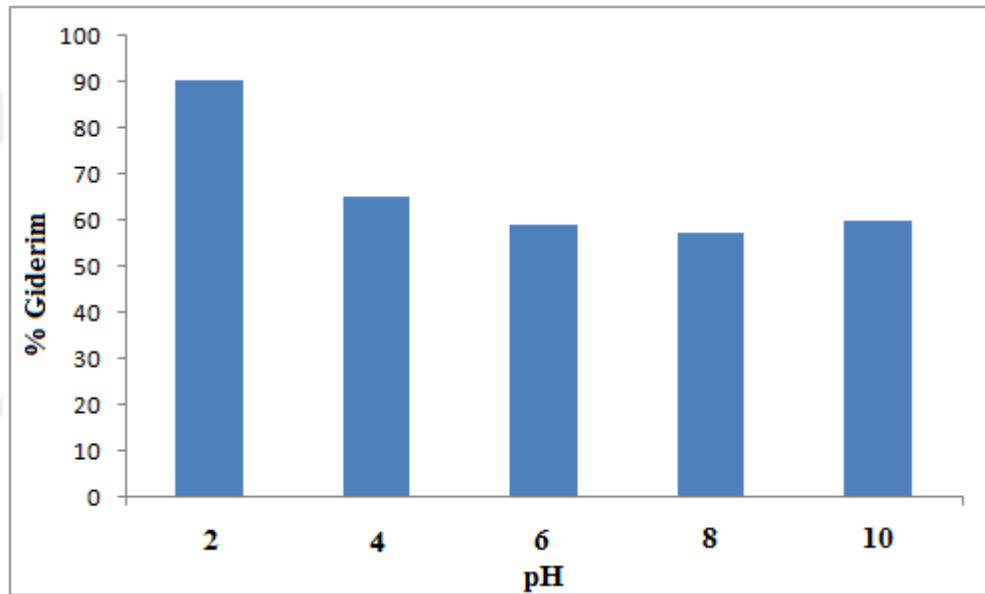


Şekil 4.1. Amberlyst A21 adsorbentinin A) Reactive Orange 16 adsorpsiyonundan önceki B) Reactive Orange 16 adsorpsiyonundan sonraki görünümü.

Çözelti pH'nın Reactive Orange 16 adsorpsiyonu üzerine etkisi Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'de verilmektedir.

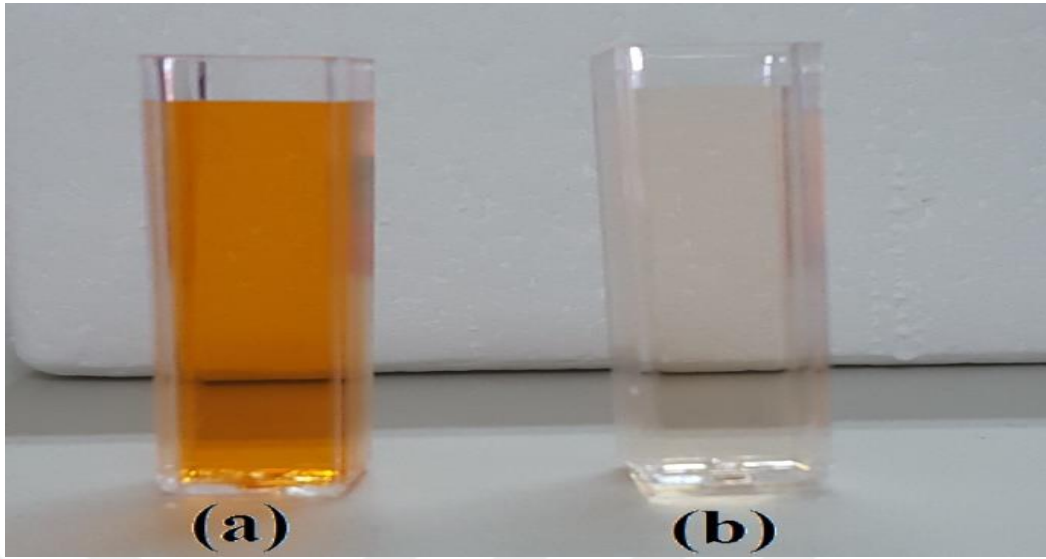
Çizelge 4.1. Amberlyst A21 yüzeyine Reactive Orange 16 adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi (C_0 : 100 ppm, temas süresi:180 dakika, m :0,05 g; V :0,05 L ve t : 25 °C).

pH	2	4	6	8	10
% Giderim	90,58	65,22	59,23	57,49	60,08



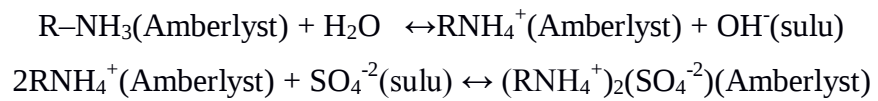
Şekil 4.2. Amberlyst A21 ile Reactive Orange 16'nın % giderimi üzerine pH etkisi (C_0 :100 ppm, m : 0,05 g, V : 0,05 L, t : 25 °C, Temas süresi:180 dakika).

Çözelti pH'nın giderim üzerine etkisi incelendiğinde; Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'de verilen deneysel sonuçlar en yüksek giderim değerinin 180 dakikalık temas süresi sonunda pH 2,0'de (% 90,58) en düşük giderimin ise pH 8'de (% 57,49) gerçekleştiğini göstermektedir. En yüksek giderim değerinin görüldüğü pH 2 değerinde 100 ppm Reactive Orange 16 çözeltisinin 180 dakikalık temas süresi sonunda adsorpsiyondan önceki ve adsorpsiyon sonrası görünümü Şekil 4.4'de verilmektedir.



Şekil 4.3. 100 ppm Reactive Orange 16 çözeltisi (a) Adsorpsiyondan önce (b) Adsorpsiyondan sonra (temas süresi: 180 dakika).

Amberlyst A21 adsorbenti ile Reactive Orange 16'nın giderimi için adsorpsiyon yöntemi ile elde edilen deneysel veriler Reactive Orange 16'nın giderim yüzdesinin artan çözelti pH'ı ile birlikte azaldığını göstermektedir. Elde edilen bu deneysel sonucun literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Guimares ve Leao tarafından sülfat iyonunun giderimi konusunda yapılan bir çalışmada adsorbent olarak Amberlyst A21 kullanılmış ve sulu çözeltinin asitlik değeri azaldıkça Amberlyst A21 üzerine sülfat iyonunun bağlanma yüzdesinin azaldığı belirtilmiştir. Elde edilen bu deneysel sonuç Amberlyst A21 yüzeyinde bulunan ve yüzeye sülfat iyonlarının bağlanabilmesini sağlayan pozitif yük ile yüklenmiş tersiyer amin gruplarının yer alması ile açıklanmıştır. Bu sebeple, sulu çözeltinin asitlik değeri arttığında yüzeydeki pozitif yüklenmiş (protonlanmış) amin gruplarının derişimi de artmakta ve anyonik olan sülfat iyonlarını daha fazla bağlayabilmektedir (Guimaraes ve Leao, 2014). Amberlyst A21 yüzeyine sülfat iyonlarının bağlanması aşağıda verilen iki tepkime ile açıklanabilmektedir.



Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu; Guimaraes ve Leao tarafından önerilen ve yukarıda ifade edilen tepkimeler ile açıklanabilir. Adsorpsiyon prosesinin ilk aşamasında Amberlyst A21 üzerindeki tersiyer amin grupları pozitif yük ile yüklenmiş (protonlanmış) ardından anyonik bir boya olan Reactive Orange 16 Amberlyst A21 yüzeyine protonlanmış amin grupları üzerinden bağlanmıştır. Ayrıca Şekil 2.3'te verilen Reactive Orange 16 boyasının molekül yapısı incelendiğinde çözeltide iyonlaşma sonucu oluşan negatif yüklü uçların sulfo ($-SO_3^-$) grupları üzerinde olduğu da görülebilmektedir. Sulu çözeltinin bazikliğinin artması ile hem Amberlyst A21'in yüzeyinde bulunan Reactive Orange 16 boyasını bağlayacak olan pozitif yüklü (protonlanmış) tersiyer amin gruplarının derişimi azalacak hem de çözeltide artan baziklik değerinden dolayı negatif yüklü OH^- iyonlarının derişimi artacaktır. Yüksek pH değerine sahip çözeltilerde negatif yüklü OH^- iyonları ile negatif yüklü Reactive Orange 16 molekülleri arasında adsorpsiyon süreci açısından rekabet yaşanacak ve sonuç olarak Reactive Orange 16 adsorpsiyonu azalacaktır (Silva, vd., 2016).

Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 kullanılarak adsorpsiyonu üzerine yapılan deneysel çalışmalarda temas süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 5dk., 10 dk., 15 dk., 20 dk., 30 dk., 40 dk., 50 dk., 60 dk., 70 dk., 80 dk., 90 dk., 100 dk., 120 dk., 140 dk., 150 dk., 160 dk., 180 dk. ve 200. dakikalarda olmak üzere belirli hacimde numune alınmış ve dengeye gelme süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun sonucunda adsorbent olarak Amberlyst A21'in kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları için dengeye gelme süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir. 180 dakikadan sonraki adsorpsiyon sürelerinde ise Reactive Orange 16'nın yüzde gideriminin çok fazla değişmediği görülmüştür.

