



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

İLERİ MALZEMELER VE NANOTEKNOLOJİ ANA BİLİM DALI

**MANYETİK ÖZELLİKLİ BİYOKOMPOZİT MALZEME İLE
TEKSTİL ATIK SUYUNUN ARITIMI**

Yüksek Lisans Tezi

Tugba CEYLAN

Çorum - 2024

**MANYETİK ÖZELLİKLİ BİYOKOMPOZİT MALZEME İLE TEKSTİL ATIK
SUYUNUN ARITIMI**

Tugba CEYLAN

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

İleri Malzemeler ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Dr. Öğr. Üyesi İlknur TOSUN SATIR

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Bediha AKMEŞE

Çorum 2024

Tugba CEYLAN tarafından hazırlanan “Manyetik Özellikli Biyokompozit Malzeme İle Tekstil Atık Suyunun Arıtımı” adlı tez çalışması 01/07/2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İleri Malzemeler ve Nanoteknoloji Ana bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nurgül KARADAŞ BAKIRHAN

Başkan

Dr .Öğr. Üyesi İlknur TOSUN SATIR

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Bediha AKMEŞE

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÖNMEZ GÜNGÜNEŞ

Üye

Dr .Öğr. Üyesi Tuğçe GÖVER

Üye

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 05/07/2024 tarih ve 2024/1324 sayılı kararı ile Tugba CEYLAN'ın İleri Malzemeler ve Nanoteknoloji Ana bilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Osman ÇUBUK

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

(İmza)

Tugba CEYLAN



MANYETİK ÖZELLİKLİ BİYOKOMPOZİT MALZEME İLE TEKSTİL ATIK SUYUNUN ARITIMI

Tugba CEYLAN

ORCID :0009-0009-2940-3499

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2024

ÖZET

Çevre problemlerinden en önemlisi su kirliliğidir. Hızla gelişen sanayi ve insan faaliyetleri sonucunda temiz su kaynakları hızla kirlenmektedir. Çevreyi ve insanları tehdit eden en önemli tehlikeli atıklardan biri de tekstil endüstrisi atık sularıdır. Boyar maddelerin su kaynaklarına salınması, su ekosistemlerinde yaşayan canlılar ve insan sağlığı için ciddi tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle günümüzde; düşük maliyetli ve etkili adsorbanların geliştirilmesine yönelik bir ilgi söz konusudur.

Bu çalışmada, *Rosa Canina* (kuşburnu çekirdeği) kullanarak nano ölçekte manyetik bir malzeme sentezlenmiştir. Epikolorohidrin ile çapraz bağlı kitosan@manyetik Fe_3O_4 /*Rosa Canina* nanokompoziti (*m-EHK-RCA*) ile Safranin O (SO) boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemiyle atık sulardan giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyonu optimize etmek için kesikli sistemde çözelti pH'ı, temas süresi, kullanılan adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorpsiyon-desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik, tuz etkisi parametreleri incelenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarında gerçek atık su numunesinde çalışılmıştır.

Adsorpsiyon koşulları; 20 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban olarak 0,15 g *m-EHK-RCA*, 60 dk etki süresi ve boya çözeltisinin orijinal pH'ı (pH=6,5) olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda adsorpsiyon verimi %95,12'dir. Temas süresinde ölçülen deneysel veriler, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Malzemenin karakterizasyonu SEM ve FT-IR ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Manyetik adsorban, Atık su, Safranin O, Desorpsiyon

Bilim Kodu: 20112



Bu tez çalışması Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FEF19004.23.003 nolu “Manyetik özellikli biyokompozit malzeme ile tekstil atık suyunun arıtımı” başlıklı proje ile desteklenmiştir.



TEXTILE WASTEWATER TREATMENT WITH MAGNETIC BIOCOMPOSITE MATERIAL

Tuğba CEYLAN

ORCID: 0009-0009-2940-3499

HITIT UNIVERSITY

Institute of Graduate Studies

Master's of Science Thesis

July 2024

ABSTRACT

The most important environmental problem is water pollution. As a result of rapidly developing industry and human activities, clean water resources are rapidly polluted. Textile industry wastewater is one of the most essential hazardous wastes that threaten the environment and people. The release of dyestuffs into water resources seriously threatens living organisms and human health in aquatic ecosystems. Therefore, there is an interest in developing low-cost and effective adsorbents. This study synthesized a nanoscale magnetic material using Rosa Canina (rosehip seed). The removal of Safranin O (SO) dyestuff from wastewater by adsorption with chitosan@magnetic Fe₃O₄/Rosa Canina nanocomposite (*m-EHC-RCA*) crosslinked with epichlorohydrin was investigated. In order to optimize adsorption, solution pH, adsorbent amount, contact time, initial dye concentration, adsorption-desorption, and reusability, salt effect parameters were investigated in a batch system. Optimum adsorption conditions were studied in real wastewater sample. Adsorption conditions were determined as 20 mg/L initial dye concentration, 0.15 g *m-EHC-RCA* as adsorbent, 60 min action time and original pH of the dye solution (pH=6.5). The adsorption efficiency was 95.12% under optimum conditions. The experimental data measured at the contact time were analysed using pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion kinetic models; Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The material was characterised by SEM and FT-IR.

Key Terms: Adsorption , Magnetic adsorbents , Waste water , Safranin O, Desorption

Science Code: 20112

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sũresince danıőmanlıęımı ũstlenerek, bilgi ve tecrũbeleri ile bana yol gũsteren kıymetli hocalarım Dr. Őęr. Őyesi İlknur TOSUN SATIR'a ve Dr. Őęr. Őyesi Bediha AKMEŞE'ye teőekkũr ederim. Sizlerin yardımı ile yeniden Őęrenci olmanın keyfini yaőadım. Sorduğum her soruya sabırla cevap verdiğiniz ve beni desteklediğiniz için minnettarım. Sizler gibi deneyimli hocalarla çalıőtıęım için ayrıca kendimi őanslı hissediyorum. Her bilgi, deneyim ve en Önemlisi paylaőımlarınız için teőekkũrler.

Beni her konuda destekleyen ve çalıőmam için gũ veren başta annem olmak ũzere kızlarım Melis ve Selin'e, ayrıca hayatımı kolaylaőtırdıęı için eőime çok teőekkũrler, iyiki varsınız.



Tugba CEYLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
RESİMLER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Çevre Kirliliği.....	5
1.2. Su Kirliliği.....	5
1.2.1. Mikrobiyolojik kirlenme	5
1.2.2. Organik kirlenme	5
1.2.3. İnorganik kirlenme.....	6
1.2.4. Isıl kirlenme	6
1.3. Atık Sular	6
1.3.1 Tekstil endüstrisi atık suları	7
1.4. Boya ve Boyar Maddeler	8
1.4.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması	9
1.5. Tekstil Atık Sularının Arıtım Yöntemleri	11
1.5.1. Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) ve fenton reaksiyonu	11
1.5.2. Ozonasyon	11
1.5.3. Fotokatalitik oksidasyon	11

	Sayfa
1.5.4. Sodyum hipoklorit (NaOCl) ile oksidasyon	11
1.5.5. Elektrokimyasal yöntemler	12
1.6. Adsorpsiyon.....	12
1.6.1. Adsorpsiyon çeşitleri.....	12
1.7. Adsorpsiyon Uygulamasının Kullanıldığı Yerler	13
1.8. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	14
1.8.1. Adsorban	14
1.8.2. Sıcaklık	14
1.8.3. pH.....	14
1.8.4. Adsorban çeşitleri.....	14
1.9. Adsorpsiyonda Kullanılan Parametreler	17
1.10. Adsorpsiyon Kinetiği	18
1.10.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli	18
1.10.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli	18
1.10.3. Parçacık içi difüzyon kinetik modeli	19
1.11. Adsorpsiyon İzotermi.....	19
1.11.1. Langmuir izotermi	19
1.11.2. Freundlich izotermi.....	20
1.11.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	20
1.12. UV-Vis Spektrofotometre.....	21
1.12.1. UV-Vis spektrofotometrenin bölümleri.....	22

2. BÖLÜM

MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar.....	24
2.2. Kullanılan Cihazlar	24
2.2.1. UV-Vis spektrofotometresi.....	24

	Sayfa
2.2.2. Saf su cihazı.....	24
2.2.3. Rotatör.....	25
2.2.4. Santrifüj	25
2.2.5. Analitik terazi.....	25
2.2.6. Etüv	25
2.2.7. pH metre.....	25
2.3. Adsorbanın Hazırlanması.....	25
2.4. <i>m-EHK-RCA</i> Nanokompozitin Hazırlanması.....	25
2.4.1. Fe_3O_4/RC hazırlanması.....	25
2.4.2. <i>m-EHK-RCA</i> nanokompozitin hazırlanması.....	26
2.5. Adsorpsiyon için Optimum Koşulların Belirlenmesi	26
2.5.1. pH etkisi.....	27
2.5.2. Adsorban miktarının etkisi.....	27
2.5.3. Temas süresinin etkisi.....	27
2.5.4. Tuz etkisi	27
2.5.5. Adsorbat derişiminin etkisi.....	28
2.5.6. Gerçek atık su çalışmaları	28
2.5.7. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü	28
2.6. Karakterizasyon.....	28
2.6.1. FT-IR analizi.....	28
2.6.2. SEM yüzey ve boyut analizi.....	28

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Adsorbanın ve Adsorbatın Belirlenmesi.....	29
3.2. Adsorbanın Karakterizasyonu	30
3.2.1. FT-IR analizi.....	30

	Sayfa
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	31
3.3. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları.....	32
3.3.1. Adsorpsiyona pH'ın etkisi.....	32
3.3.2. Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi.....	33
3.3.3. Adsorpsiyona karıştırma süresinin etkisi	34
3.3.4. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi.....	35
3.3.5. Adsorpsiyona adsorbat derişiminin etkisi.....	38
3.3.6. Adsorpsiyon izotermi.....	38
3.3.7. Tuz etkisi	41
3.3.8. Gerçek atık su uygulaması	42
3.3.9. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik.....	42
SONUÇ VE ÖNERİLER	43
KAYNAKÇA.....	45

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 3.1. Ön deneme çalışmalarındaki adsorpsiyon kapasiteleri.....	29
Tablo 3.2. <i>m-EHK-RCA</i> üzerine SO adsorpsiyonu için kinetik parametreler	37
Tablo 3.3. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonu için izoterm sabitleri.....	40



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. UV-Vis spektrofotometre cihazının bileşenleri.....	22
Şekil 2.1. SO boyar maddesinin kimyasal yapısı.....	24
Şekil 3.1 a) Adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası FTIR analizi.....	330
Şekil 3.2. <i>m-EHK-RCA</i> 'nın adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri	34
Şekil 3.3. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	35
Şekil 3.4. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	34
Şekil 3.5. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonun karıştırma süresinin etkisi..	35
Şekil 3.6. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonuna yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği.....	36
Şekil 3.7. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonuna yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği.....	36
Şekil 3.8. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonuna tanecik içi difüzyon kinetik grafiği.....	37
Şekil 3.9. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonuna adsorbat derişiminin etkisi	38
Şekil 3.10. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	39
Şekil 3.11. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği	39
Şekil 3.12. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği.....	40
Şekil 3.13. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyonu üzerine tuz derişiminin etkisi	41
Şekil 3.14. SO boyar maddesinin <i>m-EHK-RCA</i> ile adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü.....	42

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. <i>m-EHK-RCA</i> nanokompozitin hazırlanması	26



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Absorbans
°C	Santigrat derece
C_d	Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonunu (mg/L)
C_o	Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
g	Gram
I	Örnek kabından çıkan ışık şiddeti
I_0	Örnek kabından giren ışık şiddeti
K	Kelvin sıcaklığı
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti (1/dk)
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg dk)
K_f	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
K_p	Difüzyon sabiti (Parçacık içi)
L	Litre
m	Kullanılan adsorban miktarı (g)
m	Kütle (g)
M	Molar
mg	Miligram
N	Biyosorpsiyon şiddeti (birimsiz)
n	Freundlich adsorpsiyon şiddeti
pH	Çözeltinin asitliğini veya alkalinitesini derecelendirme ölçüsü
q_d	Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_e	Dengedeki birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı (mol/ g)
q_m	Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_{\max}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R	Gaz sabit değeri (J/mol K)
r^2	Korelasyon katsayısı
R_L	Ayrırma Faktörü (birimsiz)
T	Mutlak sıcaklık (K)
V	Hacim (L)
β	Adsorbatın bir molünün başına biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
ϵ	Polanyi potansiyeli
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

dk	Dakika
D-R	Dubin-Radushkevich
FT-IR	Fouirer dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
MB	Metilen mavisi
<i>m-EHK-RCA</i>	Epikolorohidrin ile çapraz bağlı kitosan@manyetik Fe_3O_4 /Rosa Canina nanokompoziti
<i>m-EHC-RCA</i>	Crosslinked with epichlorohydrin chitosan@magnetic Fe_3O_4 /Rosa Canina nanocomposite
MG	Metilen yeşili
MNP	Manyetik nano partikül
MT	Metil turuncusu
NP	Nano partikül
RCA	Rosa canina
S0	Safranin O

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SSA	Spesifik yüzey alanı
UV-Vis	Ultraviyole ve görünür
XRD	X ışını kırınım analizi



GİRİŞ

Çevre kirliliğini etkileyen faktörlerin başında plansız kentleşme, nüfus ve sanayinin hızlı ve kontrolsüz büyümesi söylenebilir. Bu faktörler doğal kaynakların yanlış kullanımıyla ilişkilendirilerek çevre kirliliğine neden olur. Bu nedenle, çevreyi olumsuz etkileyen faktörlerin etkilerini azaltacak önlemler alınması oldukça önemlidir (Hettige ve Mowjood,2015).

Su, dünyadaki en önemli kaynaklardan biridir ve yeryüzünün büyük bir kısmını kaplar. Bu nedenle, suyun insanlar için kullanılabilir hale getirilmesi çok önemlidir. Hatta canlıların yaşamını sürdürebilmesi için zaruridir. "Mavi Gezegen" diye adlandırılan dünyanın üçte ikisi sudur. Dünyadaki toplam suyun %2,5'u tatlı su ve bu miktarın da %1'i içilebilir sudur. Su hayatın kaynağıdır (Hettige ve Mowjood, 2015).

Tekstil üretim süreçlerinde, boyama ve baskı gibi birçok farklı aşamada kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kimyasalların sayısı 8000'den fazladır. Bu kimyasallardan olan boyar maddelerin, büyük oranda kumaş üstünde kalmasına rağmen, %20 oranında atık sulara karışmaktadır. Bu kimyasal maddeler, tekstil sektöründe su kaynaklarının en büyük kirleticilerinden biri haline gelmiştir. Ortalama boyutlardaki bir tekstil fabrikası, her gün 8000 kg kumaş üretir ve bu süreçte yaklaşık 1,6 milyon L su tüketir. Boya endüstrisi ise tekstil endüstrisi için kullanılmak üzere 3600'den fazla farklı boya üretmektedir (Gönülay,2007).

Endüstriyel Sentetik boyar maddeler içeren atık sular, nehirler, göller ve akarsulardaki suyun ışık geçirgenliğini azalır ve oksijen seviyesinin düşmesine sebep olur. Böylece suda yaşayan canlıların ve organizmalarının gıda kaynakları azalır. Bu durum, su ekosistemlerinin dengesinin bozulmasına ve sucul yaşamın canlılar için yaşanılmaz hale gelmesine sebep olur. Bu nedenle, endüstriyel atık suların doğru şekilde işlenmesi ve arıtılması tüm canlı yaşamının sürdürülebilmesi için oldukça önemlidir. Kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla; diyaliz, filtrasyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon, adsorpsiyon, çöktürme, elektrokimyasal yöntem ve benzeri yöntemler kullanılmaktadır (Bhattacharjee ve Gupta,2017; Zhou ve ark.,2014).

Yüksek yüzey alanı ve rejenerasyon yeteneği sayesinde aktif karbon, etkili ve yaygın olarak kullanılan adsorbanlar arasında yer almaktadır. Ancak, aktif karbonun ekonomik olmayışı en büyük dezavantajlarından biridir. Bu nedenle, günümüzde doğal, ucuz ve etkili adsorbanlar geliştirmek amacıyla çok sayıda araştırma yapılmış ve yapılmaya devam edilmektedir. Literatürde, atık selüloz, , tahıl samanı, pirinç kabuğu meyve kabuğu, elma kabuğu soya, ve buğday samanı gibi malzemelerin kullanımına dair çalışmalar bulunmaktadır (Nadeem,2013; Mehta ve ark.,2015).

Yapılan bir çalışmada; atık sulardan parasetamolün adsorpsiyon yöntemi ile giderimi için böğürtlen yaprağı adsorban olarak kullanılmıştır. Türkiye'nin Batı Karadeniz bölgesinde bulunan yabani böğürtlen yapraklarından elde edilen özüt, çevreci bir sentez yöntemi olan “yeşil sentez” kullanılarak üretilmiş ve ardından ilaç kalıntısı giderimi üzerindeki etkinliği incelenmiştir. Parasetamolün gideriminde adsorpsiyon ve ileri oksidasyon prosesleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon prosesiyle 60 dk'da %65, oksidasyon prosesiyle 45 dk'da %74 ve 15. dk'da %97'lik parasetamol giderimi sağlanmıştır (Yakut,2022).

Özcan ve arkadaşlarının yaptığı deneysel çalışmada 4 farklı yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen bentoninin adsorpsiyon yöntemi ile tekstil atık suyundan indigo karmin(IK) boyar maddesinin uzaklaştırılması için kullanılabilceğini göstermiştir. Çalışmada sıcaklık, karıştırma süresi, adsorban miktarı, pH parametreleri incelenmiştir. Optimum koşul olarak pH=5, boya derişimi 50 mg/L, miktar olarak adsorban 0,2 g ve karıştırma süresi 30 dk olarak belirlenmiştir (Ömer Özcan,2012).