Tez çalışması kapsamında yürütülen çalışmaların ikinci kısmında filtre kahve atığı adsorbent olarak kullanılmış ve Reactive Orange 16 gideriminin gerçekleştiği en uygun çözelti pH'ı belirlenmiştir. 100 ppm'lik Reactive Orange 16 derişimine sahip olan çözelti pH'sı 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 olarak ayarlanmış ve elde edilen yüzde giderim değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Reactive Orange 16'nın filtre kahve atığı ile giderimine çözelti pH'ının etkisi (C_0 :100 ppm, t: 25 °C, temas süresi: 60 dakika, m:0,10 g ve V:0,10 L).

Çözelti pH'ı	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Yüzde Giderim	38,21	38,69	1,77	3,74	1,26	2,10

Çözelti pH'ının filtre kahve atığı kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile Reactive Orange 16'nın giderimi üzerine etkisi incelendiğinde çalışılan tüm çözelti pH'larında yüzde giderim değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Yüzde giderim değerlerinin düşük olması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için filtre kahve atığının yüzeyinin modifiye edilmesi denenmiştir.

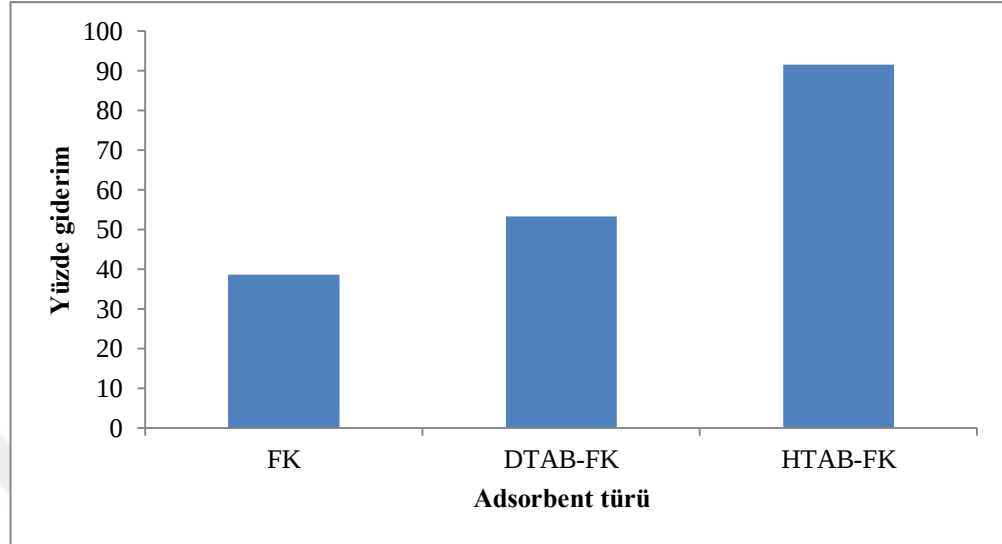
Filtre kahve atığının (FK) yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen modifikasyon çalışmalarında filtre kahve atığının yüzey modifikasyonu için dodesil trimetil amonyum bromür (DTAB) ve heksadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) kullanılmıştır. Modifikasyon işlemi sonucunda elde edilen adsorbentler HTAB-FK ve DTAB-FK olarak simgelenmiştir. Yüzey modifikasyonunun Reactive Orange 16 adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi için 100 ppm'lik Reactive Orange 16 başlangıç derişiminde, 1,00 g/L adsorbent miktarı kullanılarak 60 dakikalık temas süresi sonunda hesaplanan Reactive Orange 16 yüzde giderim değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Reactive Orange 16 adsorpsiyonu üzerine filtre kahve atığı modifikasyonunun etkisi (C_0 : 100 ppm, pH: 2,0; t: 25 °C, Temas süresi: 60 dakika, m: 0,10 g, V: 0,10 L).

Adsorbent	% Giderim
FK	38,69
DTAB-FK	53,31
HTAB-FK	91,65

Çizelge 4.3'te verilen giderim yüzdeleri incelendiğinde en yüksek yüzde giderim değerinin HTAB ile modifiye edilmiş filtre kahve atığı kullanılarak gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.5'ten de görüldüğü gibi HTAB ve DTAB ile yapılan modifiye

işlemleri sonucu oluşan filtre kahve atığı türlerinden DTAB-FK Reactive Orange 16 adsorpsiyonunu filtre kahve atığına göre bir miktar arttırmıştır.



Şekil 4.4. Filtre kahve atığı ile Reactive Orange 16'nın yüzde giderimine modifikasyon türünün etkisi (C_0 : 100 ppm, pH; 2,0; t: 25 °C, m: 0,10 g, V: 0,10 L, temas süresi: 60 dakika).

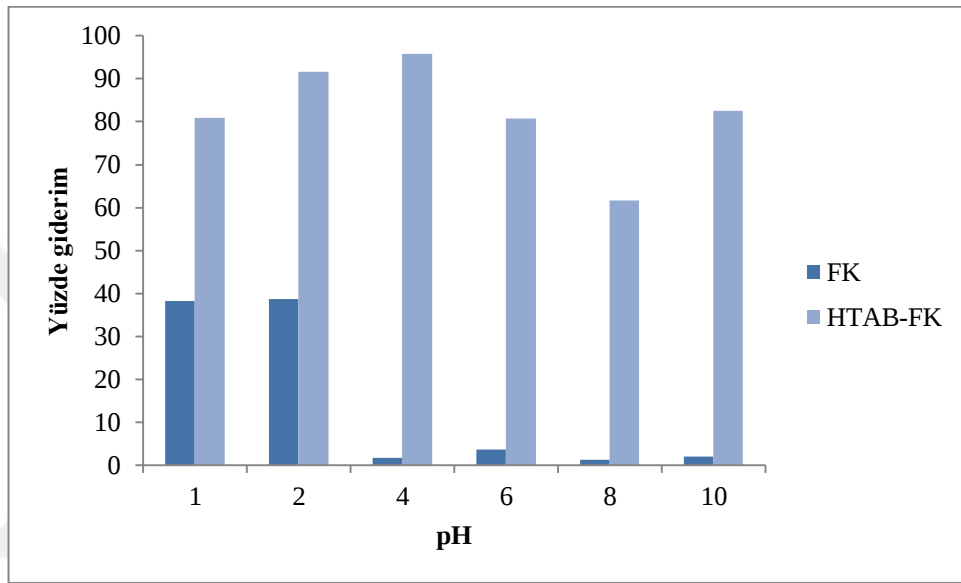
Çizelge 4.3'ten de görüldüğü gibi filtre kahve atığı kullanılarak gerçekleştirilen Reactive Orange 16 giderimi % 38,69 iken HTAB kullanılarak modifiye edilmiş filtre kahve atığı ile yapılan çalışmalarda Reactive Orange 16'nın yüzde giderimi % 91,65'e çıkmıştır. Bu aşamadan sonraki çalışmalarda en yüksek Reactive Orange 16 giderim yüzdesi HTAB-FK adsorbenti ile elde edildiği için adsorbent olarak HTAB-FK kullanılmıştır.

Modifikasyon işleminin sonucunda en uygun filtre kahve atığı türünün HTAB-FK olduğu belirlendikten sonra ortam pH'nın Reactive Orange 16 adsorpsiyonuna etkisi pH 1,0-10,0 arasında araştırılmış ve Reactive Orange 16 boyasına ait hesaplanan giderim yüzdesi değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Reactive Orange 16'nın HTAB-FK üzerine adsorpsiyonunda çözelti pH'ı ile yüzde giderim değerlerinin değişimi (C_0 : 100 ppm, t: 25 °C, temas süresi: 60 dakika, m: 0,10 g, V: 0,10 L).

pH	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Yüzde Giderim	80,85	91,65	95,82	80,73	61,65	82,57

Şekil 4.6'da filtre kahve atığı ve HTAB ile modifiye edilmiş filtre kahve atığı kullanılarak Reactive Orange 16 giderimi karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde modifiye edilmiş filtre kahve atığı kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon yüzdelерinin filtre kahve atığı kullanılan çalışmalara göre oldukça yüksek olduğu görölmektedir.



Şekil 4.5. Çözelti pH'ı ile FK ve HTAB-FK yüzeyinde Reactive Orange 16 adsorpsiyonunun değişimi (C_0 : 100 ppm, t : 25 °C, m : 0,10 g, V : 0,10 L, temas süresi:60 dakika).

Çözeltinin pH değeri sulu çözeltideki Reactive Orange 16'nın iyonik halini ve adsorbentin yüzey elektrik yükünü etkilemektedir. Adsorbentin yüzey yükü çözeltinin pH'sındaki değişim sonucu protonlanma veya deprotonlanma ile değiştirecektir (Kallel, vd., 2016). Bu nedenle, Reactive Orange 16 ve adsorbentler arasındaki etkileşim hem Reactive Orange 16'nın hem de adsorbentlerin yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupların iyonlaşmasına oldukça bağlıdır. FK kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda en yüksek giderim yüzdesi değerlerine asidik pH'da (pH:2,0) ulaşılmış ve çözeltinin pH değeri arttıkça Reactive Orange 16'ya ait giderim yüzdeleri de azalmıştır. Bu durum Reactive Orange 16 boyası ile filtre kahve atığı yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim ile açıklanabilir (Sathishkumar, vd., 2012). Düşük çözelti pH'larında filtre kahve atığının yüzeyi pozitif yük ile yüklenmiştir. Bu durumda anyonik bir boya olan Reactive Orange

16 boyası anyonlarının filtre kahve atığı yüzeyi ile elektrostatik olarak etkileşmesini arttırmaktadır ve Reactive Orange 16'nın sulu çözelti ortamından giderimi de artmaktadır (Pelosi, vd., 2014).

4.3. Reactive Orange 16'nın Adsorpsiyonu Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi

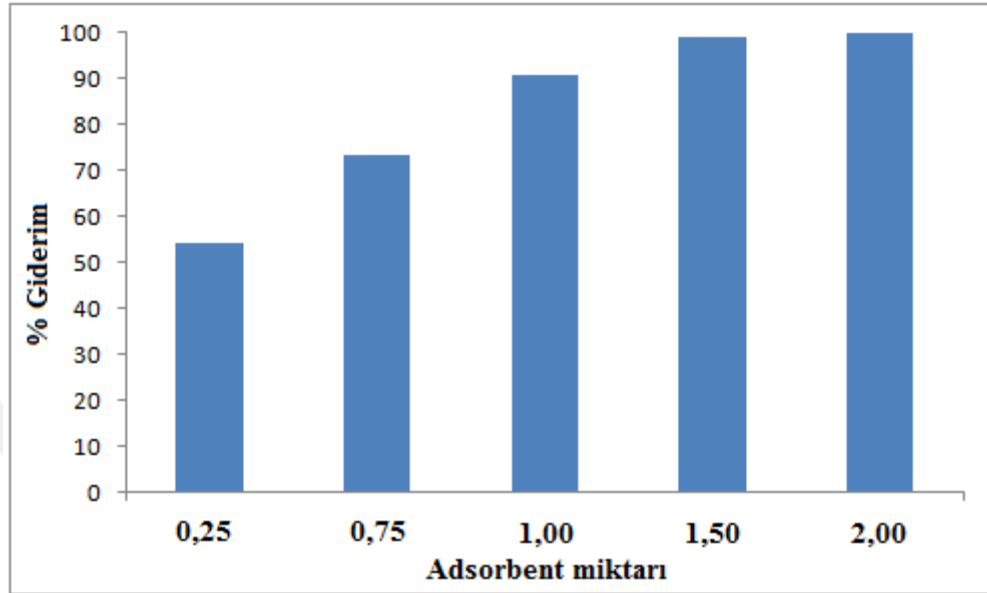
4.3.1. Amberlyst A21 yüzeyine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonuna adsorbent miktarı etkisinin incelenmesi

Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 kullanılarak adsorpsiyonuna dengeye gelme süresi ve sulu çözeltinin pH etkisi incelenmiş; giderim çalışmaları için en uygun temas süresi ve pH belirlendikten sonra, bu deneysel şartlar altında kullanılan Amberlyst A21 miktarı 0,25; 0,75; 1,00; 1,50 ve 2,00 g/L olarak değiştirilerek Reactive Orange 16 giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.5 ve Şekil 4.7'de Amberlyst A21 miktarının Reactive Orange 16'nın yüzde giderim değerleri üzerine etkisi verilmektedir.

Çizelge 4.5. Amberlyst A21 miktarının Reactive Orange 16'nın yüzde giderim değerleri üzerine etkisi (pH:2, C_0 :100 ppm, temas süresi: 180 dakika, t: 25 °C).

Amberlyst A21 miktarı (g/L)	Yüzde Giderim
0,25	54,24
0,75	73,42
1,00	90,58
1,50	98,95
2,00	100,00

Adsorbent miktarı etkisi sulu çözeltilerden kirleticilerin adsorpsiyon ile uzaklaştırılmaları çalışmalarında araştırılması gereken önemli adsorpsiyon parametrelerinden biridir. Literatürde yer alan çalışmalar; kullanılan adsorbent miktarının artmasının daha fazla adsorpsiyon birimi sağlamasından dolayı genellikle adsorbent miktarı ile birlikte kirleticilerin giderim yüzdelerinin de arttığını göstermektedir (Anastopoulos, vd., 2017). Çizelge 4.5'te yer alan veriler incelendiğinde Reactive Orange 16'nın giderim yüzdelerinin kullanılan Amberlyst A21 miktarının artması ile birlikte arttığı görülmektedir.



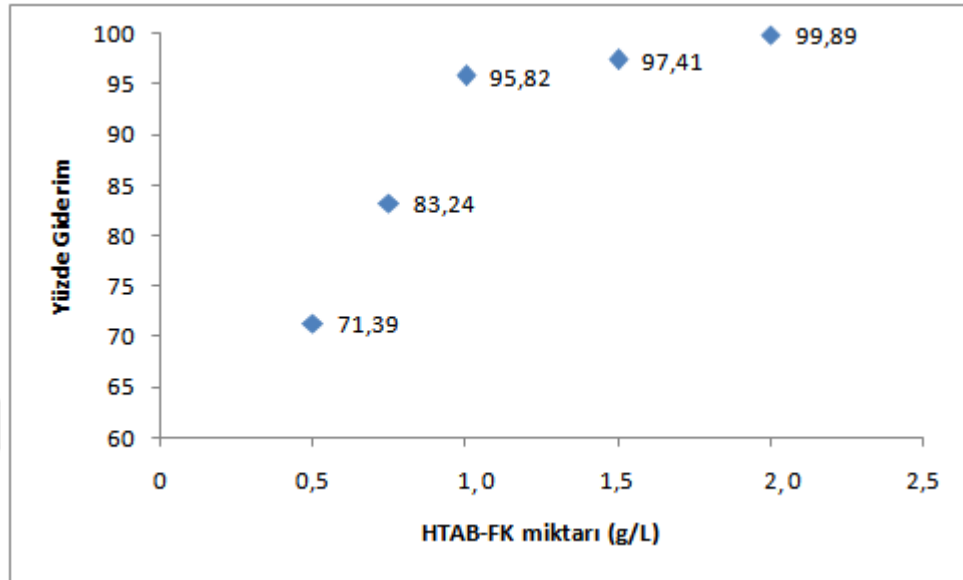
Şekil 4.6. Reactive Orange 16'nın giderim yüzdelerinin Amberlyst A21 miktarı ile değişimi.

Amberlyst A21 miktarının 0,25 g/L'den 1,00 g/L'ye değişmesi ile Reactive Orange 16'ya ait yüzde giderim değerleri %54,24'den % 90,58'e çıkmıştır. Fakat Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi 1,00 g/L'den sonra adsorbent miktarının artmasıyla giderim yüzdesi değerleri çok fazla değişmemektedir. Bu nedenle adsorbent olarak Amberlyst A21'in kullanıldığı Reactive Orange 16'nın adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent miktarı 1,00 g/L olarak seçilmiştir.

4.3.2. HTAB-FK Yüzeyine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi

Adsorbent olarak HTAB-FK kullanılan deneylerde çözelti pH'ının 4,0 olduğu, 100 ppm Reactive Orange 16 başlangıç derişiminde, adsorbent miktarı 0,50- 2,00 g/L arasında değiştirilerek 60 dakikalık temas süresince Reactive Orange 16 boyasının adsorpsiyonu üzerine adsorbent miktarı etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi gerçekleştirilen deneylerde HTAB-FK miktarı 0,50 g/L'den 1,00 g/L'ye

çıkarıldığında Reactive Orange 16 boyasının giderim yüzdesi %71,39'dan %95,82'ye yükselmiştir.



Şekil 4.7. Reactive Orange 16'nın yüzde giderim değerlerinin HTAB-FK miktarı ile değişimi.

1,00 g/L üzerinde HTAB-FK kullanıldığında adsorbent miktarının artışı ile birlikte yüzde giderim değerlerinde çok önemli bir artış gözlenmemiştir (Şekil 4.8). Adsorbent taneciklerinde oluşan kısmi agregasyonun sonucunda Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunun gerçekleştiği etkin yüzey alanının azalması bu durumun nedeni olarak söylenebilir (Machrouhi, vd., 2018). Bunun sonucu olarak HTAB-FK adsorbentinin kullanıldığı giderim deneylerinde adsorbent miktarı 1,00 g/L olarak seçilmiş ve kullanılmıştır.

4.4. Reactive Orange 16 Giderimi Üzerine Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi

Sorpsiyon olayı üzerine sulu çözeltide yer alan adsorbatın başlangıç derişiminin önemli bir etkisi vardır. Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu üzerine başlangıç boya derişiminin etkisini incelemek amacıyla adsorbent olarak Amberlyst A21 ve modifiye edilmiş filtre kahve atığı kullanılan çalışmalarda 50, 80, 100, 200, 250 ve 300 ppm (mg/L)'lik Reactive Orange 16 başlangıç derişimleri çalışılmıştır. Amberlyst A21 için

180, modifiye edilmiş filtre kahve atığı için 60 dakikalık dengeye gelme süresi sonunda numuneler alınarak q_e , C_e ve yüzde giderim değerleri hesaplanmıştır.

Adsorbent olarak Amberlyst A21'in kullanıldığı adsorpsiyon çalışmalarında Reactive Orange 16'nın farklı başlangıç derişimleri için hesaplanan q_e değerleri çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda başlangıç boya derişimi ile q_e ve % G değerlerinin değışimi (pH:2, m:0,05 g; V: 0,05 L, t: 25 °C ve temas süresi:180 dakika).