Atık sulardan bor giderimi için Demirçivi ve arkadaşları tarafından, kesikli sistemde adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Atık sulardan bor giderimi için toz demir hidroksit bileşığı adsorban olarak kullanılmıştır. Box-Behnken yöntemi ile; bor derişimi, pH, adsorban miktarı gibi parametreler incelenmiş ve elde edilen sonuçlar, toz demir hidroksitin sulardan bor gideriminde etkili ve uygulanabilir olduğunu göstermiştir (Demirçivi,2008).

Alan ve arkadaşları, muz kabuklarının aktif karbon haline getirilerek elde edilen adsorban ile tekstil atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasını hedeflemişlerdir. Deneysel parametreler olarak temas süresi,partikül büyüklüğü, adsorban miktarı, karıştırma hızı, pH ve inkübasyon sıcaklığı dikkate alınmıştır. Deneysel sonuçlar, 0,053-0,075 mm parçacık boyutundaki aktif karbon haline getirilmiş muz kabuklarının, tekstil boyama endüstrisi atık sularından boyaların temizlenmesi için kullanılabilcek bir adsorban olduğu sonucu çıkarılmıştır (Alan ve ark.,2022).

Chakraborty ve arkadaşları, metil turuncusunun (MT) adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında organik katı atık kömürün adsorban olarak kullanımını araştırmışlardır. Adsorpsiyon deneylerinde, temas süresi (1-180 dk), boya konsantrasyonu (60-140 mg/L), adsorban miktarı (1-5 g/L), pH (3-11) gibi farklı çalışma koşullarının etkisi incelenmiştir. 25–60 °C'de MT'nun yüksek tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi 90.909 mg/g hesaplanmıştır. Termodinamik çalışma MT adsorpsiyonunun, ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Son olarak bu çalışma, katı atık kömürün MT'nun atık sudan adsorpsiyonu için potansiyel bir adsorban olabileceğini göstermektedir (Chakraborty ve ark.,2023).

Chandra ve arkadaşları, metil mavisi (MM) boyar maddesinin sulu ortamdan uzaklaştırılması için, durian meyvesi kabuğundan elde edilen aktif karbonu kullanmıştır. Bu aktif karbon, kimyasal bir yöntem ile potasyum hidroksit kullanılarak aktive edilmiştir. Aktivasyon işlemi,

durian kabuğuna 1:2 (a/a) oranında KOH ilave edilerek 400 °C'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen adsorbani analiz etmek için kinetik ve izoterm modelleri kullanılmıştır. Kinetik verilerin analizinde, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modelleri kullanılmıştır. Deneysel verilerin Langmuir izotermi ve yalancı birinci dereceden kinetik modelle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Chandra ve ark.,2007).

Tekstil boyalarından biri olan İK boyasının su içine salınması, su ekosistemleri ve insan sağlığı üzerinde ciddi etkilere neden olabileceğini belirten El-Kammah ve arkadaşları; tekstil atıklarından toksik boyaların uzaklaştırılması için yeşil, düşük maliyetli ve etkili adsorbanların geliştirilmesine ihtiyaç olduğunu düşünmüşlerdir. Bu düşünceden yola çıkarak *Moringa oleifera* tohumlarından yağın çıkarılmasından sonra oluşan atıkları kullanarak nano ölçekte bir adsorban malzeme geliştirilmişlerdir. Adsorbanın İK' sıvı çözeltilerden adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için pH, adsorban-boya oranı, temas süresi, sıcaklık, başlangıç boya derişimi incelenmiştir. Su arıtımı için maddenin kullanabileceğini belirtmiştir (El-Kammah ve ark.,2022).

Javad ve arkadaşları, atık sudan MM giderimi için ejder meyvesi kabukları kullanmıştır. Adsorbsiyon kapasitesi ile uyumlu Langmuir izoterm modelinin sonuçları, maksimum değeri 192.31mg/g'dan daha fazla bulunmuştur. Giderim verimliliği yaklaşık %83 olarak hesaplanmıştır (Javad ve ark.,2018).

Hajjaligol ve Masoum, aktif karbon üretmek için ceviz kabuğu kullanmış, daha sonra ZnCl₂ ile aktive etmiş ve böylelikle MT adsorbsiyonu için kullanmıştır. Maksimum adsorbsiyon kapasitesi 180 mg/L bulunmuştur. Adsorbanın başlangıç konsantrasyonu artırılmış, adsorbsiyon yükselmiş ama adsorbsiyon hızı düşmüştür. Giderim potansiyeli 6 saat sonra zirve yapmış ve pH=6 da %95 'e ulaşmıştır (Hajjaligol ve Masoum,2019).

Ham palmiye yağı ve boş meyve salkımlarının karbonizasyonu ile aktif karbon elde eden Tay ve arkadaşları boya giderimi için optimum parametreleri araştırmak amacı ile Taguchi Yöntemi'ni kullanmışlardır. Çalkalama hızı ham palmiye yağı için en yüksek katkı yüzdesine sahiptir. Boş meyve salkımlarından elde edilen aktif karbon için adsorbent miktarı en önemli değişken olmuştur. Ham palmiye yağı için en uygun çalışma parametreleri 25 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 0,01 g adsorbent ve 200 RPM çalkalama hızıdır. Buna karşılık boş meyve salkımları için en uygun çalışma parametreleri 20 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu olmuştur. 0,06 g adsorban ve 120 RPM çalkalama hızı ile giderim yüzdeleri sırasıyla %50,5 ve %84,61 bulunmuştur (Tay ve ark.,2021).

Ahmad ve Alrozi, sulardan MY boyasının adsorpsiyonu için rambutan ağacı kabuğu kullanmışlardır. Kullanılan adsorban aktif karbon haline getirilerek giderim koşulları incelenmiştir. Bu amaçla, boya derişimi, pH, karıştırma süresi ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneylerde, adsorpsiyon miktarının, sıcaklık, boya konsantrasyonu ve çözelti pH'ı ile doğru orantılı olduğu Freundlich izotermi ile

hesaplanmıştır. Kinetik veriler, yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca, termodinamik parametreler de belirlenmiştir (Ahmad ve Alrozi,2011).

El Kaim Billah ve arkadaşları atıl karides kabuklarından elde edilen kitosan ve atık sığır kemiklerinden çıkarılan hidroksiapatit kullanılarak ekonomik bir kompozit sentezlenmişlerdir. Bu araştırmada, Pb^{2+} iyonlarının atık sulardan giderilmesi hedeflenerek elde edilen malzemenin adsorpsiyon özelliklerini incelenmiştir. Bu yeni kompozitin yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) gibi tekniklerle incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi Langmuir modeli ile 154,88mg/g olarak bulunmuştur (El Kaim Billah ve ark.,2023).

Çalışmalarında manyetik özellik kazandırılmış aljinat/pirinç kabuğu kompoziti kullanan Alver ve arkadaşları atık sulardan MB giderimini incelemişlerdir. Elde ettikleri kompozitin adsorpsiyon kapasitesi 274,9 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorbanın kapasitesi, pH, sıcaklık, boyanın başlangıç derişimi parametreleri ile değerlendirilmiştir. pH, boya adsorpsiyonu için etkili çıkmazken, sıcaklık ve tuz eklenmesinin etkili olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının tespiti için izoterm modelleri uygulanmış, en etkili modelin Freundlich izoterm modeli olduğu belirtilmiştir (Alver ve ark.,2019).

Selvasembian ve arkadaşları, sucul sistemlerden zararlı organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için poliüretan adsorban formları ve bunların suların gideriminde potansiyel uygulamaları üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında poliüretan karakterizasyonlarının önemi ve adsorban olarak kullanılan poliüretanların sentezi ile ilgili bilgi vermişlerdir. Ayrıca çeşitli poliüretanların hazırlanmasında vurgu yapmışlardır. Poliüretan adsorbanlar ve kirleticiler arasındaki statik ve hidrofobik etkileşimler incelenmiştir (Selvasembian,2021).

Wan Ngah ve arkadaşları, hümik asidin çapraz bağlı kitosan-epiklorohidrin boncuklar üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Kitosan-epiklorohidrinli boncukları Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), yüzey alan ve gözenek boyutu analizleri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM). Kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve uygun koşullar belirlenmiştir. Kitosan-epiklorohidrin boncukları üzerinde optimum hümik asit adsorpsiyonu pH 6.0, çalkalama hızı 300 rpm ve 50 dakikalık temas süresinde maksimum kapasiteye ulaşmıştır. Adsorpsiyon denge izotermi Langmuir ile analiz edilmiştir. Langmuir modelinden belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 44.84 mg/g olmuştur (Wan Ngah ve ark.,2007).

Bu tez çalışmasında, atık tekstil sularından boyar maddelerin adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılmasında çevrede organik atık olarak bulunan rosa canina manyetik hale getirilerek, adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Manyetik rosa canina ile tekstil endüstrisinden boyar madde olarak kullanılan Safranin O'nun adsorpsiyonu için kesikli

sistemde optimum şartlar belirlenmiştir. Belirlenen şartlar gerçek atık sularda uygulanmış, daha sonra bu çalışmalara ek olarak adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne bakılmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Çevre Kirliliği

Günümüzde teknoloji çağında yaşadığımızı söylemek yanlış olmaz; ancak bu dönem, hızla artan nüfus ve değişen tüketim alışkanlıklarıyla birlikte kaotik bir hal almış durumdadır. İnsan ihtiyaçlarını karşılamak adına tarım ve endüstriyel üretimlerin gözle görülür bir hızla artması, ekolojik dengeyi tehdit eden çeşitli çevresel sorunları da beraberinde getirmiştir. Özellikle yoğun nüfuslu ve endüstriyel tesislerin yoğun olduğu alanlarda, hava, su ve toprak kirliliği gibi çevre kirliliği türleriyle karşı karşıyayız (Hettige ve Mowjood,2015).

Gelişen endüstri, çevre kirliliğinin yanında birçok sorunu beraberinde getirmektedir. Su kirliliği, bu kirliliğin önemli bir örneğidir ve akarsuların, nehirlerin doğal niteliklerinin istenmeyen ölçüde bozulmasıyla kendini gösterir. Evsel atıklar ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar, su kirliliğine önemli ölçüde katkı sağlar. Ayrıca, tekstil endüstrisinde kullanılan işlemler de büyük miktarda atık suyun oluşmasına neden olur (Hettige ve Mowjood,2015).

1.2. Su Kirliliği

Günümüzde sık sık karşımıza çıkan “su kirliliği” terimi, gelecekte canlı varlıkların yaşam alanlarını kısıtlayacak en önemli çevresel sorunlardan biridir. Su Kirliliği; su kaynaklarının içine kimyasal, radyoaktif, bakteriyolojik ve bunun gibi zararlı maddelerin girmesi sonucu suyun kalitesinin bozulmasıdır (Türkyılmaz,2018).

1.2.1. Mikrobiyolojik kirlenme

Atıkların içindeki patojenik mikroorganizmalar (bakteri, virüs, parazit,mantar) suları, insan sağlığı açısından tehlikeli hale getirir. Bu çeşit mikroorganizmalar temizlenmezse halk sağlığında ciddi salgınlara yol açar (Türkyılmaz,2018).

1.2.2. Organik kirlenme

Organik kirlenmede önemli olan kirletici moleküllerdir. Bu moleküller, bitki ve hayvan kalıntılarının ayrışmasından, şehirselleşme, tarımsal ve endüstriyel kirlilikten ve atık su arıtımı esnasında organik maddelerin halojenlerle reaksiyonlarından oluşur. Kalıcı organik kirleticiler, yıllarca bozulmadan kalabilen, insan vücudunda birikebilen ve hem çevre hem de insan sağlığı için büyük risk oluşturan kimyasal maddelerdir. Bu kimyasallar sadece oluştukları yerde değil tüm dünyada tehlike arz eden kirleticiler olarak sınıflandırılır. Pestisitler adıyla uluslararası çevre ve halk sağlığı ile ilgilenen tüm kuruluşlar tarafından bilinirler (Yürekli,2019).

Kalıcı organik maddeler genelde karbon içerikli organik bileşiklerdir. Bu zincirde karbona bağlı oksijen ve hidrojen atomları ile flor, klor veya brom gibi halojenler bulunmaktadır. Örnek olarak aldrin, endrin ve klordan bileşikleri verilebilir (Yürekli,2019). Bu kirleticiler doğada çözünmedikleri ve kırılmadıkları için yıllarca çevrede bozulmadan kalabilirler. Yağda çözünebildikleri için hayvanlarda ve insanların yağ dokularında yüksek derişimlerde bulunabilirler. Organik kirleticiler, biyolojik olarak birikim gösterdiklerinden dolayı toksiktir (zehirli) ve hem insanlar hem de doğal yaşam üzerinde ciddi ve uzun vadeli sağlık sorunlarına yol açarlar. Birikim oranı olarak hayvanlarda daha fazla olmasına rağmen insanlarda daha fazla zarar verirler (Türkyılmaz,2018).

Bu organik kirleticilerin fazlalığı, yalnızca sağlığı etkilemekle kalmaz, aynı zamanda ekolojik dengeyi bozarak istenmeyen kokulara yol açabilir ve en önemlisi suda ki oksijen oranını düşürerek çok sayıda balık türünün zarar görmesine neden olur (Hettige ve Mowjood,2015).

1.2.3. İnorganik kirlenme

Klorür, ağır metaller, demir gibi Suya katılan pek çok madde, inorganik kirliliğe neden olur. Her bir parametrenin çevreye farklı etkileri olabilir. Bu kirleticileri çevreden uzaklaştırmanın yolu genellikle seyreltme ve çöktürmedir (Hettige ve Mowjood,2015).

1.2.4. Isıl kirlenme

Alıcı ortamdaki doğal sıcaklığı değiştiren kirlenme türüdür. Bu kirlenme, su kalitesini ve ekolojik dengeyi önemli miktarda etkileyebilir. Termal santraller çoğunlukla ısıl kirlenmenin ana kaynağıdır. Ancak çeşitli endüstrilerin soğutma suları da bu tür kirlenmeye neden olabilir. Değişik sıcaklıklardaki atık suların deşarj edilmesi, ekolojik etkiler, su kalitesine etkiler ve sedimantasyon üzerinde etkilere yol açabilir (Dörtkol ve ark.,2020).

1.3. Atık Sular

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar ile kirlenmiş yahut özellikleri kısmi olarak veya bütünüyle etkilenmiş sular atık su olarak adlandırılır. Atık sular aynı zamanda cevher hazırlama tesislerinden ve maden ocaklarından kullanılmış olan suları ifade eder. Ayrıca, yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerindeki sokak, cadde, otopark gibi alanlarda yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesiyle meydana gelen sular da atık su kapsamına girer (Dörtkol ve ark.,2020).

Atık sular, genellikle üç tür kirlilik gösterirler. Bunlar fiziksel, biyolojik ve kimyasal kirliliktir. Fiziksel kirlilik, suların fiziksel özelliklerinin değişmesine neden olur, bunlar arasında koku, tat, renk, sıcaklık, bulanıklık ve pH değerleri bulunur. Yüksek sıcaklıkta deşarj edilen atık sular, nehir suyunun sıcaklığını yükselterek çevresel dengeleri bozabilir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda, sudaki oksijen miktarı azalır, bu da biyolojik yaşam için uygun olmayan koşullara yol açabilir. Kimyasal kirlilik, atık suların içinde bulunan ağır metaller, organik maddeler ve diğer inorganik atıkların suya karışması sonucu meydana gelir. Bu kirleticiler genellikle sanayi atıklarından kaynaklanır ve alıcı su ortamında birikme, canlı organizmaların dokularında birikme ve toksik etkiler meydana getirme eğilimindedir. Kimyasal kirleticilerin çoğu doğal yollarla parçalanamaz ve uzun süre su sistemlerinde kalabilirler. Biyolojik kirlilik ise, su kaynaklarında organik atıkların birikmesiyle ortaya çıkar. Algler, küfler ve bakteriler gibi organizmalar, suyun oksijenini tüketerek çevredeki yaşamı olumsuz etkiler. Bu organizmaların varlığı, suyun içindeki oksijen miktarını azaltarak diğer canlıların yaşaması için gerekli koşulları zorlaştırır (Hettige ve Mowjood,2015).

İçme sularında tespit edilen doğal ve sentetik 324 organik bileşiğin büyük bir çoğunluğunun, çok düşük miktarlarda, çok düşük konsantrasyonlarda bile kanserojen etkiye sahip olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle, su kirliliği ciddi bir halk sağlığı sorunudur ve bu kirleticilerin kontrol altına alınması önemlidir (Hettige ve Mowjood,2015).

1.3.1 Tekstil endüstrisi atık suları

Tekstil endüstrisi çok miktarda su kullanır. Kullanımları, haşıl sökme, pişirme, nötralizasyon, boyama, ağartma, baskı ve yıkama gibi işlemler sırasında gerçekleşir. Bu sebeple, oluşan atık suyun debisi büyük ölçüde yüksek olabilir. Tekstil endüstrisinin oluşturduğu atık sular, ihtiva ettikleri farklı kimyasal bileşikler ve boyar maddeler sebebiyle arıtılması zor endüstriyel atık sulardır (Gönülay,2007).

Ağır metaller, organik maddeler, renk, çözünmüş tuzlar ve bulanıklık barındıran bu sular, birinci derecede arıtma gerektiren atık sulardır. Boyama işlemi sırasında kullanılan çeşitli yardımcı maddeler, atık suların arıtılmasını daha da zorlaştırabilir. Bu yardımcı maddeler genellikle biyolojik olarak parçalanması zor, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Bu özellikleri nedeniyle çevresel olarak toksik olabilirler ve birçoğu kanserojen etkiye sahip olabilir (Gönülay,2007).

Tekstil endüstrisi atık sularındaki boyar maddeler, sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini engelleyerek renk kirliliğine ve ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olabilir. Bazıları toksiktir ve suya çeşitli ağır metal iyonları bırakabilirler. Ülkemizde, yönetmeliklerle belirtilmiş su rengi ile ilgili belirli standartlar yoktur. Genellikle oksijen ihtiyacı ve içerdikleri organik madde gibi özellikler üzerinde durulur. Ancak, ABD ve Avrupa Birliği ülkelerinde, son yıllarda tekstil atık sularının arıtılmasında renk giderimi üzerine odaklanılan kesin deşarj sınırlamaları getirilmiştir (Ayvaz,2023).