Reactive Orange 16 başlangıç derişimi (ppm)	50	80	100	200	250	300
q_e (mg/g)	46,46	73,28	86,50	143,06	160,26	161,44

Çizelge 4.6'da verilen sonuçlar incelendiğinde Amberlyst A21 kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyon ile gideriminde 180 dakikalık dengeye gelme süresi sonunda 80 ve 200 ppm'lik başlangıç Reactive Orange 16 derişimleri için hesaplanan % G değerleri oldukça yüksektir ve sırası ile % 95,91 ve % 75,29'dur.

Çizelge 4.7. HTAB-FK yüzeyine Reactive Orange 16'nın giderimi üzerine başlangıç boya derişiminin etkisi (pH:4, m:0,10 g; V: 0,10 L, t: 25 °C ve temas süresi:60 dakika).

Reactive Orange 16 derişimi (ppm)	100	150	200	250	300
Yüzde Giderim	95,82	85,82	65,00	54,48	47,36

Adsorbent olarak HTAB-FK kullanılan deneylerde Çizelge 4.7'de de verildiği gibi artan Reactive Orange 16 başlangıç derişimi ile birlikte Reactive Orange 16'ya ait yüzde giderim değerleri azalmaktadır. Başlangıç Reactive Orange 16 derişimi 100 ppm'den 300 ppm'e kadar arttırıldığında giderim yüzdeleri % 95,82'den % 37,86'ya azalmaktadır.

Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7 incelendiğinde adsorbent olarak HTAB-FK ve Amberlyst A21 kullanılan çalışmalarda adsorpsiyon üzerine başlangıç Reactive Orange 16 derişiminin önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Artan başlangıç Reactive Orange

16 derişimi ile q_e değerlerinde bir artış, yüzde giderim değerlerinde ise bir azalma gözlenmiştir. Giderim yüzdesi değerlerinin artan başlangıç Reactive Orange 16 derişimi ile birlikte azalması; HTAB-FK ve Amberlyst A21 yüzeyindeki boya adsorpsiyonunun gerçekleştiği birimlerinin doyması ile açıklanabilir. Elde edilen deneysel sonuçların literatürde yer alan diğer çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Doğal perlitin adsorbent olarak kullanıldığı bir çalışmada Vijayakumar ve diğerleri reaktif bir boya olan Rhodamine B'nin adsorpsiyon yöntemi ile giderimini araştırmışlardır. Çalışma sonuçları başlangıç Rhodamine B derişiminin 40 ppm'den 100 ppm'e çıkarıldığında giderim yüzdesinin azaldığını bununla birlikte ise q_e değerlerinin arttığını göstermektedir (Vijayakumar, vd., 2012). Suteu ve çalışma arkadaşları Reactive Orange 16 giderimi için atık ayçiçeği çekirdeklerinin kabuklarından elde edilen biyokütlesi adsorbent olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada Reactive Orange 16 başlangıç derişimi 1,65 mg/L'den 13,24 mg/L'ye çıkarıldığında q_e değerleri 24,7 mg/g'dan 197,6 mg/g'a yükselmiştir (Suteu, vd., 2011).

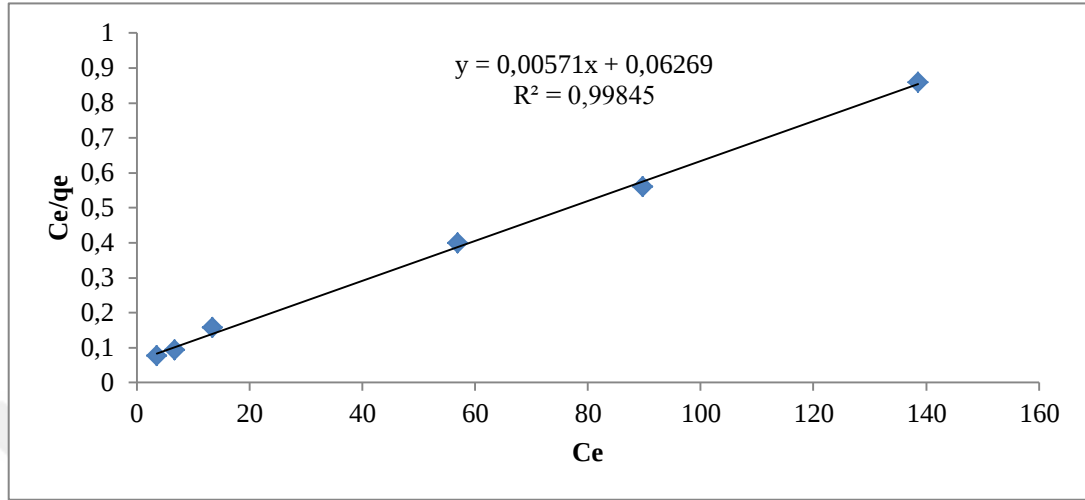
4.5. İzoterm İncelemeleri

Adsorbat ile adsorbent arasındaki adsorpsiyon mekanizmasının ve yüzey etkileşimlerinin anlaşılması açısından adsorpsiyon izotermlerinin kullanımı oldukça faydalıdır. Adsorpsiyon izotermeleri; adsorbent kapasitesinin belirlenmesi, adsorpsiyon mekanizması basamaklarının optimize edilmesi, adsorbentin yüzey özelliklerinin açıklanması, daha verimli adsorpsiyon proseslerinin tasarlanması açısından gerekli ve önemlidir (Anastopoulos, vd., 2017). Tez çalışması kapsamında adsorbent olarak Amberlyst A21 ve modifiye edilmiş filtre kahve atığının kullanıldığı giderim çalışmaları için adsorpsiyon izotermeleri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak çalışılmıştır.

Langmuir, Temkin ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. İlk aşamada adsorbent olarak Amberlyst A21'in kullanıldığı çalışmalarda adsorpsiyon izoterm incelemeleri 25 °C sıcaklıkta, pH 2'de 50, 80, 100, 200, 250 ve 300 ppm'lik başlangıç Reactive Orange 16 derişimleri ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen deneysel sonuçlar

$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Verilen Langmuir eşitliğine göre

C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir izotermine ait doğru grafiği elde edilmiştir.



Şekil 4.8. Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm eşitliği ve grafiği.

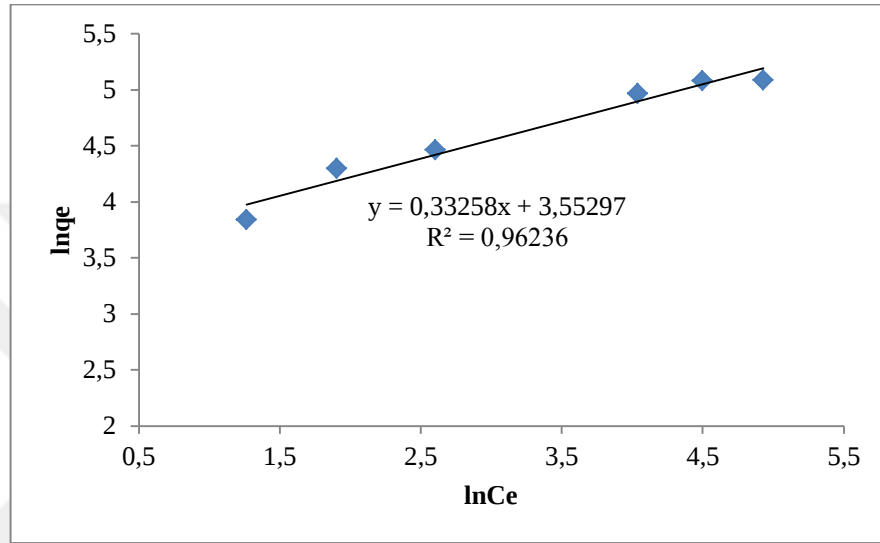
Çizelge 4.8. Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri.

Langmuir İzoterm Eşitliği	R^2	q_m	K_L
$y = 0,00571x + 0,06269$	0,99845	175,13	0,091

Langmuir izotermi için elde edilen ve şekil 4.9'da verilen doğru denkleminde yararlanılarak; eğim değerinden q_m değeri, kesim noktası değerinden ise $1/q_m K_L$ değeri hesaplanmış ve K_L değerine geçilmiştir. Çizelge 4.8'de hesaplanan Langmuir izoterm değerleri verilmektedir.

Eğim değerinden yararlanılarak hesaplanan ve adsorbentler için adsorpsiyon kapasitesini gösteren q_m değeri 175,13 mg/g ve kesim noktasından hesaplanan K_L değeri; 0,091 L/mg'dır. Korelasyon katsayısı (R^2) ise 0,99845 olarak elde edilmiştir. Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16 adsorpsiyonu için doğru denkleminin korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1,0'e yakın olarak bulunması adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16 adsorpsiyonu için elde edilen veriler $\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$ eşitliği kullanılarak Freundlich izoterm modeline uygulanmış ve $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.10'da verilen doğru denklemi ve grafik elde edilmiştir.



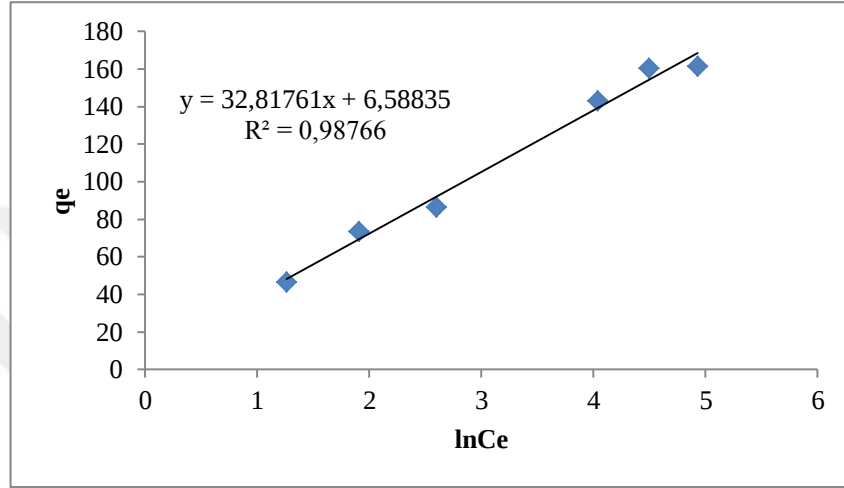
Şekil 4.9. Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği ve eşitliği.

Doğru denklemine ait eşitlikte yer alan eğim değeri Freundlich eşitliğindeki $1/n$ değerine; kesim noktası ise Freundlich eşitliğindeki K_F değerine denk gelir. Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 yüzeyinde adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri Çizelge 4.9'da yer almaktadır. $1/n$ değeri heterojenite faktörünü ifade eder ve 0-1 arasında değerler alır. Adsorbent olarak Amberlyst A21'in kullanıldığı bu çalışmada Reactive Orange 16 için $1/n$ değeri 0,3326 iken n değeride 3,01 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.9. Amberlyst A21 yüzeyine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda Freundlich izoterm eşitliği ve hesaplanan izoterm sabitleri.

Freundlich İzoterm Eşitliği	R^2	$1/n$	n	K_F
$y = 0,3326x + 3,5530$	0,9624	0,3326	3,01	34,92

Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda denge verileri $q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$ eşitliği kullanılarak diğer bir izoterm modeli olan Temkin izoterm modeli kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen Temkin izotermine ait eşitlik ve grafik Şekil 4.11'de verilmiştir.



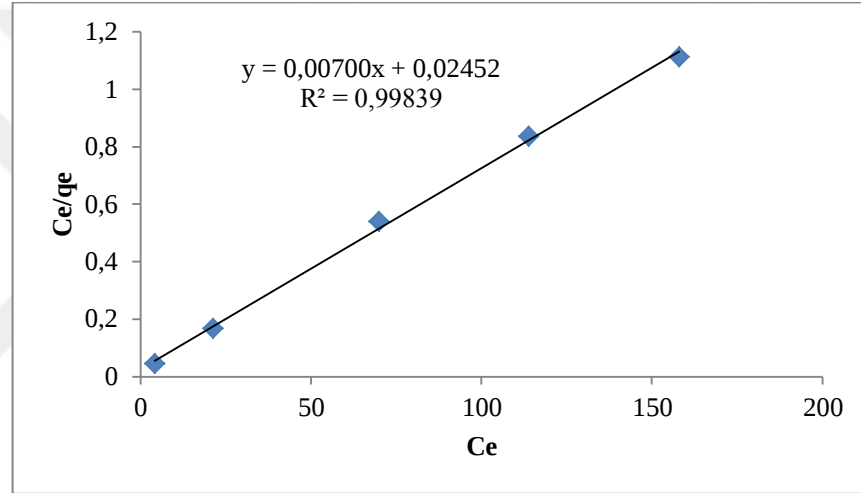
Şekil 4.10. Amberlyst A21 yüzeyine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda elde edilen Temkin izoterm eşitliği ve grafiği.

Temkin izoterm sabiti olan B değeri doğru denkleminin eğim değerinden, A_T sabiti ise doğru denkleminin kesim noktasını ifade eden $B \ln A_T$ değerinden hesaplanmış ve izoterm sabitleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Temkin izotermi için elde edilen eşitliğin korelasyon katsayısı olan R^2 değeri 0,9877 olarak bulunmuştur. R^2 değerinin 1,0'e yakın olmasından dolayı Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 yüzeyine adsorpsiyonun Temkin izoterm modeli ile de uyumlu olduğu söylenebilir. Temkin izoterm modeline göre; Reactive Orange 16 adsorbatı ile Amberlyst A21 adsorbenti arasındaki etkileşimlerden dolayı adsorbent tabakasındaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı yüzey kaplandıkça doğrusal olarak azalmaktadır.

Çizelge 4.10. Amberlyst A21 ile Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda elde edilen Temkin izoterm eşitliği ve hesaplanan izoterm sabitleri.

Temkin İzoterm Eşitliği	A_T	B	R^2
$y = 32,818x + 6,5884$	1,22	32,82	0,9877

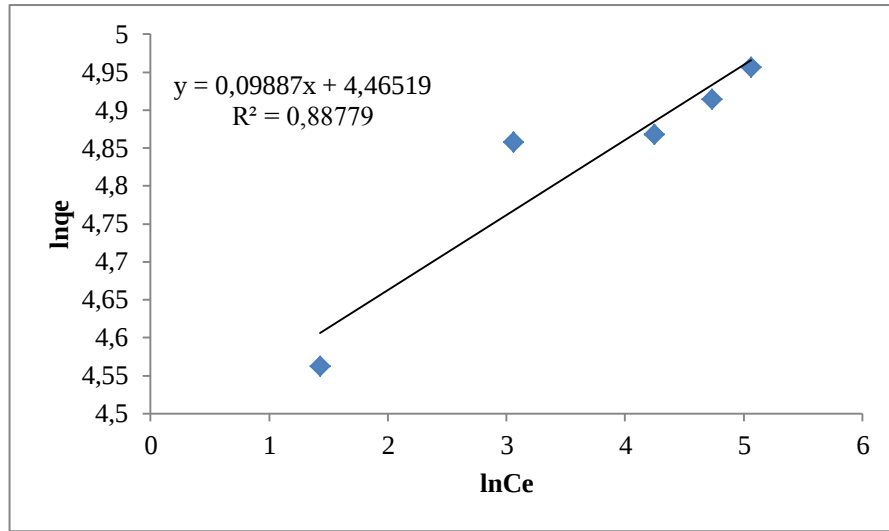
Filtre kahve atığının HTAB ile modifikasyonu sonucu hazırlanan HTAB-FK adsorbenti için elde edilen adsorpsiyon denge verileri adsorpsiyon denge izoterm modelleri kullanılarak tanımlanmıştır. İzoterm çalışma sonuçlarına ait izoterm grafikleri Çizelge 4.11-4.13'de ve Şekil 4.12 - 4.14'te verilmektedir.



Şekil 4.11. HTAB-FK kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm eşitliği ve grafiği.

Çizelge 4.11. HTAB-FK kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm eşitliği ve hesaplanan izoterm sabitleri.

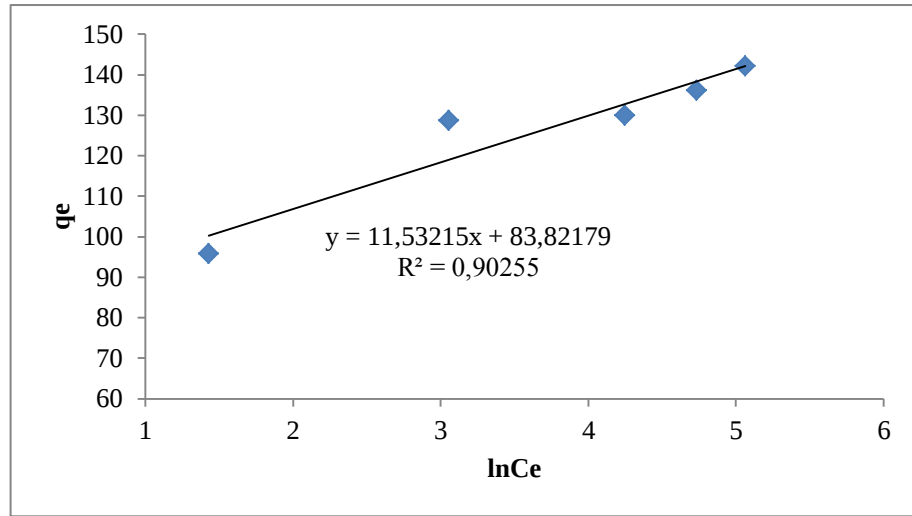
Langmuir İzoterm Eşitliği	K_L	q_m	R^2
$y = 0,00700x + 0,02452$	0,285	142,86	0,9984



Şekil 4.12. HTAB-FK kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm eşitliği ve grafiği.

Çizelge 4.12. HTAB-FK kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm eşitliği ve hesaplanan izoterm sabitleri.

Freundlich İzoterm Eşitliği	K_F	n	$1/n$	R^2
$y = 0,09887x + 4,46519$	86,94	10,11	0,09887	0,8878



Şekil 4.13. HTAB-FK kullanılarak Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu için elde edilen Temkin izoterm eşitliği ve grafiği.

Çizelge 4.13 . HTAB-FK ile Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonunda elde edilen Temkin izoterm eşitliği ve hesaplanan izoterm sabitleri.

Temkin İzoterm Eşitliği	A_T	B	R^2
$y = 11,53215x + 83,82179$	1434,4417	11,53215	0,90255

Reactive Orange 16'nın HTAB-FK ile adsorpsiyonuna ait izoterm çalışmalarında Langmuir izoterm modeli için elde edilen doğru denklemine ait R^2 (0,9984) değeri Freundlich izotermi için elde edilen R^2 değerinden (0,8878) daha yüksektir. Bu nedenle Reactive Orange 16 adsorpsiyonu Langmuir izotermi ile uyumlu olarak bulunmuştur.