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyama atıkları, alıcı suya bırakıldığında suyun renginde değişikliklere ve boyanmış bir görünüme neden olur. Bu atıkların içerdiği kimyasallar, kullanılan boyaya bağlı olarak canlı yaşantısını kötü etkileyebilir ve sucul ekosistemlerde toksik etkilere neden olabilir. Ayrıca, bu kimyasallar nehrin kendi kendini arıtma kapasitesini olan özümleme kapasitesini engelleyebilir (Ayvaz,2023).

Özellikle tekstil boyalarında bulunan kimyasallar, sucul yaşam için zararlı olabilir ve suya bırakıldığında suyun kalitesini bozabilir. Bu toksik maddeler, bitki ve hayvanların yaşam alanlarını kirletebilir ve biyolojik çeşitliliği olumsuz yönde etkileyebilir. Ayrıca, suyun kendini arıtma kapasitesini azaltarak, doğal suyun temizlenmesi ve yeniden dengelenmesi sürecini engelleyebilirler. Bu nedenle, tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyama atıklarının kontrol altına alınması ve doğru şekilde arıtılması büyük önem taşır (Gönülay,2007).

1.4. Boya ve Boyar Maddeler

Cisimlerin yüzeyini renklendirmek veya korumak amacıyla kullanılan maddelerdir. Boya, çoğunlukla inorganik yapıda olup bir bağlayıcıyla karıştırılmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Uygulandıkları yüzeylerde değişiklik yapmazlar ve kazınarak uzaklaştırılabilirler (Kaykıoğlu ve Debik, 2006).

Kumaş, elyaf ve benzeri cisimlerin renklendirilmesinde ise boyar maddeler kullanılmaktadır. Ancak tüm renk veren madde boyar madde değildir. Süspansiyonlar(heterojen) ve çözeltiler (homojen) için farklı boyama teknik ve yöntemleri ile uygulanır.Boyar madde, nesnelere yüzeyiyle kimyasal yahut fizikokimyasal ilişki kurarak birleştiği için kazıma veya yıkama gibi fiziksel işlemlerle kolaylıkla çıkarılamaz (Gönülay, 2007).

Çoğunlukla boyalar, inorganik bileşiklerden oluşurken, boyar maddeler genel olarak organik yapıdadır. Boyar maddeler, sentetik olabilirler veya doğal kaynaklardan da elde edilebilir. bitkilerin köklerinden, hayvanların derisinden, canlıların salgı bezlerinden bitki tohumlarından veya mikroorganizmalardan doğal boyar maddeler basit kimyasal işlemlerle elde edilebilir (Kaykıoğlu ve Debik, 2006).

1.4.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

İçerdikleri gruplara göre boyar maddeler ; azo, indigo, azometin, antrakinin, trifenil metan, poliolefin, nitro, mordan ve pigment boyar maddeleri olmak üzere 10 sınıfa ayrılabilir. Bu sınıflandırma içlerinde bulunan kromofor gruplara göre yapılmıştır (Doğan,2017).

1.4.1.1. Azo Boyar Maddeler

Azo grubu içeren (-N=N-) bu boyaların adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir. Kromofor grubuna aittir. Bu boyar maddeler, diazolama tepkimesi ve ardından katılma tepkimeleriyle sentezlenir. Farklı uygulama şekillerine göre, azo boyar maddeleri çeşitli sınıflara ayrılır ve boyaların sınıflandırılmasında önemli bir yere sahiptirler. Azo boyar maddeleri, farklı boya çeşitlerinin en yaygın olanıdır ve sayıca en çok çeşide sahip boyar madde sınıfını oluşturur (Berkhaya, 2020).

1.4.1.2. Antrakinin Boyar Maddeler

Antrakinin Molekülün temel yapısını oluşturur. Antrakinin, antrasen halkasının oksitlenmiş halidir ve doğada antrakinin bazlı boyar maddelere birçok örnek bulunmaktadır (Christie, 2007).

1.4.1.3. İndigo Boyar Maddeler

Genellikle bitkisel kaynaklı olan bu maddeler, köken olarak bitkilerden gelir. Antrakinin boyaları arasında yer alan doğal kökenli indigo boyaları, halk arasında "kök boyaları" olarak bilinir. Ancak, kimyasal yapıları antrakinondan farklıdır. İndigo, Hindistan'a özgü olan bir bitkiden (Indigofera tinctoria) üretilmiştir (Gregory, 1990),

1.4.1.4. Azometin Boyar Maddeler

Yapısında azometin (-C=N-) kromofor grubunu bulunduran boyar maddelerdir. Diğer boyalara kıyasla tekstil sanayide az kullanılırlar (Gregory, 1990).

1.4.1.5. Trifenilmetan Boyar Maddeler

Trifenilmetan, kolayca yükseltgenebilen bir maddedir. Yükseltgendiğinde, yapısındaki fenil halkalarına bağlı gruplara göre farklı renkler alabilir. Bu grup boyar maddelerin çoğu iyonik yapıya sahiptir, bu nedenle suda çözünebilirler ve uygulama şekillerine bağlı olarak direkt boyalar sınıfında yer alabilirler (Christie, 2007).

1.4.1.6. Poliolefin Boyar Maddeler

Bu moleküller, yapısında konjuge dien sistemi adı verilen, birbirini izleyen birçok çiftli bağ içeren yapılara sahiptir. Doğada oldukça yaygındırlar ve birçok meyveye rengini veren boyar maddelerdir. Konjuge dien yapı, ikili bağ ve tekli bağların birbirlerini ardışık sıra ile takip ettikleri yapıya denir. Havuca rengi veren karotenler ve domatese rengi veren likopen, bu sınıfa ait boyar maddelere örnektir (Kabay, 2002).

1.4.1.7. Nitro Boyar Maddeler

İçinde çoğunlukla nitro grubu bulunduran aromatik yapıya sahip olan organik moleküllerdir. Nitro grubu, yüksek bir molar absorpsiyon katsayısına sahip olmasa da yine de kromofor gruplar arasında yer alır (Berkhaya, 2020).

1.4.1.8. Mordan Boyaları

Koordinasyon bileşikler tarafından oluşturulan boyalardır. Birçok boyar madde, üzerlerinde bulunan azot (N), oksijen (O) atomlarındaki elektron yoğunluklarını çözelti ortamında metal iyonları ile paylaşabilir. Bu şekilde meydana gelen birlikteliğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adları verilir. Boyar maddelerin kompleksleri de renklidir. Koordinasyon bileşiklerinde, oksijen, azot gibi atomlar taşıyan elektron sunucu moleküllere "ligand", metal iyonlarına da "merkez iyonu" ismi verilir. Özetle, mordan boyaları, ligandların boyar madde olduğu koordinasyon bileşikler olarak tanımlanabilir (Berkhaya, 2020).

1.4.1.8. Pigmentler

Herhangi bir çözücü içerisinde çözünmeyen, opak başka bir deyişle; ışık geçirgenliği olmayan ama doğal renkli olan maddelerdir. Işık geçirgenliği olmadığı için tekstil endüstrisinde bu maddeler ile boyama yapılırken pigmentin, yani boyar maddenin kumaşa yapıştırılabilmesi için bir ara maddenin kullanılması gerekmektedir. Bu pigmentlere çok sayıda örnek verilebilir. Pigmentler genellikle hidrojen bağı yapabilen ve bu sebeple kristal yapısı katı halde oldukça kararlı maddelerdir. Bu nedenle kolaylıkla çözünmezler (Kabay, 2002).

1.5. Tekstil Atık Sularının Arıtım Yöntemleri

Yükseltgenme yöntemleri, tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında yaygın kullanılan kimyasal yöntemler arasındadır. Bu yöntemler, serbest radikallerin oluşturulmasına dayanır. Temel amacı, atık suda bulunan kirleticileri daha küçük ve zararsız bileşiklere dönüştürerek mineralize etmektir. Bu süreç, daha sonra biyolojik arıtma süreçlerinde kullanılabilen organik maddelerin oluşumunu sağlar (Gahr,1994).

Başlıca yükseltgenme yöntemleri şunlardır:

1.5.1. Hidrojen peroksit (H₂O₂) ve fenton reaksiyonu

Hidrojen peroksit ve Fenton tepkimesi, serbest halde hidroksil radikalleri üreterek organik kirleticilerin oksidasyonunu sağlar. Bu yöntem, atık suların oksidasyonunu hızlandırarak kirleticilerin parçalanmasını sağlar (Kuo,1992).

1.5.2. Ozonasyon

Ozon, atık suda bulunan organik maddeleri okside ederek parçalar. Bu işlemde, ozon molekülleri oksijen atomlarına ayrılır ve serbest radikaller oluşturarak kirleticileri etkisiz hale getirir (Kuo,1992). Ozonlama, endüstriyel atık su arıtımı için çok güçlü bir oksitleyici yöntem olarak bilinir. Ozon suda çözüldüğünde, mevcut organik ve inorganik bileşiklerle iki farklı şekilde reaksiyona girer; ara ürünler yardımıyla OH- radikalleri ile dolaylı reaksiyon ve doğrudan moleküler reaksiyon.

1.5.3. Fotokatalitik oksidasyon

Bu yöntemde, güneş ışığı veya ultraviyole ışıkla aktive edilen fotokatalitik maddeler kullanılır. Bu maddeler, atık suda bulunan organik kirleticilerin oksidasyonunu hızlandırır (Özcan,2012).

1.5.4. Sodyum hipoklorit (NaOCl) ile oksidasyon

Sodyum hipoklorit, atık suda bulunan organik kirleticilerin oksidasyonunu sağlayan etkili bir kimyasaldır. Bu yöntem genellikle dezenfeksiyon işlemlerinde de kullanılır(Özcan,2012). Halk dilinde çamaşır suyu olarak adlandırdığımız sodyum hipoklorit (NaClO), döküldüğü yerde yükseltgenme(oksidasyon) veya redoks reaksiyonu adı verilen kimyasal süreç yoluyla etki eder (Özcan,2012).

1.5.5 Elektrokimyasal yöntemler

Bu yöntemde, elektrokimyasal reaksiyonlar kullanılarak organik kirleticilerin oksidasyonu gerçekleştirilir. Elektroliz yoluyla atık suda bulunan kirleticiler parçalanır ve etkisiz hale getirilir. Bu kimyasal yöntemler, tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık suların arıtılmasında etkili bir şekilde kullanılarak çevresel etkilerin azaltılmasına ve su kaynaklarının korunmasına katkı sağlar (Kuo,1992).

1.6. Adsorpsiyon

Bir katının yüzeyi, temas ettiği fazın moleküllerini çekme ve tutma eğilimine sahiptir. Bu moleküller sadece yüzeyde kalır ve kütlelerin derinliklerine inmez. Moleküler türlerin bir katı veya sıvının kütlesi yerine yüzeyinde birikmesi adsorpsiyon olarak adlandırılır. Bu süreç genellikle faz yüzeylerinde meydana gelir. Adsorpsiyon sürecinde, katı yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan (çözünen) madde denirken, bu maddeyi tutan katıya adsorplayıcı (adsorban) adı verilir. Adsorpsiyon için maddeyi yüzeyde tutma, desorpsiyon için ise yüzeyden ayırma olarak ifade edilir (Zahoor,2011).

Adsorpsiyon sırasında, yüzeydeki partikül veya adsorbat, üzerine etki eden ve artık çekici kuvvetler olarak da adlandırılan dengesiz kuvvetlere sahiptir. Adsorpsiyon işlemi sırasında, adsorbat ve adsorban arasında yük transferi gerçekleşir. Bu bir dipol momenti ile sonuçlanır. Dolayısıyla, iyonların, atomların ve moleküllerin sıvı, gaz ve çözünmüş katılardan belirli bir yüzeye yapışması söz konusudur. Sonuç olarak, adsorbent yüzeyinde bir adsorbat filmi oluşur. Adsorpsiyon sırasında, yüzeyin artık çekici kuvvetlerinde her zaman bir azalma olur. Bu ekzotermik bir süreçtir, yani bu süreç sırasında enerji açığa çıkar. Yüzeyin enerjisi azalır ve bu ısı olarak ortaya çıkar. Buna adsorpsiyon ısısı denir (Zahoor,2011).

Adsorpsiyon kimyasal,biyolojik ve fiziksel sistemde etkili olabilir. Sentetik reçineler, aktif kömür üretimi ve iklimlendirmede kullanılmak üzere soğuk su üretmek için atık ısının hapsedilmesi veya kullanılması gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılır (Demir ve Yalçın,2014).

Adsorbana ait ve çözünmeyi sağlayan en önemli özellik adsorbanın sahip olduğu Hidrofobik özelliktir. Diğer bir özellik ise çözücünün cinsidir. Organik maddelerin özellikle kirleticilerin hepsinde hidrofilik ve hidrofobik gruplar bulunur. Hidrofobik kısmı molekülün yüzeyinde etkin olmaya çalışırken, hidrofilik kısmı ise çözelti içinde kalmak istemektedir (Demir ve Yalçın,2014).

1.6.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon, üç farklı şekilde gerçekleşebilir. Bunlar; fiziksel, kimyasal veya iyonik (değişim) adsorpsiyonu şeklindedir. Adsorpsiyonun etkisi bazı parametrelere bağlı olarak değişebilir. Bunlar; pH, yüzey alanı, sıcaklık, adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri, aktivasyon enerjisi vb. olabilir (Zahoor,2011).

1.6.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorplanan madde türü arasında Van der Waals çekim kuvvetleri etkisi altında gerçekleşir. Bu madde türleri atom, iyon veya moleküller olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (2-5 kJ/mol). Tepkime hızlı ve tersinirdir. Tanecikler kimyasal adsorpsiyonun aksine yüzeyden kolayca ayrılır (Demir ve Yalçın,2014).

1.6.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak adsorban ile adsorplanan madde türü arasında daha güçlü kuvvetler bulunur. Aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu da tepkimenin daha yavaş gerçekleşmesine neden olur. Kimyasal adsorpsiyonda meydana gelen enerji (ısı), fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan enerjiden daha fazladır. Kimyasal adsorpsiyonda genellikle sıcaklık arttıkça adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artar (Demir ve Yalçın,2014).

1.7. Adsorpsiyon Uygulamasının Kullanıldığı Yerler

Adsorpsiyon uygulamaları birçok alanda kullanılmakla beraber su arıtımında oldukça etkili bir yöntemdir. Kullanım amaçlarına örnek vermek gerekirse;

- İnsektisit, bakterisit ve diğer pestisitler gibi kimyasalların biyolojik arıtma sistemlerinde girişim oluşturmasını önlemek ve arıtılmadan tesisten çıkmalarını engellemek için ileri arıtma yöntemi olarak kullanılır.
- Su sistemlerinden fenol gibi küçük miktarlarda toksik bileşiklerin uzaklaştırılması.
- Deterjan kalıntılarının sudan arıtılması.
- Endüstriyel atıklarda yeralan renkli organik maddelerin ve kalıcı bileşiklerin giderilmesi.
- Özel organik maddelerin, örneğin nitro ve kloro bileşiklerinin uzaklaştırılması.
- Organik karbon ve klor ihtiyacının azaltılması.
- Deklorinasyon (klor giderme) amacıyla kullanılabilir (Manzoor vd.,2013).

1.8. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

1.8.1. Adsorban

Adsorpsiyonun etkinliği, özgül yüzey alanı olarak tanımlanan ve adsorpsiyon için uygun olan kısmı ifade eden yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorban olarak kullanılacak maddelerin belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir:

- Geniş yüzey alanına sahip olmalıdır, böylece daha fazla adsorpsiyon gerçekleşebilir.
- Zehirli olmamalı ve güvenli bir şekilde kullanılmalıdır.
- Kolay elde edilebilir ve maliyeti düşük olmalıdır.
- Fonksiyonel gruplar içermeli ve adsorbatlarla etkileşime girebilmelidir. Kullanılabilirliği bilimsel olarak kanıtlanmış olmalıdır.
- Suda çözünmemelidir, böylece etkili bir şekilde adsorpsiyon gerçekleştirilebilir.

Adsorpsiyon proseslerinden en fazla kullanılan aktif karbonun maliyeti yüksek olabilir ve geri kazanımında zorluklarla karşılaşabilir. Bu da kullanımını kısıtlayabilir (Manzoor ve ark.,2013).

1.8.2. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon işlemini iki şekilde etkiler. Birincisi sıcaklık artması ile adsorbanın yoğunluğu azalacağından diffüzyon oranı artar. Adsorpsiyon tepkimeleri genelde ekzotermik tepkimelerdir. Azalan sıcaklık, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini artırır. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki;, fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı miktarları düşüktür, kimyasal adsorpsiyonda ise bu miktarlar daha yüksektir (Erdoğan,2005).

1.8.3. pH

Adsorpsiyon analizlerinde pH oldukça etkili bir parametredir. Çözeltinin pH değeri yani asidik yada bazik olması iyonlaşma derecesini doğrudan etkileyebilir. Deneysel çalışmalarda sulu çözeltilerdeki pH azaldıkça organik maddelerin iyonlarının adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiştir (Erdoğan,2005).

1.8.4. Adsorban çeşitleri

Adsorpsiyon yeteneğine tüm katılar (metalden plastiğe) sahiptir. Adsorpsiyon gücü yüksek olan bazı doğal katılar arasında zeolitler, killer, çeşitli metal filizleri ve kömürler bulunurken, yapay katılar arasında ise silikajeller, aktif kömürler, metal oksitleri, moleküler elekler (yapay zeolitler), bazı özel seramikler ve katalizörler bulunmaktadır (Erdoğan,2005).

Adsorpsiyon gücü yüksek olan katılar genellikle süngerimsi bir yapıya sahiptir. Üzerlerinde boşluklar vardır. Bu katıların içinde ve dış yüzeyinde bulunan boşluklar, oyuklar, kanallar ve çatlaklar genellikle “gözenek” olarak adlandırılır.