Hem HTAB-FK ve hem de Amberlyst A21 yüzeyinde Reactive Orange 16 boyası için gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarına ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olmasından dolayı; adsorpsiyon süreci boyunca adsorplanan Reactive Orange 16 molekülleri arasında herhangi bir etkileşim olmadan tek tabakalı bir adsorpsiyon ile homojen HTAB-FK yüzeyi üzerinde Reactive Orange 16'nın alımının gerçekleştiği söylenebilir. Aynı zamanda Langmuir izotermi adsorbent yüzeyine boyanın bağlanmasının fiziksel kuvvetler ile gerçekleştiğini ve adsorblanan tüm moleküller için adsorbentin yüzeyinde yer alan bağlayıcı grupların eşit afiniteye sahip olduğunu açıklar (Sathishkumar, vd., 2012).

Langmuir izoterm sabiti olan K_L değerinden yararlanılarak ve Eşitlik 4.3'te yer alan formül kullanılarak HTAB-FK ve Amberlyst A21 için denge parametrelerinden biri olan R_L değerleri (boyutsuz ayırma faktörü) hesaplanmıştır. Adsorpsiyon elverişliliğini açıklamak için R_L değerleri kullanılır (Asfaram, vd., 2016).

$$RL = 1 / (1 + Co KL) \quad (4.3)$$

Amberlyst A21 ve HTAB-FK kullanılarak giderim çalışmalarında 100 ppm'den 300 ppm'e kadar değişen başlangıç Reactive Orange 16 derişimleri çalışılmış ve hesaplanan değerler Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. Farklı başlangıç derişimlerinde HTAB-FK ve Amberlyst A21 kullanılarak Reactive Orange 16 giderimi için hesaplanan R_L değerleri.

Başlangıç Reactive Orange 16 derişimi	HTAB-FK	Amberlyst A21
100 ppm	0,034	0,099
150 ppm	0,023	0,0068
200 ppm	0,017	0,052
250 ppm	0,014	0,042
300 ppm	0,012	0,035

Boyutsuz ayırma faktörü olan R_L değerleri adsorpsiyon olayının elverişliliği hakkında bilgi verir. $0 < R_L < 1$ arasında elde edilen R_L değerleri adsorpsiyon olayının elverişli olduğunu, $R_L > 1$ durumu elverişsiz olduğunu, $R_L = 1$ durumu lineerliği ve $R_L = 0$ değeri tersinmez olduğunu göstermektedir (Moussavi, vd., 2016). Çizelge 4.14'te de verildiği gibi hesaplanan R_L değerleri tüm başlangıç Reactive Orange 16 derişimleri için 0 - 1 arasında değerler almış ve başlangıç Reactive Orange 16 derişimi arttıkça R_L değerleri azalmıştır. Elde edilen bu sonuç adsorpsiyon için elverişlilik durumunun sağlandığını, hem HTAB-FK hem de Amberlyst A21'in Reactive Orange 16 giderimi amacıyla kullanılabilecek uygun birer adsorbent olduğunu göstermektedir (Ren, vd., 2016).

Langmuir izoterm incelemeleri sonucu hesaplanan q_m değerlerine bakıldığında Amberlyst A21 için q_m değeri 175,13 mg/g ve HTAB-FK için q_m değeri 142,86 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki adsorbent için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yüksektir. Deneysel sonuçlar ticari olarak temin edilen Amberlyst A21'in yanı sıra, modifiye edilmiş filtre kahve atıklarından elde edilen adsorbentin de adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu ve Reactive Orange 16 giderimi için uygun bir adsorbent olduğunu göstermektedir. Janaki ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Reactive Orange 16 giderimi için polianilin/polisakkarit polimeri kullanılmış ve adsorpsiyon kapasitesi 293,2 mg/g olarak bulunmuştur (Janaki vd., 2012). Sumari ve diğerleri tarafından Reactive Orange 16 giderimi $MgAlNO_3$ -LDH kullanılarak araştırılmış ve adsorpsiyon kapasitesi 111 mg/g olarak hesaplanmıştır (Sumari, vd., 2010).

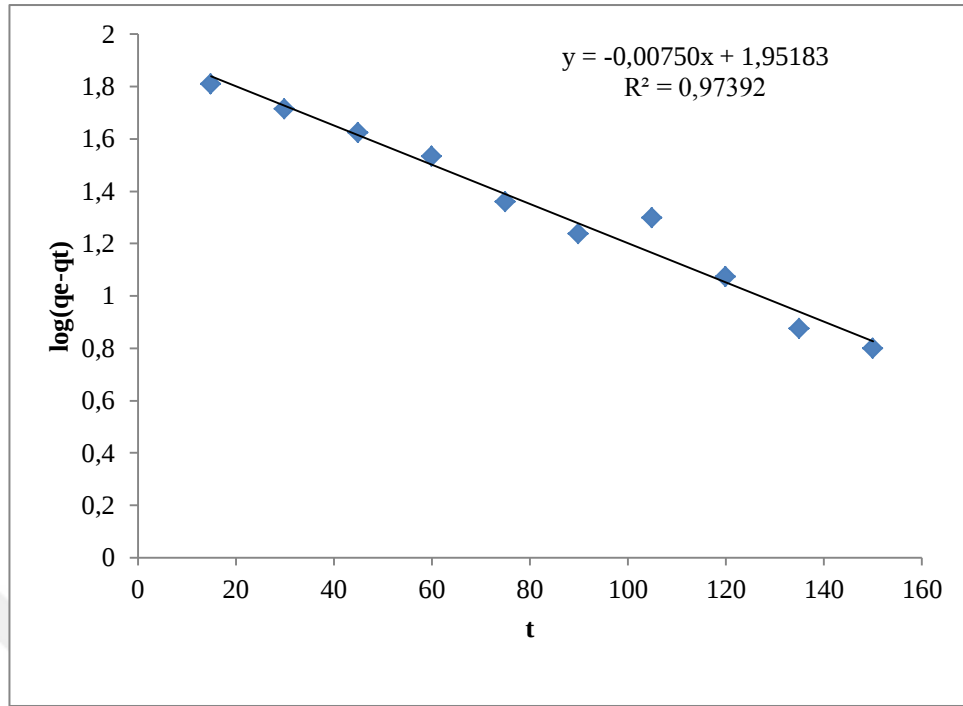
4.6. Kinetik İncelemeler

Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için izotermelerin yanı sıra kinetik modelleri de incelenmelidir. Adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin haricinde, adsorbentin kinetik performansı ile ilgili bilgiler pilot uygulamalar için büyük öneme sahiptir. Kinetik analizlerden, adsorpsiyon tepkimesinin tamamlanması için gereken süre (kalış süresi) tahmin edilir. Bu nedenle; Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunun kinetikleri yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modellerine göre incelenmiştir.

4.6.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için;

$\log(q_e - q_t) = -k_1/2,303t + \log q_e$ eşitliğinden yararlanılarak 100 ppm'lik Reactive Orange 16 derişimi için elde edilen veriler kullanılmış ve zamana (dakika) karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğru Şekil 4.15'de verilmektedir. Doğru denklemden hesaplanan k_1 ve q_e değerleri ise Çizelge 4.15 te görülmektedir.



Şekil 4.14. Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği ve eşitliği.

Çizelge 4.15. Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik değerleri.

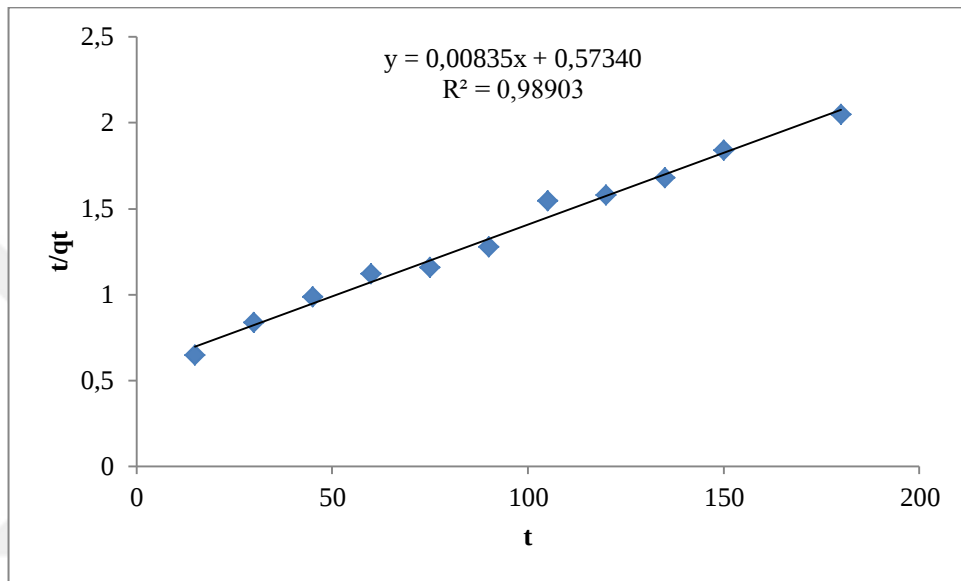
Derişim	Kinetik eşitliği	R ²	k ₁ (dak ⁻¹)	q _e (mg/g)
100ppm	y= -0,00750x+1,95183	0,97392	0,0173	89,50

Çizelge 4.15'den de görüldüğü gibi 100 ppm'lik Reactive Orange 16 derişimi için eşitlikler yardımı ile hesaplanan q_e değeri (89,50 mg/g) ile deneysel olarak elde edilen q_e değeri (86,50 mg/g) birbirine yakın olarak bulunmuştur. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli için elde edilen eşitliğin korelasyon katsayısının 0,97392 (1'e yakın olması) ve teorik q_e değeri ile deneysel q_e değerinin birbirine yakın olması nedeni ile Amberlyst A21 yüzeyine Reactive Orange 16 adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu söylenebilir.