Adsorbanın gözeneklerinin büyüklüğü bir katının adsorpsiyon gücünü etkileyen önemli bir faktördür. Bu dağılım, katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımıyla ilişkilidir (Demir ve Yalçın,2014).

Adsorpsiyon prosesinde, gözeneklerin yüzey alanı makro ölçüde önemlidir. Mikro gözeneklerin boyutu, adsorbat moleküllerinin boyutlarına benzer olduğundan, adsorbanın tüm atom veya molekülleri adsorbat türleriyle etkileşime girebilir.

Bu, mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon ile daha büyük gözeneklerdeki adsorpsiyon arasındaki temel farkı oluşturur. Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon genellikle gözeneklerin hacmi tarafından kontrol edilir ve gözeneklerin doluluğu adsorpsiyon olayının temelini oluşturur (Erdoğan,2005).

1.8.4.1. Doğal Olmayan Adsorbanlar

İşlenmiş bir karbon materyali olan aktif karbon ,son derece gelişmiş bir yüzey alanına ve poroziteye sahiptir. Binlerce yıldır kullanılan porlu karbon materyallerinden biri olan aktif karbonlar, çok amaçlı adsorbanlar olarak kullanılmaktadır.

Karbon elementinin adsorpsiyon özellikleri, “aktif” ve “aktive edilmiş” terimleri geliştirilmeden önce bile biliniyordu. Aktif karbonun temel uygulamaları arasında doğal gazın depolanması, kimyasalların saflaştırılması veya geri kazanılması, sıvı veya gaz fazından çeşitli türlerin uzaklaştırılması bulunmaktadır. Aktif karbon, uygun maliyeti ve yaygın kullanılabilirliği nedeniyle popüler bir adsorban olarak kabul edilir. Fakat, su arıtmasında ticari kullanımı genellikle koku ve tat giderme işlemleriyle sınırlıdır.

Gelişmiş ülkelerin çoğunda su arıtımında granüler aktif karbon veya güçlendirilmiş aktif karbon, yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çeşit karbonlar, uçucu organik bileşiklerin, sentetik organik bileşiklerin ve doğal olarak oluşan organik maddelerin uzaklaştırılması için ileri teknolojide çok önemli bir role sahiptir (Seader ve Herley.1998).

1.8.4.2. Doğal Adsorbanlar

1.8.4.2.1. Kömür

Bir kayadır ve karasal tortul çökeltilerin içinde bulunan, koyu renkli, katı ve karbon açısından zengindir. Oluşmasında, çok miktarda organik kaynaklı maddenin kısmi ayrışması ve kimyasal dönüşümü etkilidir. Kömürleşme dereceleri %3 ile %25 arasında değişmektedir. Kömürleşme derecesi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artar (Weber,1972).

1.8.4.2.2. Turba

Genellikle bitkisel ve az miktarda hayvansal organik atıkların, anaerobik koşullar altında mantarlar, enzimler, bakteriler ve ayrıştırıcılar tarafından parçalanarak serbest hale gelen veya yeniden oluşan organik bileşiklerin etkisiyle oluşan organik tortul çökellerdir (Seader ve Herley,1998).

1.8.4.2.3. Kitosan

Kitinin pek çok türevi mevcut olmakla birlikte, bunlar arasında en dikkate değer olanı, kitinin deasetilasyonu ile elde edilen kitosandır. Doğal bir biyopolimer olan kitosan, özellikle son yıllarda araştırmacılar tarafından ilgi çekici bir materyal olarak dikkat çekmiştir. Kitosan, kitine kıyasla pek çok avantaj sunar ve başta gıda, kozmetik, tarım, tıp, kağıt ve tekstil olmak üzere çeşitli endüstrilerde geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Kitin ise, kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında bol miktarda bulunan ve dünyada selülozdan sonra en yaygın doğal polimerdir (Seader ve Herley,1998).

1.8.4.2.4. Zeolitler

Volkanların patlaması sırasında ortaya çıkan kül ve lavlar, göl veya deniz sularıyla kimyasal reaksiyona girerek oluşurlar. Zeolitlerin oluşum sürecindeki değişiklikler, sıcaklık, jeolojik konum ve su/kül oranı gibi faktörler, farklı özelliklere sahip yapıların oluşmasına yol açar. Farklı yapıya sahip 42 farklı zeolit türü bulunmaktadır. Klinoptilolit, endüstriyel boyutta en yaygın kullanılan ve ticari açıdan en önemli olan türdür (Seader ve Herley,1998).

1.8.4.2.5. Kil

Kayaların güçlü hava akımları tarafından aşınmasıyla oluşan toprağın içindeki taneciklerin 0.002 mm'den küçük olan kısmını oluşturur. Bu kısım, çok küçük primer minerallerin veya kuvars ve mika parçacıklarının öğütülmesiyle oluşur. Kil mineralleri, silikatların ayrışması

sonucu oluşan hidroksilli alüminosilikatlardır. Düşük basınç ve sıcaklık koşullarında oluştukları için pulcuklar halinde bulunurlar. Düşük basınç ve sıcaklık, büyük kristallerin oluşumunu engeller. Kil minerallerinin yapısı tabakalı ve yaprakçıklıdır. Yaprakçıklı yapısı nedeniyle kil mineralleri suyla temas ettiğinde şişerler ve yaprakçıklar arasındaki mesafe artar. Böylece kil minerallerinin iç yüzey alanı artar (Seader ve Herley,1998).

1.8.4.2.6. Doğal oksitler

Metal adsorpsiyonu için kullanılabilir. Örneğin, CuO, Al₂O₃, Fe₂O₃ gibi doğal oksitler metal adsorpsiyonunda rol oynarlar. Ancak, ortamda bulunan anyonlar, bu doğal oksitlerin yüzey alanlarını tamamen kaplarlar. Bu durumda adsorpsiyon kapasitesinde bir düşüş meydana gelir (Weber,1972).

1.8.4.2.7. Selüloz

Yenilenebilir doğal polimerlerin en yaygın olanıdır ve üç adet aktif hidroksil grubu içerir.

1.9. Adsorpsiyonda Kullanılan Parametreler

Adsorpsiyon kapasitesi, birim kütle başına adsorban tarafından alınan adsorbat miktarıdır. Adsorpsiyon kapasitesi,

$$q_d = \frac{(C_0 - C_d)V}{m} \quad (1.1)$$

Eşitliği ile hesaplanır.

q_d: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C₀: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_d: Adsorbatın denge zamanındaki konsantrasyonu (mg/L)

V: Çözeltinin hacmi (L)

m: Adsorban miktarı (g)

Adsorbatın çözülden uzaklaştırılma yüzdesi denklem (1.2) ile hesaplanır.

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \quad (1.2)$$

C₀: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_i: Adsorplanmadan kalan boya konsantrasyonudur.

1.10. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon adımlarının hız sabitleri, yalancı birinci dereceden (Lagergren, 1898), yalancı ikinci derece (Ho ve Mckay, 1999) ve parçacık içi difüzyon kinetik (Weber ve Morris, 1963). modeller kullanılarak hesaplanabilir. Adsorpsiyon süreci, adsorbatın adsorban tarafından adsorplanmasıyla gerçekleşir ve bu süreç birkaç aşamadan oluşur. İlk aşamada, adsorbat molekülleri gaz veya sıvı fazda, adsorbanın yüzeyini tamamen kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Daha sonra, adsorplanan madde bu film tabakasından adsorbanın gözeneklerine difüze olur. Bir sonraki aşamada, adsorbatlar adsorbanın gözeneklerine doğru ilerleyerek adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeylere ulaşır ve bu süreç tanecik içi difüzyonu sağlar. Son aşamada ise, adsorbat adsorbanın gözenek yüzeyine tutunarak adsorpsiyon işlemi tamamlanır (Kara, 2012).

1.10.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Yalancı birinci derece kinetik modeli, Lagergren eşitliği olarak da bilinir. 1898 yılında Lagergren tarafından türetilmiştir. Bu denkleme göre katı-sıvı sistemlerinin adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi denklem (1.3)' de verilmiştir (Lagergren, 1898).

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_{ads} t \quad (1.3)$$

q_d : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_{ads} : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)

t: Zaman (dk)

Bu denkleme göre t'ye karşı $\ln(q_d - q_t)$ değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kayma değerlerinden yararlanılarak, k_{ads} ve q_d değerleri tespit edilir.

1.10.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli Ho ve McKay tarafından 1999 yılında geliştirilmiştir. Bu modele ait eşitlik denklem (1.4)'te verilmiştir (Ho ve Mckay,1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ads2} q_d^2} + \frac{t}{q_d} \quad (1.4)$$

q_t : Herhangi bir t anındaki birim adsorban başına adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_d : Denge meydana geldiği zaman birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_{ads2} : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)

t: Zaman (dk)

Bu denkleme göre t'ye karşı t/q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayma değerlerinden sırasıyla q_d ve k_{ads2} değerleri belirlenir (Qiu ve ark.,2009).

1.10.3. Parçacık içi difüzyon kinetik modeli

Parçacık içi difüzyon kinetiği, adsorpsiyon yöntemi ile ilk olarak Weber-Morris tarafından açıklanmıştır (Weber ve Morris,1963).

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (1.5)$$

C: Adsorpsiyon işleminin tabaka kalınlığını gösteren sabit

q_t : Herhangi bir t anındaki birim adsorban başına adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

K_p : Difüzyon sabiti (parçacık içi) (mg/g dk)

t: Zaman (dk)

Buradan $t^{1/2}$ değerlerine karşı q_t grafiği elde edilir. Buradan eğimden k_p değeri, doğrunun kayma değerinden C değeri hesaplanarak bulunur.

1.11. Adsorpsiyon İzotermi

Yeşil sentez yaparak maiyet açısından daha uygun yenilenebilir adsorbanları bulmak için araştırmacılar yıllarca inceleme yapmışlardır. Bu incelemelere önce adsorpsiyon ifadesinin tanımını ve önemini anlayarak başlamışlardır. Adsorpsiyon bir denge tepkimesidir ve adsorban derişimi ile homojen karışımda bulunan madde konsantrasyonu arasında bir uzlaşma oluncaya kadar sürer. Konsantrasyon, gazlar için mol yüzdesi yada kısmi basınç olarak belirtilirken, homojen karışımlar için derişim genellikle mg/L olarak ifade edilir. Bu denge, matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi kullanılarak açıklanır. Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden esinlenen birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri geliştirmiştir. En yaygın kullanılan izoterm denklemleri arasında Freundlich ve Langmuir denklemleri bulunmaktadır.

1.11.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, homojen ve tek tabakalı adsorpsiyon sürecini açıklamak için kullanılır ve adsorban yüzeyinin enerji açısından homojen olduğunu varsayar. Bu izotermi açıklayan birçok kaynak bulunmasına rağmen, terimlerin ifade ediliş şekilleri farklılık gösterebilir.

Ancak, temel sonuçlar genellikle aynıdır. İki farklı kaynağa göre Langmuir izoterminin şu şekilde ifade edilebilir. (Weber, 1972; Singer and Yen, 1980).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left[\frac{1}{q_{max}K_L} \right] \frac{1}{C_e} \quad (1.6)$$

C_e : Adsorbsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)

q_{max} : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mol/g)

Buradan $1/C_e$ değerlerine karşı $1/q_e$ grafiği elde edilir. Buradan eğim $1/q_{max}K_L$ değerinden q_{max} ve K_L değerinde bulunur.

1.11.2. Freundlich izoterminin

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich 'in (1880–1941), temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için bulduğu eşitlik aşağıda verilmiştir (Onyango ve ark., 2004).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.7)$$

C_e : Adsorbsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (L/g)

n : Adsorbent yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabiti

Buradan $\ln q_e$ değerlerine karşı $\ln C_e$ grafiği elde edilir. Buradan eğimden n , kaymadan K_f değeri bulunur.

1.11.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminin

Bu model, adsorpsiyon sürecinin doğasını değerlendirir ve Dubinin-Radushkevich tarafından geliştirilmiştir. D-R izoterm modeli, gazların ve buharların mikrogözenekli katılar üzerinde adsorpsiyonunu tanımlar. Sıvı fazda gerçekte biyosorpsiyonun enerjisi, D-R denkleminin göre hesaplanır. Bu model, adsorpsiyon işlevinin fiziksel veya kimyasal olup olmadığını anlamaya yardımcı olur (Onyango ve ark., 2004).

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (1.8)$$

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_{max} : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mol/g)

β : Adsorplanan maddenin 1 molü başına biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit (mol^2/J^2)

ε : Polanyi potansiyeli (mol/kJ)

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (1.9)$$

R: Gaz sabit değeri (J/mol K)

T: Salt sıcaklık değeri (K)

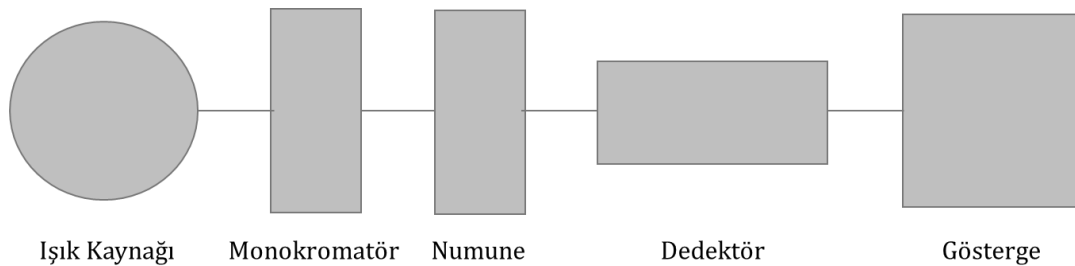
C_e : Adsorbsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)

ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizilir. Grafiğin eğimi β değerini, kayması q_{max} değerini verir.

Eğer hesaplanan enerji değeri 8 kJ/mol'den düşükse fiziksel, daha yüksekse kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını gösterir. Enerji değeri 8 ile 16 kJ/mol arasında olduğunda, adsorpsiyon iyon değişim mekanizmasını gösterir. D-R izoterm modeli, maddenin tüm fazları için adsorpsiyon özelliklerini farklı tarif eder (Onyango ve ark., 2004).

1.12. UV-Vis Spektrofotometre

Ultraviyole ve görünür (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi, bir ışık demetinin bir numuneden geçtikten ya da bir numune yüzeyinden yansdıktan sonra zayıflamasının ölçülmesidir. Bir çözültinin absorbansı, ışığın zayıflamasıyla artar. Çözültideki bir analitin derişimi, belirli bir dalga boyundaki absorbans ölçülerek saptanabilir. UV-Vis spektroskopisi genellikle çözültideki moleküllere veya inorganik komplekslere uygulanır. Farklı moleküller farklı dalga boylarındaki radyasyonu çeker. Bir absorpsiyon spektrumu, molekül içindeki farklı fonksiyonel gruplara karşı gelen bir dizi absorpsiyon bandı gösterir (Erdik,2008). UV-Vis makineleri genellikle 200-800 nm aralığında çalışır (Skoog ve ark.,1998).



Şekil 1. 1. UV-Vis spektrofotometre cihazının bileşenleri

Başlangıç yoğunluğu I_0 olan monokromatik bir ışık şeffaf bir kaptaki bir çözeltilen geçtiğinde, ışığın bir kısmı emilir, böylece iletilen ışığın yoğunluğu I , I_0 'dan daha az olur. Çözeltideki parçacıklar tarafından saçılma ve ara yüzeylerdeki yansıma nedeniyle ışık yoğunluğunda bir miktar kayıp olur, ancak esas olarak çözelti tarafından emilir. I ve I_0 arasındaki ilişki, emici ortamın yol uzunluğuna (l) ve emici çözeltinin konsantrasyonuna (C) bağlıdır. Bu faktörler Lambert ve Beer yasaları ile ilişkilidir. Bu yasaya göre herhangi bir noktada soğurucu ortamın kalınlığı ile ışığın yoğunluğundaki azalma, ışığın yoğunluğu ile doğru orantılıdır (Mayerhöfer, Mutschke ve Popp, 2016).

$$-\log T = -\log \frac{I_0}{I} = A \quad (1.10)$$

A: absorbans

I: ışığın iletilen yoğunluğu

I_0 : ışığın başlangıç yoğunluğu

Konsantrasyonu bilinen çözeltiler hazırlanıp absorbans grafiği çizildiğinde aşağıdaki gibi doğrudan bir ilişki ortaya çıkmalıdır. Buna kalibrasyon grafiği denir. Bu grafiğin doğrusallığı, Beer-Lambert yasasından (veya kısaca Beer yasası) kaynaklanmaktadır. Bir maddenin ışığı emmesi, çözeltideki konsantrasyonu ile orantılıdır.

$$A = \epsilon l C \quad (1.11)$$

ϵ : molar emicilik katsayısı(1/M cm)

l: küvetin içinden geçen ışığın yol uzunluğudur(cm)

C: konsantrasyon(M)

burada absorbans(A) ve konsantrasyon(C) arasında çizilen doğrunun eğimi, ϵ 'e eşittir.

1.12.1. UV-Vis spektrofotometrenin bölümleri

1.12.1.1. Işık Kaynağı

Işık kaynakları arasında en çok kullanılanlar D_2 , H_2 , W ve Xe gibi UV-görünür bölgede etkili olanlardır. Döteryum lambasının ışık yayma aralığı 185 nm ile 390 nm arasındadır ve oldukça maliyetlidir, ancak uzun ömürlüdür. Tungsten lambası ışık yayma aralığı ise 350 nm ile 3000 nm'dir. Tungsten lambalarının ömrünü uzatmak için içine iyot veya brom buharı eklenir. Bu nedenle, bu tür lambalara tungsten-halojen lambaları denir (Irish,1984).

1.12.1.2. Monokromatör

Spektrometrenin en önemli sistemidir ve dalga boyu doğruluğu ile çözünürlüğü gibi temel faktörlere bağlıdır. Bu sistem, prizma veya ızgara gibi bir dağıtma elemanın yanı sıra yarıklar, lensler veya aynalar içerir (Irish,1984).

1.12.1.3. Numune Kapları

Cam ve plastik kaplar görünür bölgede tercih edilirken, silis kaplar UV, IR ve görünür bölgelerin tümünde kullanılmak üzere tercih edilir. Spektrofotometrik ölçümler için kullanılan numune kapları(küvetler) farklı kalite ve boyutlarda küçük, şeffaf dikdörtgen prizma şeklinde kaplardır.Cam küvetler 320 ile 2500nm arasındaki görünür aralıkta, kuvars küvetler ise 200 ile 2500nm arasındaki UV aralığında hassas sonuçlar verir (Yürekli ,2019).

1.12.1.4. Dedektör

Üzerine düşen ışın enerjisini tamamen elektrik enerjisine çeviren cihazlara dedektör denir. Fototüp ve fotoçoğaltıcı tüp olarak da kullanılır. Yapılarına göre UV spektrofotometreler, tek ışın demetli ve çift ışın demetli spektrofotometreler olarak sınıflandırılır (Yürekli ,2019).

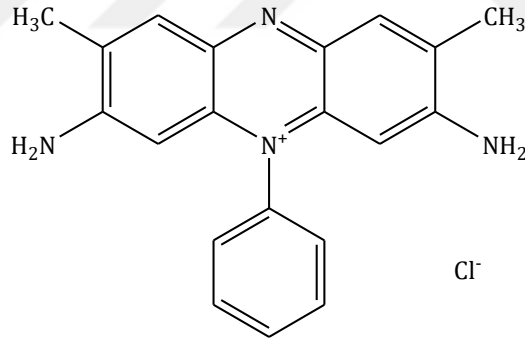
2. BÖLÜM

MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH , CH_3COOH , kitosan, epiklorohidrin, HCl ve NaOH, Safranin O Sigma Aldrich, ABD'den satın alınmıştır. Kimyasallarda herhangi bir saflaştırma yapılmamıştır.

Safranin O boyar maddesi tekstil endüstrisinde boyama basamaklarında sıklıkla kullanılmaktadır. Safranin O boyar maddesinin molekül kütlesi 350,85 g/mol olup, molekül formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Cl}$ 'dir. IUPAC adlandırma sistemine göre ismi 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenazinyum klorid'tir. Literatürde Basic Red 2, Cotton Red, Gossypimine, Safranin T ve Safranin Y isimleri ile de yer almaktadır. Çalışmada adsorbat olarak seçilen SO^{O} 'nun molekül yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. SO boyar maddesinin kimyasal yapısı

2.2. Kullanılan Cihazlar

2.2.1 UV-Vis spektrofotometresi

Thermo Genesys 10S marka UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak çalışmadaki boyar maddelerin kantitatif tayini yapılmıştır.

2.2.2. Saf su cihazı

Labconco Water Pro PS model saf su cihazı ile çalışmada gerekli olan su elde edilmiştir.

2.2.3. Rotatör

Bio-RS 24 model mini rotatör ile, adsorpsiyon çalışmalarında boyar madde ile adsorbanın karıştırılması sağlanmıştır.

2.2.4. Santrifüj

Çalışmalarda katı ve sıvı fazları birbirinden ayırmak için Nüve NF 400 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

2.2.5. Analitik terazi

Mettler Toledo marka analitik terazi ile 0,0001 duyarlılıkta maddelerin tartımları yapılmıştır.

2.2.6. Etüv

Çalışmalarda kurutma işlemleri Memmert UN110 model etüv ile yapılmıştır.

2.2.7. pH metre

Çalışmalarda hazırlanan çözeltilerin pH ayarını yapmak için Mettler Toledo marka pH metre kullanılmıştır.

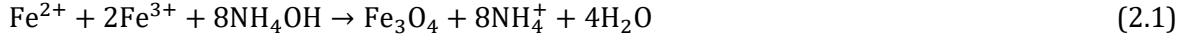
2.3. Adsorbanın Hazırlanması

Çalışmada manyetik adsorban hazırlanması sırasında materyal olarak kuşburnu çekirdeği (*Rosa Canina*), pirinç kabuğu (çeltik) ve tavşan elması (*Pyracantha Coccinea*) kullanıldı. *Rosa Canina*, yerel bir marketten, *Pyracantha Coccinea* meyvesi Çorum ilinden toplandı. Pirinç kabukları ise Çorum ili Osmancık ilçesinden temin edilmiştir. Adsorbanlar saf su ile birkaç kez yıkandı ve 40 °C'da etüvde kurutuldu. Kuruyan adsorbanlar laboratuvar tipi öğütücü ile öğütüldü ve 150 µm'lik elekten geçirilerek hepsinin tanecik boyutu eşitlendi.

2.4. m-EHK-RCA Nanokompozitin Hazırlanması

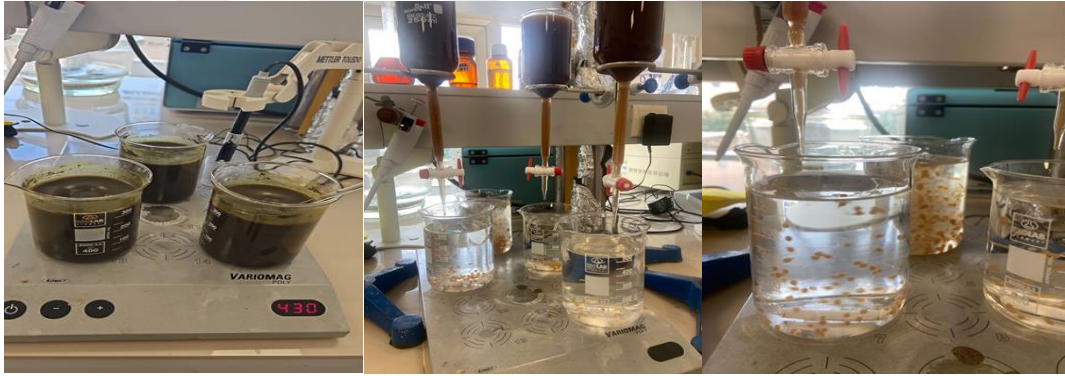
2.4.1. Fe₃O₄/RC hazırlanması

30 mL'lik $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2:1 mol derişim oranı) çözelti içine 0,5 g doğal adsorban (*Rosa canina*) eklenmiş ve 1 saat süresince oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan karışım ile %26'lık NH_4OH çözeltisi ile titre edilmiştir. Bu kısımda siyah çökelekler elde edilmiştir. Elde edilen çökelekler, çözeltinin pH'ı 7 olana kadar saf su ile yıkanmıştır ve sonrasında 12 saat 70 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurumuş olan malzeme 150 μm elekten geçirilerek parçacık boyutları eşitlenmiştir (Mirzadeh ve ark.).



2.4.2. *m-EHK-RCA* nanokompozitinin hazırlanması

50 mL % 5'lik asetik asit çözeltisi içerisine 1,5 g kitosan ve 0,5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RC}$ eklenmiştir ve 24 saat oda sıcaklığına karıştırılmıştır (Şekil 2.1 a). Elde edilen karışım, 0,5 mol/L 1000 mL NaOH çözeltisine damla damla eklenmiştir (Şekil2.1.b). Oluşan boncukların pH'ı 7 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen beadsler 90 mL %1'lik epiklorohidrin ile su banyosu içerisinde 40 °C'de 4 saat bekletilmiştir. Daha sonra boncuklar saf su ile yıkanmış ve 30 °C'de etüvde kurutulmuştur (W.S.Wan Ngah ve arkadaşları).



(a)

(b)

Resim 2.1.(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RC}$ 'nin hazırlanması (b) *m-EHK-RCA* nanokompozitin hazırlanması

2.5. Adsorpsiyon için Optimum Koşulların Belirlenmesi

Hazırlanan adsorban ve SO boyar maddesinin optimum çalışma şartları araştırılmıştır. Boyar madde giderimini en uygun adsorpsiyon koşullarını için; ortam pH'ı, temas (karıştırma) süresi, *m-EHK-RCA* miktarı, SO konsantrasyonu, ortamda bulunan diğer iyonların etkisi (tuz etkisi) ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gibi parametreler kesikli (batch) sistemde incelenmiş ve optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Ayrıca tüm şartlar belirlendikten sonra, Çorum atık su temizleme tesisinden alınan gerçek atık suya SO boyar maddesi

katılarak adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Süre ve boya derişim deneylerinden elde edilen veriler kinetik ve izoterm modeller kullanılarak analiz edilmiştir ve adsorpsiyon mekanizması değerlendirilmiştir.

2.5.1. pH etkisi

Çözelti pH'ı adsorpsiyon çalışmalarında için önemli basamakların başında gelmektedir. Bu nedenle m-EHK-RCA üzerine SO boyar maddesinin giderimi için çözelti pH'ının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. pH 2-9 aralığında değiştirilerek 25 mg/L boya konsantrasyonunda boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları 0,1 mol/L derişimlerinde NaOH ve HCl kullanılarak yapılmıştır. 25 mL hacmindeki boya çözeltileri 0,1 g adsorban ile 60 dk temas ettirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası katı ve sıvı faz manyetik dekantasyon ile hazırlanan boya çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları, 534 nm'de UV-Vis spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

2.5.2. Adsorban miktarının etkisi

Adsorpsiyon için m-EHK-RCA miktarının kapasite üzerine etkisi 0,05-0,20 g değişen miktarlarda araştırılmıştır. Bu amaçla, SO'nun orijinal pH'ında 25 mg/L konsantrasyonunda ve 60 dk karıştırılma süresinde çalışılmıştır. Adsorpsiyon sonrası katı ve sıvı faz manyetik dekantasyon yöntemiyle ayrılmış, boya konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür.

2.5.3. Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon verimi üzerine temas süresinin etkisi, 5-90 dk değişen sürelerde incelenmiştir. Optimum pH ve adsorban miktarında 25 mg/L derişiminde 25 mL boya çözeltileri değişen temas sürelerinde çalışılmıştır. Manyetik dekantasyon sonrasında boya konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmadan elde edilen sonuçlar kinetik verilerle değerlendirilmiştir.

2.5.4. Tuz etkisi

Atık sularda yüksek konsantrasyonlarda tuz bulunma ihtimali oldukça fazladır. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında ortamdaki tuz konsantrasyonunun adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir. Önceki adsorpsiyon çalışmalarında belirlenen optimum koşullarda 0,01-0,1 mol/L aralığındaki derişimlerde NaCl, boya çözeltilisine eklenmiş ve adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Daha sonra sıvı faz katı fazdan manyetik dekantasyonla ayrılarak UV-Vis spektrofotometrede boya konsantrasyonu ölçülmüştür.

2.5.5. Adsorbat derişiminin etkisi

SO boyar madde çözeltilisinin konsantrasyonu 50-150 mg/L aralığında farklı derişimlerde hazırlanarak, önceki çalışmalarda belirlenen adsorpsiyon koşullarında çalışılmıştır. Adsorpsiyon işleminin ardından, çözelti manyetik dekantasyon yöntemiyle katı fazdan ayrılmış ve boya konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

2.5.6. Gerçek atık su çalışmaları

Çorum atık su arıtma tesisinden alınan su ile 25 mg/L derişiminde SO boyar maddesi içeren çözelti hazırlanmıştır. Optimum adsorban miktarı ve temas süresinde adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sıvı faz manyetik dekantasyon yöntemiyle katı fazdan ayrılmış ve boya konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

2.5.7. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbatın geri kazanımı ve adsorbanın tekrar kullanılabilirliği önemlidir. Bu amaçla adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları döngüsel olarak araştırılmıştır. Bu deneyde 0,05 g adsorban kullanılmış olup, diğer adsorpsiyon parametreleri sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon işleminin sonunda, sıvı faz manyetik dekantasyon yöntemiyle katı fazdan ayrılmış ve boya konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Desorpsiyon işlemi 25 mL 0,1 mol/L NaOH çözeltisine ile optimum temas süresince gerçekleştirilmiştir. Bu işlem bir döngüyü temsil etmektedir.

2.6. Karakterizasyon

2.6.1. FT-IR analizi

Thermo Scientific marka, Nicolet 6700 model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile *m-EHK-RCA* nanokompozitinin moleküler tanımlaması yapılmıştır. Hazırlanan nanokompozit malzemenin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR analizi yapılmıştır.

2.6.2. SEM yüzey ve boyut analizi

Nanokompozit malzemenin yüzey morfolojisi ve boyutu taramalı elektron mikroskobu (SEM; FEI Model Quanta 450 FEG, Hillsboro, OR, USA) kullanılarak görüntülenmiştir.

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Adsorbanın ve Adsorbatın Belirlenmesi

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde sık kullanılan bazı boyar maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılması için etkili, ekonomik ve kolay bulunabilir adsorban geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, literatür verilerine dayanarak, kuşburnu çekirdeği (*Rosa Canina*), pirinç kabuğu (çeltik) ve tavşan elması (*Pyracantha Coccinea*)'ın manyetik özellik kazandırılarak (bölüm 2.4.) çeşitli boyar madde iyonlarını adsorplama yeteneğini geliştirilmeye yönelik ön denemeler gerçekleştirilmiştir. m-kuşburnu çekirdeği (manyetik kuşburnu çekirdeği), m-pirinç kabuğu (manyetik pirinç kabuğu) ve m-tavşan elması (manyetik tavşan elması) ile 3 farklı boyar maddenin adsorpsiyon ön çalışmaları yapılmıştır. Bunun için Safranin O (SO), Victoria Blue R (VBR) ve Safranin O (SO) boyar maddelerinin orijinal pH ları ve pH 2 de çalışılmıştır. Seçilen boyaların orijinal pH değerleri pH 5-6 aralığında olduğu için ön deneme çalışmalarında iki farklı pH da çalışılmıştır.

Tablo 3.1. Ön deneme çalışmalarındaki adsorpsiyon kapasiteleri

Safranin O		
<i>Adsorban</i>	<i>Orijinal pH (5,3)</i>	<i>pH 2</i>
m-Çeltik	0,2475	0,0125
m-Tavşan Elması	3,29	0,2525
m-Kuşburnu Çekirdeği	6,765	0,8625
Victoria Blue R		
<i>Adsorban</i>	<i>Orijinal pH (5,8)</i>	<i>pH 2</i>
m-Çeltik	0,81	0,3125
m-Tavşan Elması	4,14	0,0575
m-Kuşburnu Çekirdeği	4,915	0,5075
Acid Blue 80		
<i>Adsorban</i>	<i>Orijinal pH (6,2)</i>	<i>pH 2</i>
m-Çeltik	1,8175	1,145
m-Tavşan Elması	0,11	1,21
m-Kuşburnu Çekirdeği	0,0175	1,8625

Tablo 3.1’de bakıldığında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi m-kuşburnu çekirdeğinin orijinal pH değerinde elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre adsorban olarak m-kuşburnu çekirdeği, adsorbat olarak da SO boyar maddesi seçilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda m-kuşburnu çekirdeği *m-EHK-RCA* olarak isimlendirilmiştir.

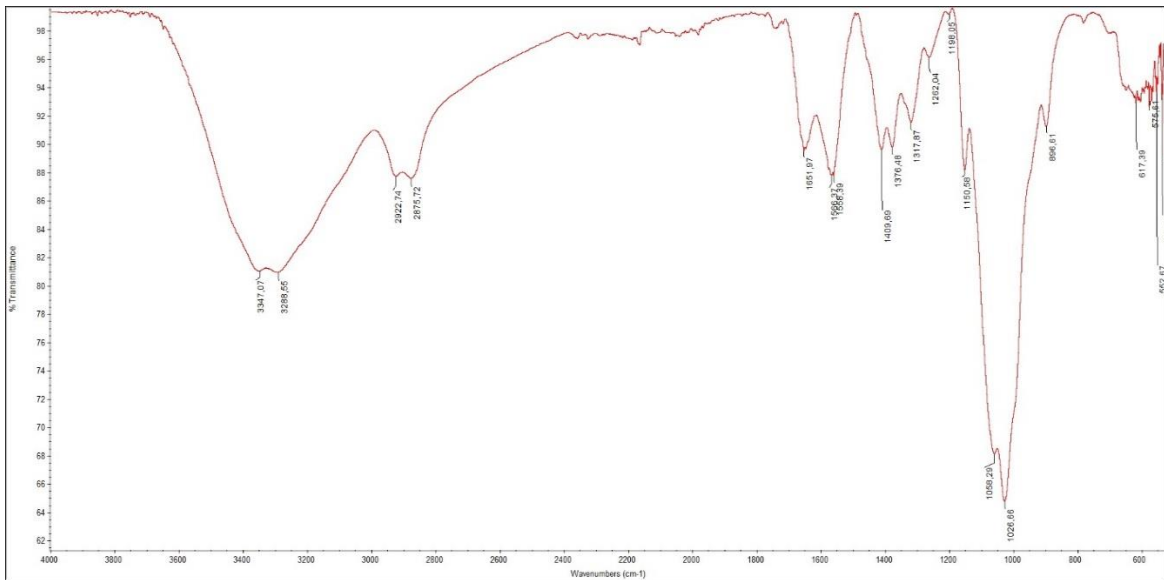
3.2. Adsorbanın Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan *m-EHK-RCA* nanokompozit malzemenin karakterizasyonu FT-IR ve SEM analiz teknikleri ile yapılmıştır.