4.6.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Reactive Orange 16 boyasının Amberlyst A21 ile adsorpsiyonunda

$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ eşitliğinden yararlanılarak 100 ppm Reactive Orange 16 derişimi için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğru Şekil 4.16'da verilmektedir.



Şekil 4.15. 100 ppm Reactive Orange 16 için yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait grafik ve denklem.

Elde edilen eşitliklerin eğiminden $1/q_e$ değeri ve kesim noktasından k_2 değeri hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. 100 ppm Reactive Orange 16'nın Amberlyst A21 ile adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlikleri ve sabitleri.

Derişim	Kinetik Eşitliği	R^2	k_2 (g/mg dak)	q_e (mg/g)
100 ppm	$y = 0,00835x + 0,57340$	0,98903	$1,21 \times 10^{-4}$	119,76

Yalancı ikinci dereceden kinetik model ile hesaplanan q_e değeri (119,76 mg/g) deneysel olarak elde edilen q_e değerinden (86,50 mg/g) oldukça farklıdır ve Amberlyst

A21 yüzeyine Reactive Orange 16'nın adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymamaktadır.



5. SONUÇLAR

- Sulu çözelti içerisindeki Reactive Orange 16 derişimlerinin tayini için spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. UV-Vis spektrofotometrede Reactive Orange 16 boyası için dalga boyu taraması 300-800 nm aralığında yapılmış ve en yüksek absorbans değeri 494 nm olarak tespit edilmiştir.
- Çözelti pH'nın giderim üzerine etkisi incelendiğinde; Amberlyst A21 ile elde edilen deneysel sonuçlar en yüksek giderim değeri 180 dakikalık temas süresi sonunda pH 2,0'de (% 90,58) en düşük giderimin ise pH 8'de (% 57,49) gerçekleştiğini göstermektedir.
- Adsorbent olarak Amberlyst A21'in kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları için dengeye gelme süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir. 180 dakikadan sonraki adsorpsiyon sürelerinde ise Reactive Orange 16'nın yüzde gideriminin çok fazla değişmediği görülmüştür.
- Çözelti pH'nın filtre kahve atığı kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile Reactive Orange 16'nın giderimi üzerine etkisi incelendiğinde çalışılan tüm çözelti pH'larında yüzde giderim değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Yüzde giderim değerlerinin düşük olması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için filtre kahve atığının yüzeyinin modifiye edilmesi denenmiştir.
- Filtre kahve atığının modifikasyonu sonucu en yüksek yüzde giderim değeri HTAB ile modifiye edilmiş filtre kahve atığı kullanılarak gerçekleştiği görülmektedir. HTAB ve DTAB ile yapılan modifiye işlemleri sonucu oluşan filtre kahve atığı türlerinden DTAB-FK Reactive Orange 16 adsorpsiyonunu filtre kahve atığına göre bir miktar arttırmıştır.
- Filtre kahve atığı kullanılarak gerçekleştirilen Reactive Orange 16 giderimi % 38,69 iken HTAB kullanılarak modifiye edilmiş filtre kahve atığı ile yapılan çalışmalarda Reactive Orange 16'nın yüzde giderimi % 91,65'e çıkmıştır. Bu aşamadan sonraki çalışmalarda en yüksek Reactive Orange 16 giderim yüzdesi HTAB-FK adsorbenti ile elde edildiği için adsorbent olarak HTAB-FK kullanılmıştır.
- Adsorbent miktarının giderim üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda Reactive Orange 16'nın giderim yüzdelерinin kullanılan Amberlyst A21

miktarının artması ile birlikte arttığı görülmektedir. Benzer sonuç HTAB-FK adsorbentinin kullanıldığı çalışmalarda da elde edilmiş ve HTAB-FK miktarı 0,50 g/L'den 1,00 g/L'ye çıkarıldığında Reactive Orange 16 boyasının giderim yüzdesi %71,39'dan %95,82'ye yükselmiştir.

- Adsorbent olarak HTAB-FK ve Amberlyst A21 kullanılan çalışmalarda adsorpsiyon üzerine başlangıç Reactive Orange 16 derişiminin önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Artan başlangıç Reactive Orange 16 derişimi ile q_e değerlerinde bir artış, yüzde giderim değerlerinde ise bir azalma gözlenmiştir.
- Amberlyst A21 kullanılarak gerçekleştirilen izoterm çalışmaları sonucunda adsorpsiyon kapasitesini gösteren q_m değeri 175,13 mg/g ve kesim noktasından hesaplanan K_L değeri; 0,091 L/mg'dır. Korelasyon katsayısı (R^2) ise 0,99845 olarak elde edilmiştir. Amberlyst A21 üzerine Reactive Orange 16 adsorpsiyonu için doğru denkleminin korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1,0'e yakın olarak bulunması adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir.
- Reactive Orange 16'nın HTAB-FK ile adsorpsiyonuna ait izoterm çalışmalarında Langmuir izoterm modeli için elde edilen doğru denkleminde R^2 (0,9984) değeri Freundlich izotermi için elde edilen R^2 değerinden (0,8878) daha yüksektir. Bu nedenle Reactive Orange 16 adsorpsiyonu Langmuir izotermi ile uyumlu olarak bulunmuştur.
- R_L değerleri tüm başlangıç Reactive Orange 16 derişimleri için 0 - 1 arasında değerler almış ve başlangıç Reactive Orange 16 derişimi arttıkça R_L değerleri azalmıştır. Elde edilen bu sonuç adsorpsiyon için elverişlilik durumunun sağlandığını, hem HTAB-FK hem de Amberlyst A21'in Reactive Orange 16 giderimi amacıyla kullanılabilecek uygun birer adsorbent olduğunu göstermektedir.
- Langmuir izoterm incelemeleri sonucu hesaplanan q_m değerlerine bakıldığında Amberlyst A21 için q_m değeri 175,13 mg/g ve HTAB-FK için q_m değeri 142,86 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki adsorbent için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yüksektir. Deneysel sonuçlar ticari olarak temin edilen Amberlyst A21'in yanı sıra, modifiye edilmiş filtre kahve atıklarından elde

edilen adsorbetin de adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu ve Reactive Orange 16 giderimi için uygun bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

- 100 ppm'lik Reactive Orange 16 derişimi için eşitlikler yardımı ile hesaplanan q_e değeri (89,50 mg/g) ile deneysel olarak elde edilen q_e değeri (86,50 mg/g) birbirine yakın olarak bulunmuştur. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli için elde edilen eşitliğin korelasyon katsayısının 0,97392 (1'e yakın olması) ve teorik q_e değeri ile deneysel q_e değerinin birbirine yakın olması nedeni ile Amberlyst A21 yüzeyine Reactive Orange 16 adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu söylenebilir.