3.2.1. FT-IR analizi

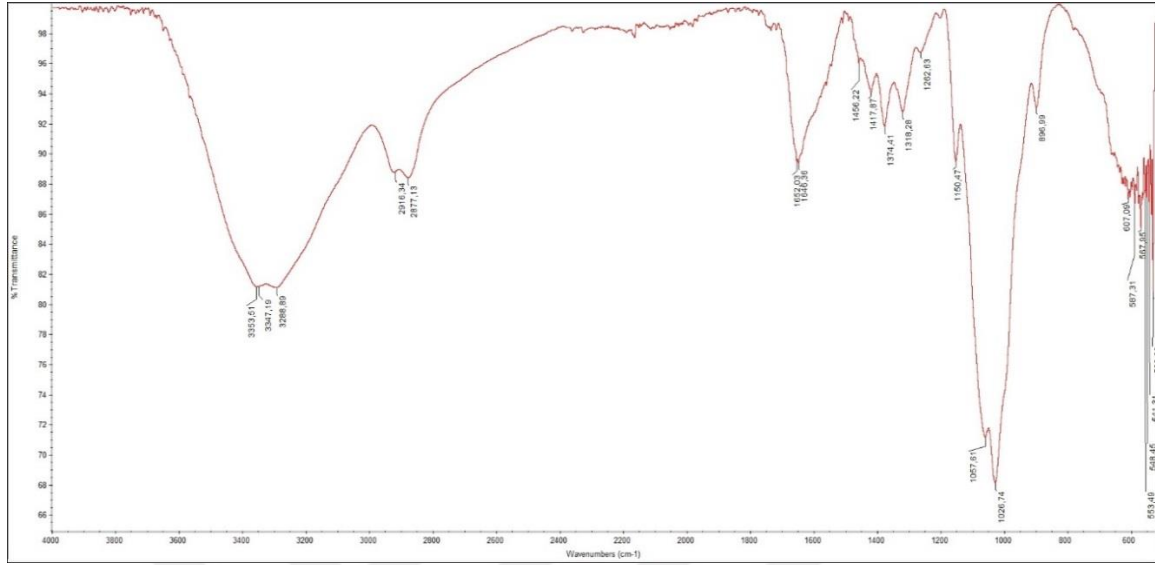
Çalışmalarda kullanılan *m-EHK-RCA* adsorbanın fonksiyonel grupların varlığını ve etkinliğini yorumlayabilmek ve değerlendirmek için FT-IR analizi yapılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumu Şekil 3.1. (a) ve (b)’de verilmektedir.

Şekil 3.1.(a)’da adsorpsiyon öncesi FT-IR spektrumu incelendiğinde 3347-3288 cm^{-1} bölgesindeki pikler O-H gerilmesine aittir. Alifatik CH_3 , CH_2 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimleri piki, 2922 ve 2875 cm^{-1} ; alkenil ya da aromatik C-H gerilme titreşimleri piki, 1651 ve 1566 cm^{-1} dalga boylarında alkenlerdeki ya da aromatik halkadaki C=C eğilme piki, 1401 cm^{-1} dalga boyunda alkanlardaki C-H gerilme titreşimi piklerini temsil etmektedir. 1026 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise C-OH yan gruplarının bükülme titreşim piki olarak yorumlanabilir.



(a)

Şekil 3.1. (a) Adsorpsiyon öncesi FT-IR analizi (b) Adsorpsiyon sonrası FT-IR analizi



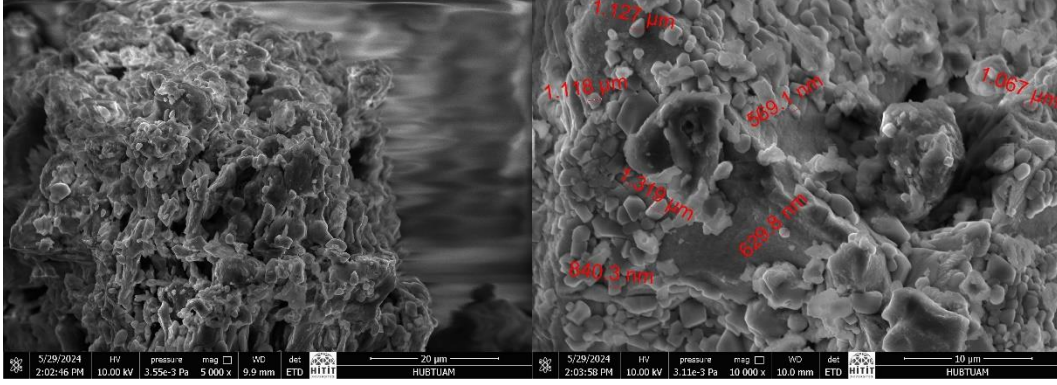
(b)

Şekil 3.1.(Devam) (a) Adsorpsiyon öncesi FT-IR analizi (b) Adsorpsiyon sonrası FT-IR analizi

Şekil 3.1(b)'de SO boyar maddesinin adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumu incelendiğinde, pik yüksekliklerinde bir miktar azalma gözlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon öncesi 1566 cm⁻¹ de görünen pik in adsorpsiyon sonrasında kaybolduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyondan sonraki pik azalmaları, *m-EHK-RCA* adsorbanının yüzeyinde SO boyasının güçlü bir karakteristik adsorpsiyonunun olduğunu ortaya koymaktadır.

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

m-EHK-RCA nanokompozit malzemesinin SEM görüntüleri, SO boyar maddesi ile adsorpsiyonu öncesi Şekil 3.2. (a) ve sonrası Şekil 3.2 (b)'de verilmiştir. Şekilden 3.2.(a)'ya bakıldığında *m-EHK-RCA*'nın yüzeyi oldukça poröz (gözenekli) bir yapıya sahiptir.



(a)

(b)

Şekil 3.2.(a) *m-EHK-RCA*'nın adsorpsiyon öncesi (b) *m-EHK-RCA*'nın adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

SO ile adsorpsiyon sonrası nanokompozitin SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 3.2) *m-EHK-RCA*'nın gözenekli bağlanma bölgelerinin SO boyar maddesi ile kaplandığı açıkça görülmektedir. Bu sonuç adsorpsiyonun gerçekleştiğini ifade etmektedir.

3.3. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

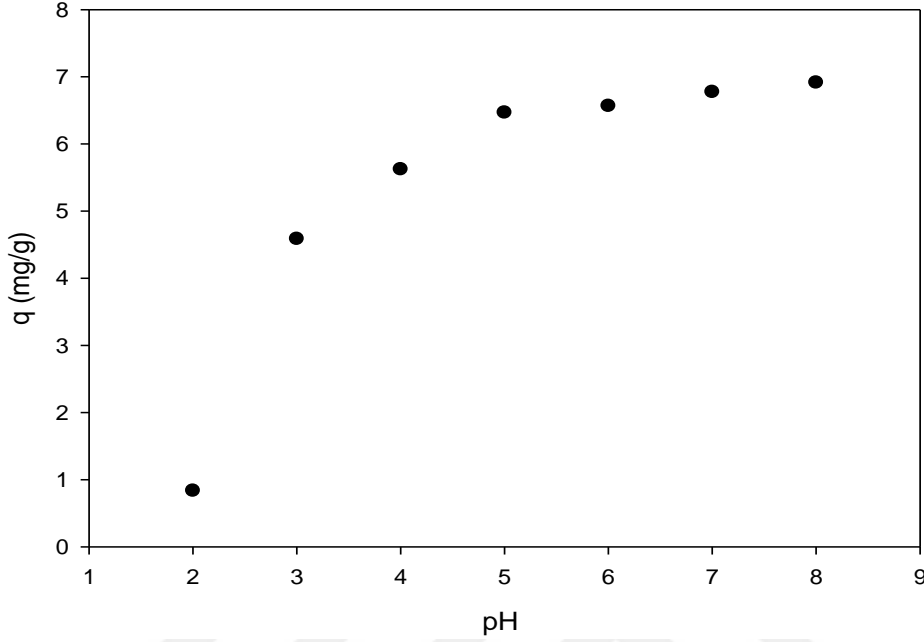
Bu bölümde, *m-EHK-RCA* nanokompoziti üzerine SO boyar maddesinin adsorpsiyonu için optimum çalışma şartları araştırılmıştır. İlk olarak, kesikli sistemde pH, *m-EHK-RCA*'nın miktarı, ortamdaki tuz etkisi, temas süresi ve SO boyar maddesinin derişimi incelenmiştir. Ardından, deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izoterm modelleri analiz edilmiştir. Adsorpsiyon için çalışma şartları belirlendikten sonra, gerçek atık su ortamında adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.

3.3.1. Adsorpsiyona pH'ın etkisi

Tekstil atık sularında farklı pH seviyelerinde boyar maddeler bulunmaktadır. Boyar maddeler, doymamış bağlar ve fonksiyonel gruplar içeren karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Bu nedenle, farklı pH seviyelerinde farklı iyonlaşma derecelerine sahip olabilirler. Bu özellik, boyar maddelerin adsorpsiyonunu etkiler (Johannson ve Gustafsson, 2000). Bu nedenle, pH seviyesine bağlı olarak adsorbanın boyar maddeleri adsorplama kapasitesi değişir.

Çalışmanın ilk optimizasyon parametresinin belirlenmesi için, farklı pH değerlerinde hazırlanan boya çözeltileri (pH 2-8) ile *m-EHK-RCA* için adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.

Elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri verileri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 3.3.'de verilmiştir.

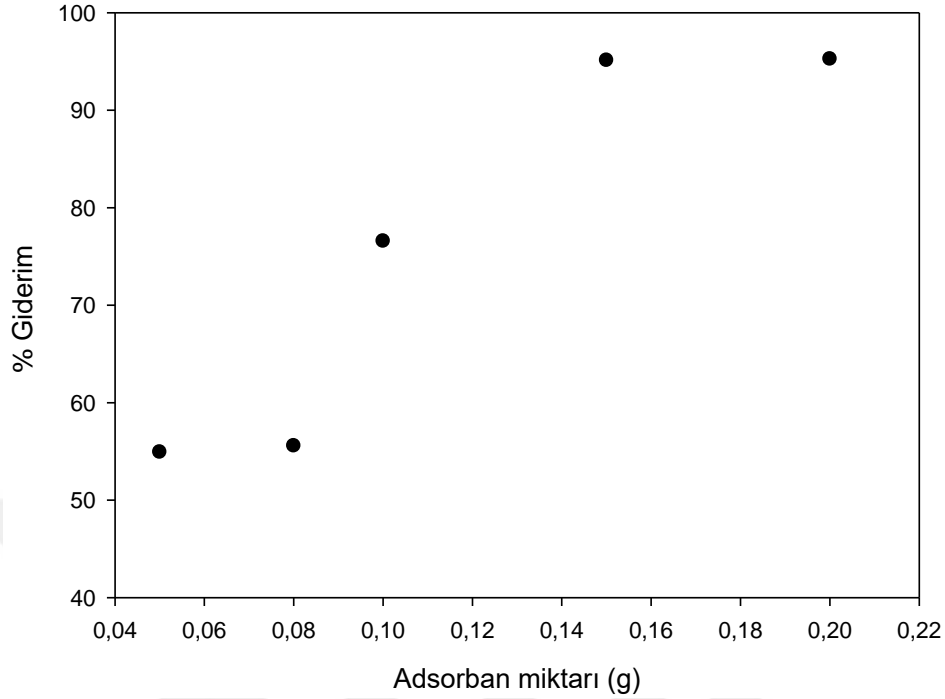


Şekil 3.3. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

Şekilde görüldüğü gibi, SO boya çözeltisinin pH'ı 2-6 aralığında değiştirildiğinde adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. pH 6' dan sonra ise kapasite değerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Denejde kullanılan SO boyar maddesinin orijinal pH değeri 5,3 olduğu için bundan sonraki parametreler çalışılırken pH ayarı yapılmamış ve bu değer optimum pH olarak seçilmiştir.

3.3.2. Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi

m-EHK-RCA nanokompozitinin optimum miktarını belirlemek için, SO boyar maddesi ile değişen nanokompozit miktarlarında çalışılmıştır. Adsorpsiyon verimine adsorban miktarının etkisi, 0,08-0,2 g/mL *m-EHK-RCA* aralığında incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 3.4.'te görülmektedir.

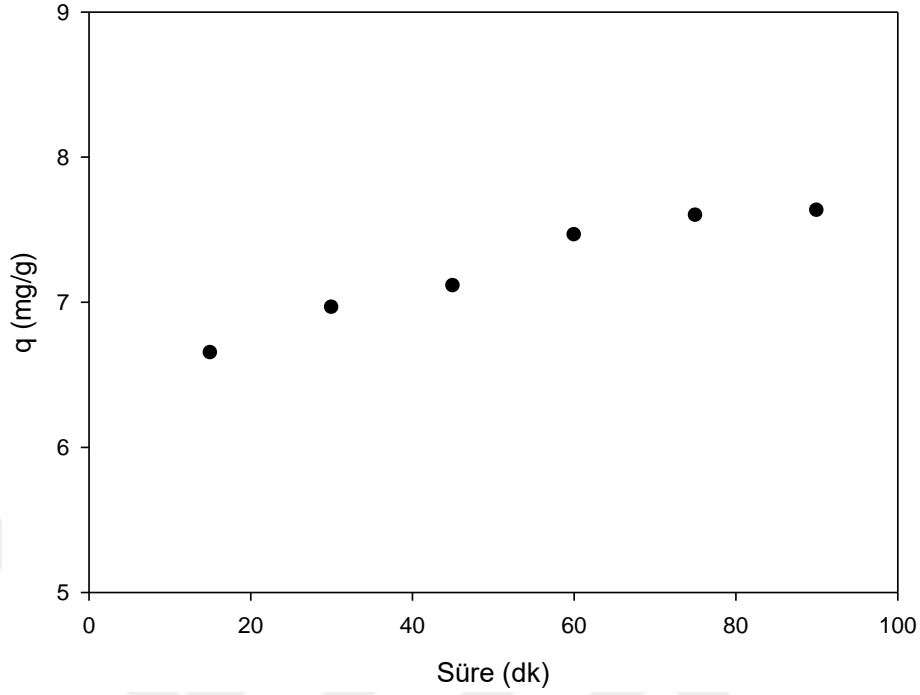


Şekil 3.4. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Şekilden 3.4.'den de görüldüğü gibi, % giderim miktarı, *m-EHK-RCA* miktarının 0,08 g'dan 0,15 g'a artırılması ile adsorpsiyon verimi %55'den % 95'e artmaktadır. *m-EHK-RCA* miktarının 0,15 g'dan daha büyük değerleri için ise % giderim miktarı önemli bir değişim göstermemektedir. SO boyar maddesinin giderim oranındaki bu yükseliş, *m-EHK-RCA* miktarı arttıkça artan yüzey alanına bağlı olarak, SO boyar maddesinin adsorbe olacağı uygun bölgelerin sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Burdan elde edilen sonuçlara göre, optimum *m-EHK-RCA* miktarı 0,15 g olarak belirlenmiş ve sonraki çalışmalar bu miktarla gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Adsorpsiyona karıştırma süresinin etkisi

SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* nanokompoziti ile adsorpsiyonu, 15-90 dk karıştırma süresinde araştırılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara (Şekil 3.5.'de) göre, başlangıçta karıştırma süresinin arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Adsorpsiyon dengeye geldikten sonra (60. dk) kapasitenin sabit bir değere ulaştığı görülmektedir.

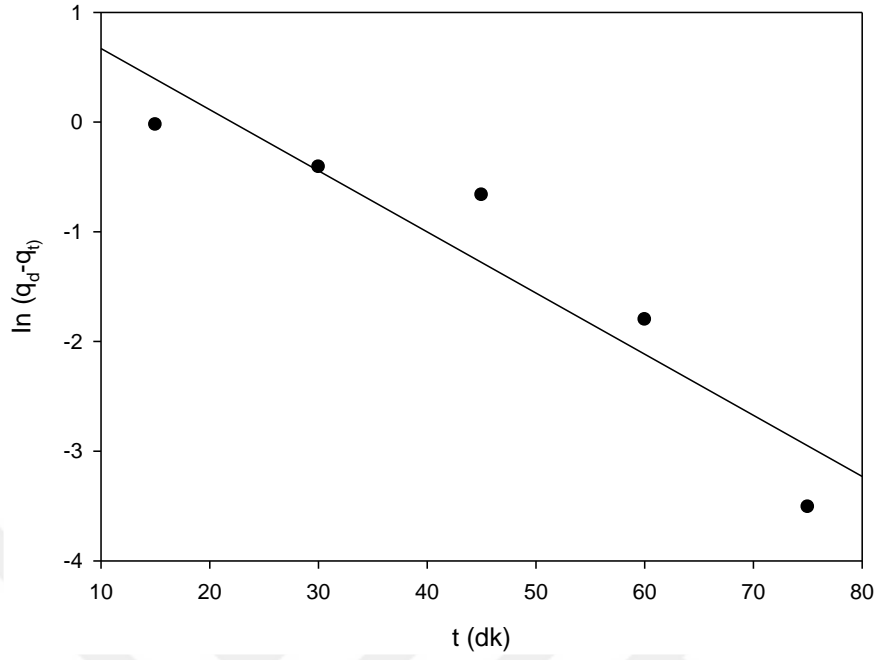


Şekil 3.5. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

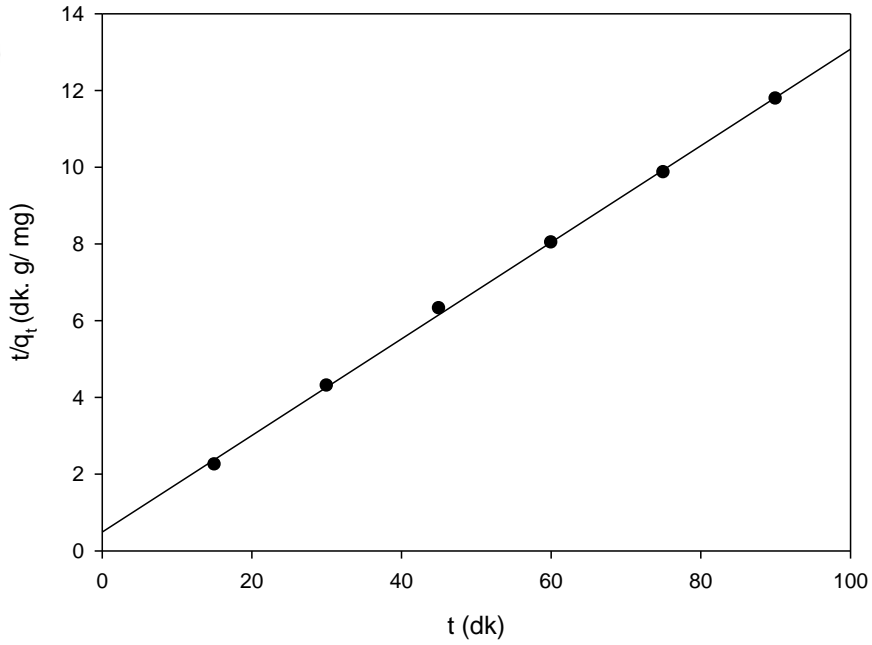
3.3.4. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi

Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyonun mekanizmasını belirlemek amacıyla literatürde yer alan bazı teorik temeller deneysel verilere uygulanır. Bu amaçla yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri temas süresi deneylerinden elde edilen deneysel sonuçlar ile değerlendirilmiştir.