KAYNAKLAR

- Akdogan, H. A. ve Canpolat, M., “ Removal of reactive orange 16 by immobilized *Coprinus plicatilis* in the batch shaking bioreactor”, ***Fibers and Polymers***, 14:76-81(2013).
- Anastopoulos,L., Karamesouti, M., Athanasios, Mitropoulos,C.and Kyzas, G., Z., “A review for coffee adsorbents”, ***Journal of Molecular Liquids***, 229: 555–565 (2017).
- Ariffin, N., Mohd Mustafa Al Bakri Abdullah, M.A.B., Zainol, M.R.R.M.A., Mohd Fared Murshed, M.F., Hariz-Zain, Faris, M.H., and Bayuaji R., “Review on Adsorption of Heavy Metal in Wastewater by Using Geopolymer”, ***MATEC Web of Conferences***, 97: 0123(2017).
- Asfaram, A.,Ghaedi, M., Yousefi, F. and Dastkhooon, M., “Experimental design and modeling of ultrasound assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto ZnS: Mn-NPs-AC from binary mixture”, ***Ultrasonics Sonochemistry***, 33: 77-89(2016).
- Asgher, M., “Biosorption of Reactive Dyes: A Review”, ***Water Air Soil Pollut*** , 223:2417–2435 (2012).
- Bilal, M., Rasheed T., Juan Eduardo Sosa-Hernández,J.E.S., Raza I.A., Nabeel F., and Hafiz M. N. Iqbal, H.M.N., “Biosorption: An Interplay between Marine Algae and Potentially Toxic Elements—A Review”, ***Marine Drugs***, 2-6(2018).
- Fungaro, D., A., Borrelly S., I., and Carvalho T., E.,M., “Adsorption of Reactive Orange 16 onto zeolite synthesized from fly ash:kinetics and equilibrium studies”***Proceedings of the Symposium Brazil-Japan in Economy, Science and Technological Innovation***.São Paulo-SP, Brazil, 14-16 June 2008 Copyrightc 2008 by the SBPN – Brazil Japan Researchers Association.
- Gong, R., Sun, Y., Chen, J., Liu H., and Yang C., “Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull ”, ***Dyes Pigments*** ,67:175-181(2005).
- Guimarães, D., Leão, V. A., "Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21", ***J Hazard Mater***, 280:209-215 (2014).
- Gupta, V.K., Carrott , P. J.M., Ribeiro Carrott M. M.L. and Suhas, “ Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review”, ***Critical Reviews in Environmental Science and Technology***,39(10):783-842(2009).
- Gupta,VK., Kumar, R.,Nayak,A., Saleh T. And Barakat MA., “adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: Areview” ***Advances in colloid and interface science*** 193:24-34 (2013).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Janaki V, Vijayaraghavan K, Ramasamy AK, Lee KJ, Oh BT and Kamala-Kannan S., “Competitive adsorption of Reactive Orange 16 and Reactive Brilliant Blue R on polyaniline/bacterial extracellular polysaccharides composite--a novel eco-friendly polymer”, *J. Hazard Mater*, 241-242:110-7 (2012).
- Kallel, F., Chaari F., Bouaziz, F., Bettaieb F., Ghorbel R., and **Chaabouni S. E.**, “Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product”, *Journal of Molecular Liquids*, 219: 279-288 (2016).
- Karekar, J.M., and Divekar, S.V., “ Adsorption studies of chromium (VI) on weak base resins Tulsion A-10X (MP) and Amberlyst A-21 (MP) in aqueous and mixed media”, *Desalination and Water Treatment* , 82: 252–261 (2017).
- Kauser,A., Lqbal, M., Javed, A., Aftab,K., Nazli,Z.H., Bhatti H.N. and Nauren, S., “Dyes adsorption using clay modified clay: Areview”, *Journal of Molecular Liquids*, 256:395-407(2017).
- Keskin, N.O.S., Celebioglu, A., Uyar, T. ve Tekinay T., “Microalgae Immobilized by Nanofibrous Web for Removal of Reactive Dyes from Wastewater ”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (21): 5802–5809 (2015).
- Kim T.,Y., WookLee J., and Yong, C.,S., “Application of residual brewery yeast for adsorption removal of Reactive Orange 16 from aqueous solution”, *Advanced Powder Technology Volume 26, Issue 1*, 267-274 (2015).
- Kyzas,G.N Bikiarisb,D.,and C Mitropoulos, A., “Chitosanadsorbentsfordyeremoval: a-review”, *Society of ChemicalIndustry*, 66:1800-1811(2017).
- Lewis, D.M., “The chemistry of reactive dyes and their application processes” Handbook of Textile and Industrial DyeingPrinciples, Processes and Types of Dyes Volume 1 in Woodhead Publishing Series in Textiles Edited By **M. Clark**, 303–364(2011).
- Mane, V.S., Mall I.D., and Srivastava V.C., “ Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution” *Dyes Pigments* 73: 269-278 (2007).
- Ming, T.K., “Removal of reactive orange 16(ro16) using chemically modified pineapple peels Project report submitted in partial fulfilment of the requirements for the award of the degree of bachelor of engineering(hons.) **Chemical Engineering, Faculty Of Engineering And Science Universiti Tunku Abdul Rahman** Kuala Lumpur ,Malezya (2011).
- Mittal, A., "This article briefly discusses the differences between aerobic and anaerobic biological treatment processes and subsequently focuses on select aerobic biological treatment processes/ technologies", *Biological Wastewater Treatment*, 32-44(2011).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Molinari, R., Lavorato, C., Argurio, P., “Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds”, *Catalyst Today*, 281: 144-164 (2017).
- Moussavi, G., HOSSAIN, Z. AND POURAKBAR, M., “Hing-rate adsorption of acetaminophen from the contaminated water onto doubleoxidizedgraphene oxide”, *Chemical Engineering Journal*, 665-673 (2016).
- Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q. Y., Li, Q., Nguyen, T. V., “Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater”, *Bioresource Technology*, 148: 574-585 (2013).
- Obaid,M.K., Abdullah, L.C. and Idan, I.J., “Removal of reactive orange 16 dye from aques solutionby using modified kenaf core fiber”, *journal of chemistry*, 4262578:7(2016).
- Pelosi, B. T., Lima, L. K. S., Vieira, M. G. A., “Removal of the synthetic dye Remazol Brilliant Blue R from textile industry wastewaters by biosorption on the macrophyte *Salvinia natans*” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(4): 1035-1045 (2014).
- Qiu, H., Lu, LV, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., and Zhang, Q., “Critical review in adsorption kinetic models”, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*,10(5): 716-724(2009).
- Rajabi,M., Mahanpoora K. and Moradi O., “Removal of dye molecules from aqueous solution by carbon nanotubes and carbon nanotube functional groups: critical review”, *RSC Adv.*, 7: 47083(2017).
- Rajasulochana , P. ve Preethy, V., “Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review”, *Resource-Efficient Technologies*, 2 : 175–184 (2016).
- Reis,L.G.T., Robaina N. F., Pacheco W. F., and Cassella R. J., “Separation of Malachite Green and Methyl Green cationic dyes from aqueous medium by adsorption on Amberlite XAD-2 and XAD-4 resins using sodium dodecylsulfate as carrier”, *Chemical Engineering Journal* 171: 532–540 (2011).
- Ren, H., Zhang, R., Wang, Q., Pan, H., Wang Y., “Garlic root biomass as novel biosorbents for malachite green removal: parameter optimization, process kinetics and toxicity test”, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 32:647-654(2016).
- Sathiskumar, P., Arulkumar, M. and Palvannan, T., “Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR)", *Journal of Cleaner Production*, 22: 67-75(2012).
- Shah M.P., "Azo Dye Removal Technologies", *Austin Journal of Biotechnology & Bioengineering*, 5(1): 1090 (2018).
- Shobana,S. and Thangam, B., "Biodegradation and Decolorization of Reactive Orange 16 by Nocardia alba Soil Isolate" *Journal of Bioremediation & Biodegradation* 3:6 DOI: 10.4172/2155-6199.1000155 (2012).
- Silva, T. L., Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L. S., Leandro, P. K. T., Bedin, K. C., Beltrame, K. K., Cazetta, A. L., Almeida, V. C., "Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R", *Chemical Engineering Journal*, 303: 467-476 (2016).
- Suteu, D., Zaharia C., and Malutan T., "Removal of Orange 16 reactive dye from aqueous solutions by waste sunflower seed shells", *J. Serb. Chem. Soc.* 76 (4): 607–624 (2011).
- Sumari, S.M., Hamzah, Z. and Yasin Y., "Adsorption of Reactive Orange 16 From Aqueous Solutions by MgAlNO₃-LDH: Kinetic and Equilibrium Studies", 2010 International conference on science and social research (CSSR 2010), 5-7, Kuala Lumpur, Malaysia, (2010).
- Şahinkaya ,S., "Decolorization of reactive orange 16 via ferrate(VI) oxidation assisted by sonication", *Turk J Chem* , 41: 577-586 (2017).
- Taufiq, A., Hidayat, P., and Hidayat A., "Modified coal fly ash as low cost adsorbent for removal reactive dyes from batik industry", *Chemical Engineering Department, Universitas Islam Indonesia, Indonesia*, 154:01037(2018).
- Torgut, M., Tanyol, F., Biryani, Pihtili, G. and Demirelli, K., "Application of response surface methodology for optimization of Remazol Brilliant Blue R removal onto a novel polymeric adsorbent", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80: 406-414 (2017).
- Tushar K. Sen, "Review on Dye Removal from Its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non-Conventional Adsorbents", *J Chem Proc Engg*, 1: 1-11 (2014).
- Umpuch, C. and Jutarat B., "Adsorption of Organic Dyes from Aqueous Solution by Surfactant Modified Corn Straw", *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3:4(2013).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Vijayakumar, G., Tamilarasan, R., Dharmendirakumar, M., “Adsorption, Kinetic, Wquilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite”, **J. Mater. Environ. Sci.**, 3(1):157-170 (2012).
- Yagub, M. T., “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review”, **Advances in Colloid and Interface Science**, 209:172–184 (2014).
- Yener, J., Kopac T., Doğu G. ve Doğu T., “Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 294: 255–264 (2006).
- Zaib, M., Athar, M. M., Saeed, A. and Farooq, U., “Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic-A review”, **Biosensors and Bioelectronics**, 74: 895-908 (2015).
- Zeraatkar A., Ahmadzadeh H., Talebi A.F., Moheimani N.R. and McHenry M.P., “Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review”*Environ Manage.* 2016 Oct 1;181:817-831. doi doi: 10.1016/j.jenvman. **iochem Biotechnol** 170:1389–1416 (2013).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Adı Soyadı : Murat BASAR
Doğum Yeri ve Tarihi : Ödemiş / 21.06.1991



Eğitim Durumu:

Lisans Öğrenimi : Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet
Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği A.B.D (2013)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce, Almanca, Arapça

İş Deneyimi:

2013-2017 Afyonkarahisar MEM Fen Bilimleri Öğretmenliği
2017-... Manisa MEM Fen Bilimleri Öğretmenliği

İletişim:

Adres : Ahmet Ağa Neslihan Urgancı Ortaokulu Sarıgöl / MANİSA
Tel : 05464346694
E-Posta Adresi : muratbasarfen@hotmail.com

Akademik Çalışmaları:

Silah, H. and Basar, M., "Isotherm and Kinetic Studies on Adsorption of Reactive Orange 16 Using by Different Adsorbents", 6th **International Molecular Biology and Biotechnology Congress (Molbiotech)** 22-25 December 2017 Afyonkarahisar/Turkey