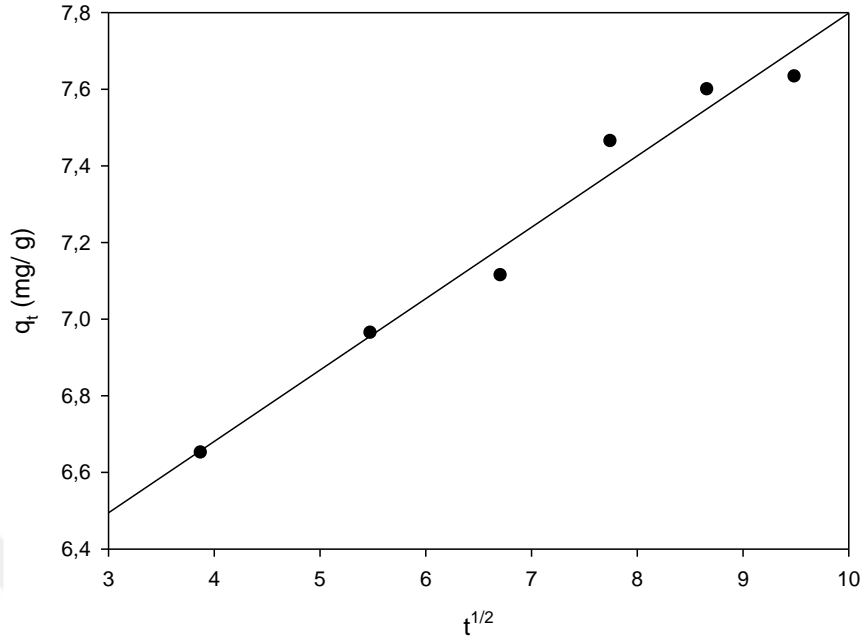
Deneysel veriler ile teorik temeller arasındaki uygunluk, korelasyon katsayıları (r^2) ile ifade edilir ve r^2 değerlerinin 1'e yakın veya 1'e eşit olması beklenir. En yüksek r^2 değeri, uygulanan kinetik model ile SO boyar maddesinin adsorpsiyonunun kinetik uygunluğunu gösterir. Uygulanan kinetik modeller aşağıda verilmiştir:



Şekil 3.6. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonuna yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 3.7. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonuna yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 3.8 SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonuna tanecik içi difüzyon kinetik grafiği

SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonu için Lagergreen'in yalancı birinci dereceden hız ifadesinden elde edilen $\ln(q_d - q_t)$ değerleri t' ye karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.6). Yalancı ikinci dereceden hız ifadesinden elde edilen t/q_t değerlerinin t' ye karşı grafikleri Şekil 3.7.'de, tanecik içi difüzyon modeli elde edilen q_t değerlerinin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafikleri ise Şekil 3.8.'de verilmiştir. Bu grafiklerin eğim ve kesim noktalarından hesaplanan kinetik parametreler ise Tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.2 *m-EHK-RCA* üzerine SO adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Yalancı-birinci-dereceden		Yalancı-ikinci-dereceden		Partikül-içi-difüzyon	
q_d (mg/g)	3,41	q_d (mg/g)	7,65	C (mg/g)	5,935
k_1 (1/dk)	$5,50 \times 10^{-2}$	k_2 (g/mg dk)	$3,18 \times 10^{-2}$	K_p (mg/g dk ^{1/2})	$1,86 \times 10^{-1}$
r^2	0,879	r^2	0,999	r^2	0,974

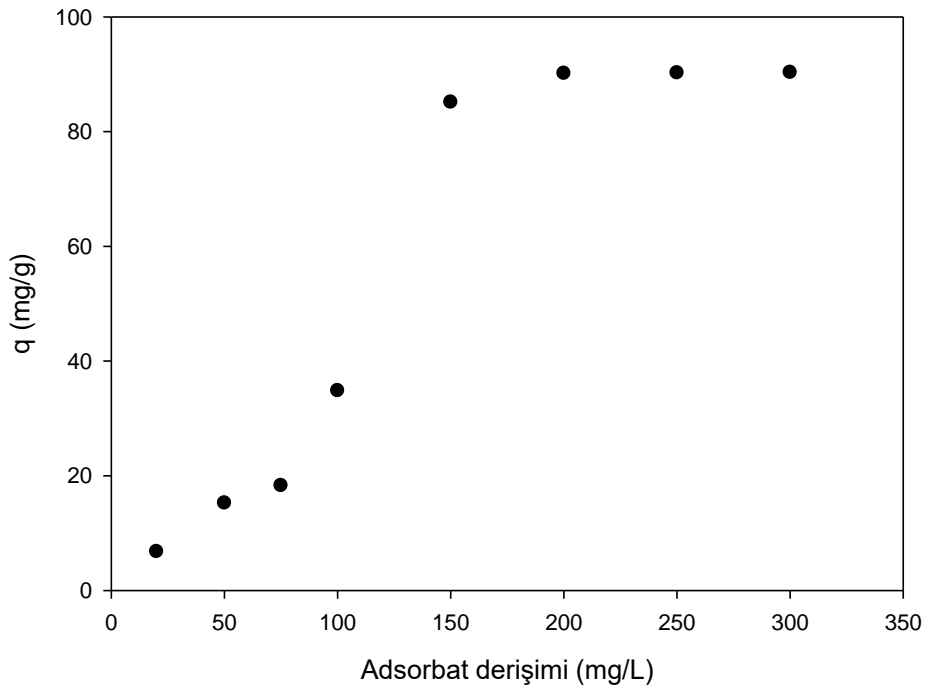
Tablo 3.2 bakıldığında yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri için r^2 değerleri sırasıyla 0,879; 0,999 ve 0,974 olarak bulunmuştur. r^2 değerlerine bakıldığında en yüksek değer yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel veriler ve teorik hesaplamalardan elde

edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri kıyaslandığında, yalancı ikinci dereceden hesaplanan q değerinin deneysel kapasite ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Tüm sonuçlar kıyaslandığında *m-EHK-RCA* üzerine SO boyar maddesi adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyduğu söylenebilir.

3.3.5. Adsorpsiyona adsorbat derişiminin etkisi

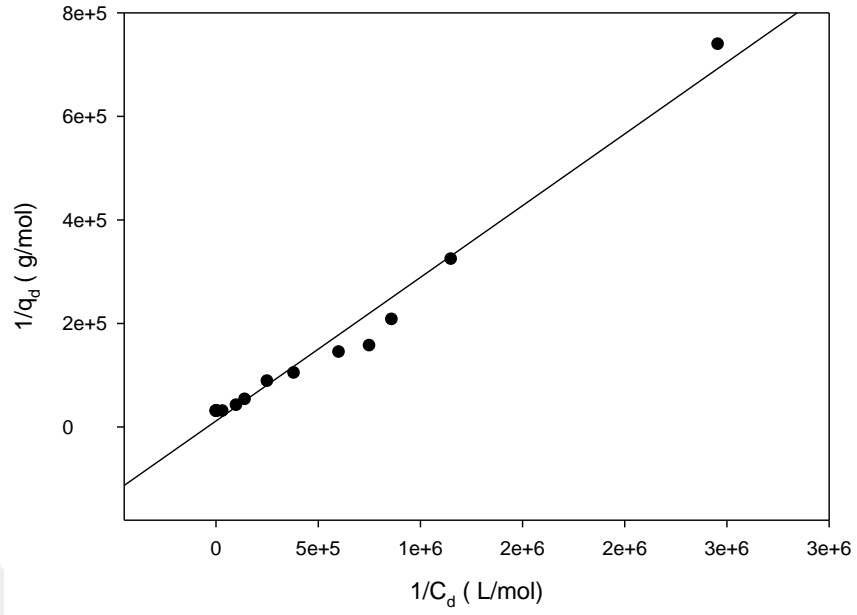
Boyar maddelerin sulu çözeltiden uzaklaştırılma derecesi, başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonuna kuvvetle bağlıdır. SO sorpsiyonu, SO'nun konsantrasyonunun artmasıyla birlikte önce yükselmekte, sonrasında ise doyuluğa ulaşmaktadır (Şekil 3.9). Böylece optimum adsorban miktarı için max. adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Bu noktadan sonra adsorpsiyon kapasitesi için sabit bir değer elde edilmiştir.



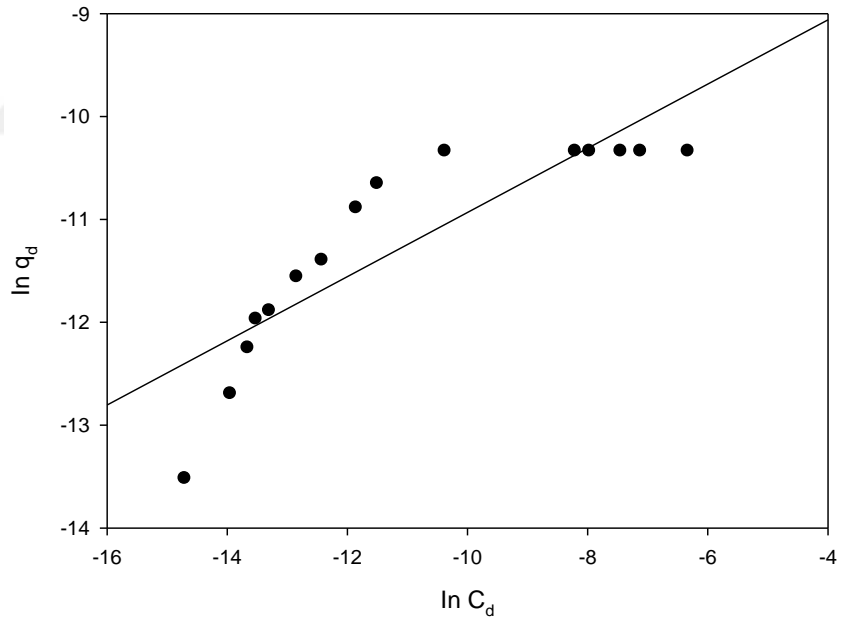
Şekil 3.9. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonuna adsorbat derişiminin etkisi

3.3.6. Adsorpsiyon izotermeleri

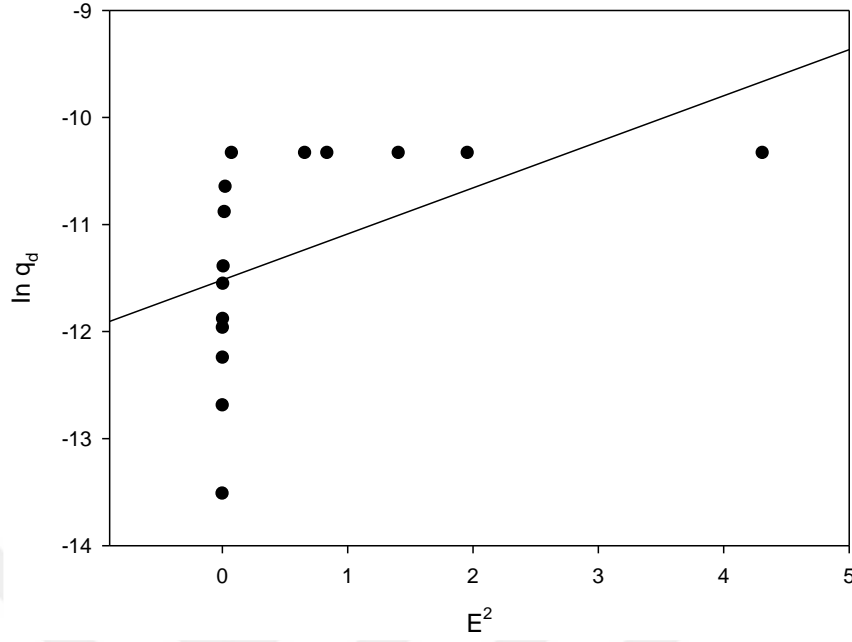
Bu çalışmada SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* nanokompoziti ile derişim deneyinden alınan sonuçlar literatürde sık karşılaşılan izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Çalışmada sırasıyla Langmuir (Şekil 3.10), Freundlich (Şekil 3.11)ve D-R (Şekil 3.12) izoterm modelleri deneysel verilere uygulanmıştır.



Şekil 3.10. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 3.11. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 3.12. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği

Tablo 3.3. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

Langmuir izotermi		Freundlich izotermi		D-R izotermi	
q_{\max} (mol/g)	$8,216 \times 10^{-5}$			q_{\max} (mol/g)	$10,25 \times 10^{-6}$
q_{\max} (mg/g)	6,237	n	2,345	β (mol ² /kJ ²)	0,330
K_L (L/mol)	$3,26 \times 10^2$	K_F (L/g)	$4,056 \times 10^{-4}$	E (kJ/mol)	2,32
r^2	0,983	r^2	0,626	r^2	0,547

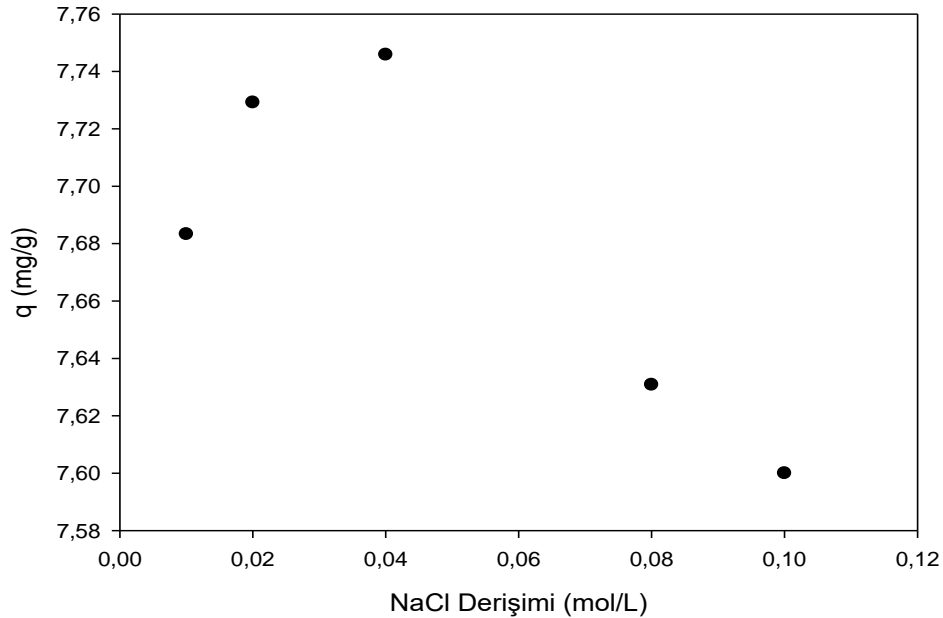
Tablo 3.3'de SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonuna ait deneysel verilerin izoterm modelleri için hesaplanan veriler verilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermelerinin hesaplanan r^2 değerleri sırasıyla 0,983, 0,626 ve 0,547 olarak bulunmuştur. r^2 değerlerine bakıldığında, deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon enerjisi K_L değeri 3.26×10^2 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sisteminin istemli bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğini ifade eden R_L değeri ise $5,315 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Bu sonuçlara göre, adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeli ile

uygunluk göstermesi adsorpsiyon işleminin adsorbanın yüzeyine tek tabakalı olarak gerçekleştiğini ifade eder.

m-EHK-RCA ile SO adsorpsiyonu için deneysel veriler Freundlich izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayısının adsorpsiyon işleminin Freundlich izoterm modeline uymadığını gösterir. Ayrıca adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerinin 1' den büyük olması adsorpsiyonun istenilen seviyede olduğunu gösterir. Tablo 3.3'de D-R izotermine ait veriler incelendiğinde korelasyon katsayısının düşük olduğu ve adsorpsiyon işleminin bu izoterm modeline uygun olmadığı görülmektedir.

3.3.7. Tuz etkisi

Gerçek atık su koşulları göz önünde bulundurulduğunda, *m-EHK-RCA* nanokompozit ile boyar madde adsorpsiyonuna tuz etkisi önemli bir parametredir. Çünkü yüzey kompleksleşmesi ve iyon değişim mekanizması, ortamın pH'ına ve iyonik şiddetine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Şekil 3.13'de farklı tuz konsantrasyonlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonuçları görülmektedir.



Şekil 3.13. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonu üzerine tuz derişiminin etkisi

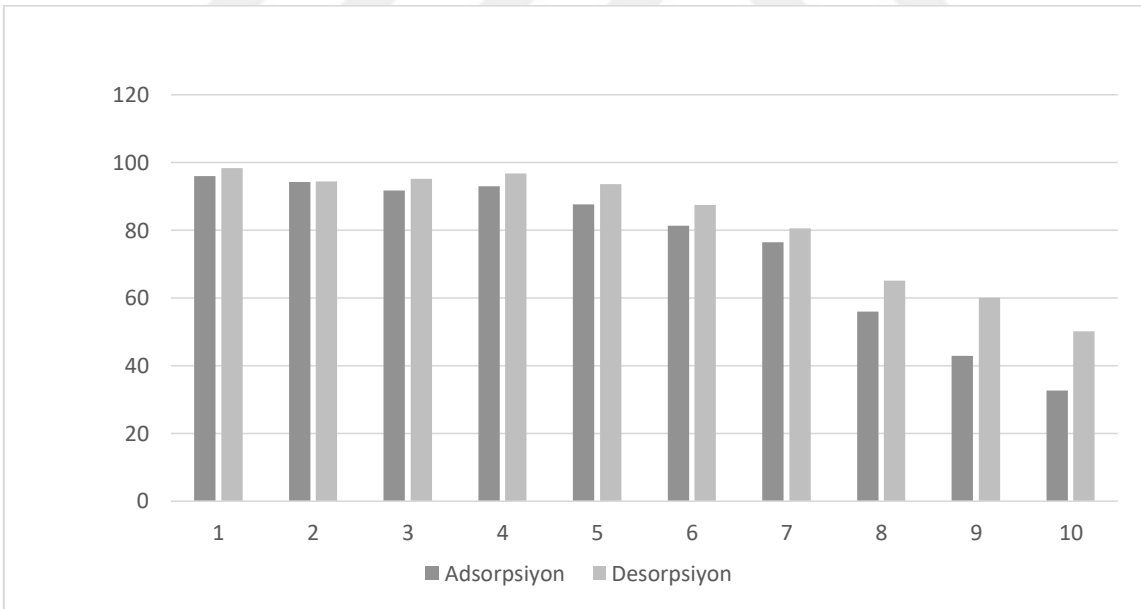
Şekilden görüldüğü gibi NaCl derişimi 0,01 mol/L'den 0,1 mol/L'ye arttıkça adsorpsiyon kapasitesi bir miktar azalmaktadır. Bu sonuç, boyar maddenin SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyonuna tuz derişiminin az miktarda etkili olabileceğini göstermektedir.

3.3.8. Gerçek atık su uygulaması

m-EHK-RCA nanokompoziti ile SO boyar maddesinin gerçek atık su ortamında adsorpsiyon verimini araştırmak amacıyla, Çorum'da bulunan bir tekstil fabrikasının çıkış suyu kullanılmıştır. Atık suyun boya derişimi 20 mg/L olacak şekilde hazırlanmış ve optimum adsorpsiyon koşullarında (orijinal çözelti pH'ı, 0,05 g adsorban miktarı ve 30 dakika karıştırma süresi) adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Gerçek atık su ortamında SO boyar maddesinin giderim verimi %75,09 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, gerçek atık su koşullarında SO gideriminde *m-EHK-RCA* nanokompozitin yüksek verimli bir adsorban olduğunu göstermektedir.

3.3.9. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

m-EHK-RCA nanokompozitinin, desorpsiyonu ve yeniden kullanılabilirliği döngüsel olarak incelenmiştir. Tekrar kullanılabilirlik, bir adsorbent için önemli bir faktördür. Adsorbantın adsorpsiyon veriminin yüksek olmasının yanında, desorpsiyon verimi de önemlidir. Yüksek desorpsiyon verimi ile boyanın adsorban yüzeyinden uzaklaştırılması ve geri kazanılması söz konusudur. Bu durum maliyet açısından da oldukça önemlidir. Şekil 3.14'de adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait grafik görülmektedir.



Şekil 3.14. SO boyar maddesinin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü

Şekil 3.14.'ten de görüldüğü gibi 5. döngüye kadar adsorpsiyon ve desorpsiyon verimi %80'in üzerindedir. 5. döngüden sonra bir miktar azalma gözlemlenmiştir. 10. döngüde desorpsiyon verimi %50 nin üzerindeyken adsorpsiyon verimi kayda değer ölçüde azalmıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, tekstil endüstrisinde boyama basamaklarında sık kullanılan SO boyar maddesinin atık su ortamından adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması için manyetik özellikli bir adsorban tasarlanmıştır. Manyetik malzemenin temelini kuşburnu çekirdeği (*Rosa Canina*) oluşturmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi ile SO giderimi için optimum koşullar araştırılmıştır. Bu amaçla, kesikli sistemde pH, *m-EHK-RCA* miktarı, karıştırma süresi ve SO boyar maddesinin derişimi, tuz etkisi, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ve gerçek atık su çalışmaları yapılmıştır. *m-EHK-RCA* nanokompozitinin adsorpsiyon çalışması öncesi ve sonrasında karakterizasyonu SEM ve FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Çözelti pH'ının belirlenmesi amacıyla, pH 2-8 aralığında değişen pH'larda çalışmalar yapılmış ve optimum pH, çözeltinin orijinal pH değeri olan 5,3 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, adsorpsiyon yöntemi ile *m-EHK-RCA* nanokompoziti kullanılarak atık su ortamından SO boyar maddesinin gideriminde pH ayarlamasına gerek olmadığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında pH önemli bir parametredir. pH ayarı yapılmasına gerek olmaması ya da başka bir deyişle geniş bir pH aralığında çalışılması oldukça önemlidir. Çözeltinin orijinal pH'ında ve geniş bir pH aralığında doğrudan çalışılabileceği sonucu çalışmamızın önemli avantajlarından biridir.

m-EHK-RCA nanokompoziti ile SO boyar maddesinin adsorpsiyon verimine adsorban miktarının etkisi, 0,08-0,2 g adsorban derişimi aralığında incelenmiştir. Adsorban miktarının 0,08 g'dan 0,15 g'a artırılması ile adsorpsiyon verimi % 55'den % 95,12'e artmaktadır. Bu sonuçlara göre belirlenen optimum adsorban miktarında neredeyse boyanın tamamının uzaklaştırıldığı söylenebilir.

Adsorpsiyon verimi üzerine karıştırma süresinin etkisi 15-90 dk zaman aralığında incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında, karıştırma süresinin artması ile adsorpsiyon kapasitesi artmış, bir süre sonra sabitlenmiştir. Adsorpsiyon dengesi 60 dakikada kurulmuştur. Bu süre adsorpsiyon çalışmaları için oldukça kısadır.

Gerçek atık su ortamında SO boyar maddesinin giderim verimi %75,09 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, gerçek atık su koşullarında SO gideriminde *m-EHK-RCA* nanokompozitin yüksek verimli bir adsorban olduğunu göstermektedir.

Boyar maddenin *m-EHK-RCA* nanokompozit adsorpsiyonu üzerine tuz etkisi incelenmiş ve NaCl derişimi 0,01-0,10 mol/L aralığında değişen derişimlerde SO boyar madde çözeltileri ile çalışılmıştır. Düşük tuz derişimlerinde adsorpsiyon veriminde kayda değer bir azalma gözlemlenmemiştir. Tuz derişimi artırıldığında adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmüştür. Bu sonuç, boyar maddenin *m-EHK-RCA* ile adsorpsiyon yüzeyinde tuz derişiminin etkili olabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, doğada bol miktarda ve atık olarak bulunan Rosa Canina manyetik özellik kazandırılarak, tekstil endüstrisinde kullanılan SO boyar maddesinin atık suların uzaklaştırılması araştırılmıştır. Hazırlanan nanokompozit malzemenin yüksek verimli, düşük maliyetli, çevre dostu, doğada kolayca bulunabiliyor olması ve manyetik özellik kazandırılarak, çözelti ortamından kolayca uzaklaştırılabilmesi boyar maddesinin gideriminde oldukça etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir. Gerçek atık su ortamından gideriminde de oldukça yüksek bir verim elde edilmiştir. Bu durum atık su ortamında SO gideriminde oldukça önemli bir avantajdır. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne bakıldığında 5. döngüye kadar verimde önemli bir değişiklik gözlenmemesi, adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve boyanın geri kazanımı açısından oldukça önemlidir. Bu durum maliyet açısından değerlendirildiğinde önemli ölçüde avantajlıdır. Ayrıca bu tez çalışmasında elde edilen sonuçların, konu ile ilgili gerçekleştirilebilecek daha farklı çalışmalara temel oluşturabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

Abidi, N., Duplay, J., Jada, A., Errais, E., Ghazi, M., Semhi, K., Trabelsi-Ayadi, M. (2018b). Removal of anionic dye from textile industries' effluents by using Tunisian clays as adsorbents. Zeta potential and streaming-induced potential measurements. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2-3), 113-125. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.10.006>

Ağırgan, M., & Taşkin, V. (2023). Çeltik Lifi Takviyeli Biyokompozit Malzemenin Mekanik zelliklerinin İncelenmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 30(129), 1-11. <https://doi.org/10.7216/teksmuh.1272228>

Ahmed, M. A., & Alrozi, R. (2011). Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 171 (2), 510-516 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.018>

Alam, M. Z., Bari, M. N., Kawsari, S. (2022). Statistical Optimization Of Methylene Blue Dye Removal From A Synthetic Textile Wastewater Using İdigenous Adsorbents. *Environmental and Sustainability Indicators*, 14, 100176. <https://doi.org/10.1016/j.indic.2022.100176>

Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Zularisam, A., Nasrullah, M. (2022). Dyes Removal From Textile Wastewater By Agricultural Waste As An Absorbent – A review. *Cleaner Waste Systems*, 3, 100051. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100051>

Arıcı, Y. (2000). *Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi*,(Doktora tezi) İstanbul: İstanbul teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Baek, M. (2010). Removal of Malachite Green from Aqueous Solution Using Degreased Coffee Bean. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3): 820-828.

Bekçi, Z., Özveri, C., Seki, Y., Yurdakoç, K. (2008). Sorption of Malachite Green on Chitosan Bead. *Journal of Hazardous Materials*. 154(1-3): 254-261.

Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. (2020a). A Review on Classifications, Recent Synthesis and Applications of Textile Dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115.

Bhattacharjee, C., & Dutta V. (2017). Fruit Juice Processing using Membrane Technology. A review, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 43, pp. 136-153, 2017.

Chakraborty, T. K., Ghosh, S., Islam, M. S., Nice, M. S., Islam, K. R., Netema, B. N., Rahman, M. S., Habib, A., Zaman, S., Ghosh, G. C., Hossain, M. R., Tul-Coubra, K., Adhikary, K., Munna, A., Haque, M. M., Bosu, H., Halder, M. (2023). Removal Of Hazardous Textile Dye from Simulated Wastewater by Municipal Organic Solid Waste Charcoal Using Machine Learning Approaches: Kinetics, Isotherm, and Thermodynamics. *Heliyon*, 9(8), e18856. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18856>

Chandra, T.C., Mima, M.M., Sudaryanto, Y., Ismadji, S, (2007). Adsorption of Basic Dye Onto Activated Carbon Prepared from Durian Shell: Studies of Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 127(1-3), 121-129.

Christie, R. (2007). *Environmental Aspects of Textile Dyeing*. Elsevier Science and Technology.

Demir, E. ve Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 70-79.

Doğan G. (2017). Doğal Ve Modifiye Edilmiş Adsorbentler Kullanarak Katyonik Boyarmaddelerin Atıksulardan Gideriminin İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Dörtkol, M. ve Kalıpcı, E. (2014). Doğal ve Modifiye Kil İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi, (Yüksek Lisans Tezi), Nevşehir :Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

El-Kammah, M., Elkhatib, E., Gouveia, S., Cameselle, C., (2022). Enhanced Removal Of Indigo Carmine Dye from Textile Effluent Using Green Cost-Efficient Nanomaterial Adsorption, kinetics, thermodynamics and mechanisms. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 29, 100753. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100753>

Erdik, E. (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Ankara, Gazi Büro Kitabevi.

Erdoğan, A. Y. (2005). Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul :İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gündüz F. ve Bayrak B. (2017). Nar Kabuğundan Üretilen Farklı Adsorbanlarla Malahit Yeşilinin Giderilmesi, (Yüksek lisans tezi), Erzurum: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Gahr, F., Hermanutz, F., Oppermann, W. (1994). Ozonation, An İmportant Technique To Comply With New German Laws For Textile Wastewater Treatment, *Wat. Res.*, 30, 255-263.

Gönülay, S. G. (2007). Tekstil Endüstrisi Atık Suyunun Fotokatalitik Arıtımında Reaktör Performansının Araştırılması,(Yüksek Lisans Tezi), Kocaeli: Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gregory, P. (1990). Classification of Dyes by Chemical Structure. In Springer eBooks (pp. 17–47). https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7715-3_2

Hajjaligol S., & Masoum S. (2019). Optimization Of Biosorption Potential Of Nano Biomass Derived From Walnut Shell For The Removal Of Malachite Green From Liquids Solution: Experimental design approaches, *Journal of Molecular Liquids*, (p 286).

Hettige, A.I., & Mowjood, M.I.M. (2015). Reduction Of Colour İn Treated Wastewater From Textile Industry Using Sawdusts As Bio-Sorbents. *Tropical Agricultural Research*, 26(4), 666-676.

Hu, Z., Chen, H., Ji, F., Yuan, S. (2010). Removal of Congo Red From Aqueous Solution by Cattail Root. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 292-297.

Husien, S., El-Taweel, R. M., Salim, A. I., Fahim, I. S., Said, L. A., (2022). Review of Activated Carbon Adsorbent Material for Textile Dyes Removal: Preparation, and modelling. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100325. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100325>

Irish, D. (1984). Monochromators. In Springer eBooks (pp. 48–65). https://doi.org/10.1007/978-94-009-5550-9_4

Jawad, A. H., Kadhum, A. M., Ngoh, Y. (2018). Applicability Of Dragon Fruit (*Hylocereus Polyrhizus*) Peels As Low-Cost Biosorbent For Adsorption Of Methylene Blue From Aqueous Solution: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *Desalination And Water Treatment*, 109, 231–240. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21976>

Kabay, N. (2002). Yeni O-O'-Dihidroksi Azo Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması, (Yüksek Lisans Tezi), Denizli: Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Kara, İ. (2012). Modifiye S.albus kullanılarak sulu çözeltilerden reaktif kırmızı 45 (RK45) boyarmaddesinin giderimi, (Doktora Tezi), Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kaykioğlu, G., & Debik, E. (2006). Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes: *Journal Of Engineering And Natural Sciences*, Sigma 2006/4 .

Khan, A. A., Naqvi, S. R., Ali, I., Farooq, W., Anjum, M. W., AlMohamadi, H., Lam, S. S., Verma, M., Ng, H. S., (2023). A Natural Solution for the Removal of Congo Red Dye from Textile Wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 105312. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105312>

Kuo, W. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26(7), 881–886. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90192-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90192-7)

Lian, L., & Guo, L. (2009). Adsorption Of Congo Red From Aqueous Solutions Onto Ca-Bentonite. *Journal Of Hazardous Materials*, 161(1), 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.063>

Manzoor, Q., Nadeem, R., Iqbal, M., Saeed, R., Ansari, T. M. (2013). Organic Acids Pretreatment Effect On Rosa Bourbonia Phyto-Biomass For Removal Of Pb(II) And Cu(II) From Aqueous Media. *Bioresource Technology*, 132, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.156>

Meziti, C. (2012). Removal of a Basic Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption on Regenerated Clay. *Procedia Engineering*, 33, 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1208>

Munonde, T. S., Nqombolo, A., Hobongwana, S., Mpupa, A., Nomngongo, P. N. (2023). Removal of Methylene Blue using MnO₂@rGO Nanocomposite from Textile Wastewater: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *Heliyon*, 9(4), e15502. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15502>

Mutlu, A. (2021). Nano-Manyetit/Pinus Polen Biyokompoziti İle Victoria Saf Mavi Bo Boyar Maddesinin Biyosorpsiyonu, (Yüksel Lisans tezi), Çorum: Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Onyango, M. S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E. C., Matsuda, H. (2004). Adsorption Equilibrium Modeling And Solution Chemistry Dependence Of Fluoride Removal From Water By Trivalent-Cation-Exchanged Zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(2), 341–350. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.038>

Üner, O. (2017). Kirleticilerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması İçin Aktif Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu, (Doktora tezi), Edirne: Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Özcan, Ö. (2012). Tekstil Atık Sularındaki Boyar Maddelerin Modifiye Killer İle Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderilmesi, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q. (2009). Critical Review İn Adsorption Kinetic Models. *Journal Of Zhejiang University. Science A*, 10(5), 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.a0820524>

Mirzadeh, S., Solisio, C., Converti, A. (2024). Efficient Removal of Tetracycline, Ciprofloxacin, and Amoxicillin by Novel Magnetic Chitosan/Microalgae Biocomposites. *Separation and Purification Technology*, 329, 125115. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125115>

Sekhar, C. P., Kalidhasan, S., Rajesh, V., Rajesh, N. (2009). Bio-Polymer Adsorbent For The Removal Of Malachite Green From Aqueous Solution. *Chemosphere*, 77(6), 842–847. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.068>

Skoog, D. (1998). Introduction To Spectrometric Methods. Principles Of Instrumental Analysis. (115-298) Orlando, USA: Saunders Collage Publishing.

Demirçivi, P. (2008). Atık Sulardan Kesikli Ve Sürekli Sistemlerle Bor Giderimi, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Sülkü, A. (2012). Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi,(Yüksek Lisans Tezi), İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tay, W. Y., Ng, L. Y., Ng, C. (2021). Removal of Methyl Red using Adsorbent Produced from Empty Fruit Bunches by Taguchi Approach. IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 945(1), 012014. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/945/1/012014>

Türkyılmaz, A. (2018). Sulu Çözeltilerden Nano Kil (Halosit) Yüzeyine Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Ve Kinetiği. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 20(2), 413-424. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.46868>

Ngah, W. W., Hanafiah, M. (2008). Adsorption of Humic Acid from Aqueous Solutions on Crosslinked Chitosan-Epichlorohydrin Beads: Kinetics and isotherm studies. Colloids and Surfaces B Biointerfaces, 65(1), 18-24. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.02.007>

Weber, J.R. (1972). Physicochemical Processes for water Quality Control,(640p), USA: A wiley interscience publication.

Yakut, M. (2022). Yeşil Sentez İle Elde Edilen Nanopartiküllerin İlaç Kalıntısı Gideriminde Kullanımı, (Doktora Tezi), Aksaray: Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yürekli, Y. (2019). Nano-Taneciklerin Ağır Metal Ve Boyar Maddelere Karşı Adsorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi,34(4), Ankara :Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi.

Zahoor, M. (2011). Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon ve Adsorpsiyon-Membran Hibrid Sistemleri ile Sulardan Uzaklaştırılması, (Doktora Tezi), İstanbul: İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y. (2019). Recent Advances for Dyes Removal Using Novel Adsorbents: A review. Environmental Pollution, 252, 352-365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>

