

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUDAKİ ORGANİK BOYAR MADDELERİN POLİMERİK REÇİNELER ÜZERİNE
KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMDEN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

DİLA KAYA

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. NEVİM SAN**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUDAKİ ORGANİK BOYAR MADDELERİN POLİMERİK REÇİNELER ÜZERİNE
KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMDEN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Dila KAYA tarafından hazırlanan tez çalışması 26.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zekiye ÇINAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2014-01-02-DOP05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Uzun doktora tezi yolculuğum sırasında bana destek veren ve farklı yollarla tezime katkıda bulunmuş herkese teşekkürlerimi iletme fırsatını değerlendirmek isterim.

Öncelikle tez çalışmamın her aşamasında çok büyük yardım ve desteğini gördüğüm, sadece bilgisi ve önerileriyle değil deneysel katkılarıyla da bu çalışmayı şekillendiren, bana her konuda daima moral veren, öğrencisi olmaktan büyük mutluluk duyduğum ve müteşekkir olduğum danışmanım Doç. Dr. Nevim SAN'a,

Hayatımın ve tez çalışmamın her aşamasında bana benden fazla inanan, umutsuzluğa kapıldığım zamanlarda bana güven veren, arkamda olduğunu her zaman hissettirerek ilgi ve desteği ile yanımda olan eşim Alper KAYA'ya,

Hem iyi bir iş arkadaşı, hem de iyi bir dost olarak gerek tez çalışmalarımda gerek özel hayatımda yardımını ve güler yüzünü eksik etmeyen, Çağdaş BÜYÜKPINAR'a,

Daima benimle gururlanan ve her kararımda bana destek vererek inanan çok sevdiğim anne ve babama,

Tez çalışmam sırasında 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında sağladığı destekten ötürü TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı birimine,

En içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2016

Dila KAYA

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xvi
ABSTRACT.....	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2	
ADSORPSİYON	6
2.1 Adsorpsiyon Türleri.....	7
2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	7
2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	8
2.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	8
2.2.1 Adsorban Özellikleri.....	9
2.2.2 Adsorbat Özellikleri	10
2.2.3 Ortam Özellikleri.....	10
2.2.4 Adsorban-Adsorbat Etkileşimleri.....	11
2.3 Adsorpsiyon Hesaplamaları	11
2.4 Adsorpsiyon İzotermi.....	12
2.4.1 Langmuir İzotermi	14
2.4.2 Freundlich İzotermi.....	14
2.4.3 BET (Brunauer, Emmett, Teller) İzotermi	15

2.4.4	Dubinin - Radushkevich İzotermi.....	16
2.4.5	Temkin İzotermi.....	16
2.4.6	Flory - Huggins İzotermi.....	17
2.4.7	Redlich-Peterson İzotermi	18
2.4.8	Sips İzotermi	18
2.4.9	Toth İzotermi	18
2.5	Adsorpsiyon Kinetiği	19
2.5.1	Yalancı Birinci Mertebe Modeli	19
2.5.2	Yalancı İkinci Mertebe Modeli.....	19
2.5.3	Parçacık İçi Dağılım Modeli.....	20
2.5.4	Elovich Modeli	21
2.6	Adsorpsiyonda Termodinamik Parametreler	21
2.7	Adsorbanlar.....	22
2.7.1	Doğal Adsorbanlar	22
2.7.2	Sentetik Adsorbanlar	22
2.7.2.1	Amberlite Reçineler	23
BÖLÜM 3		
BOYAR MADDELER.....		26
3.1	Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	27
3.1.1	Asidik Boyar Maddeler	29
3.1.2	Bazik Boyar Maddeler.....	30
3.1.3	Direkt Boyar Maddeler	30
3.1.4	Dispers Boyar Maddeler	30
3.1.5	Reaktif Boyar Maddeler.....	30
3.1.6	Vat Boyaları.....	31
3.1.7	Kükürt Boyar Maddeleri	31
3.2	Seçilen Boyar Maddeler	31
3.3	Boyar Maddelerin Sulardan Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler ...	33
3.4	Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler.....	35
3.4.1	Çözelti pH'ı Etkisi	35
3.4.2	Sıcaklık Etkisi	36
3.4.3	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisi.....	36
3.4.4	Adsorban Miktarı Etkisi	37
BÖLÜM 4		
SEÇİLEN BOYAR MADDELER İLE GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ADSORPSİYON UYGULAMALARI .		38
4.1	Brilliant Yeşili ile Gerçekleştirilmiş Çalışmalar	38
4.2	Anilin Mavisi ile Gerçekleştirilmiş Çalışmalar	41
4.3	Malakit Yeşili ile Gerçekleştirilmiş Çalışmalar.....	42
4.4	Kongo Kırmızısı ile Gerçekleştirilmiş Çalışmalar	45
4.5	Brilliant Krezil Mavisi ile Gerçekleştirilmiş Çalışmalar	46
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMA		49

5.1	Kullanılan Malzeme ve Materyaller	50
5.1.1	Cihazlar	51
5.1.2	Kirletici Maddeler	52
5.1.3	Adsorban Reçineler	54
5.1.3.1	Adsorban Reçinelerin Karakterizasyonu	55
5.2	Metodlar	58
5.2.1	Kesikli Sistemde Gerçekleştirilen Denemeler	59
5.2.2	Sürekli Sistemde Gerçekleştirilen Denemeler	60
BÖLÜM 6		
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....		62
6.1	XAD-4 ile Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	62
6.1.1	Temas Süresi Etkisi	63
6.1.2	Adsorban Miktarı Etkisi	64
6.1.3	Kirletici Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi	66
6.1.4	Sıcaklık Etkisi	68
6.1.5	pH Etkisi	71
6.1.6	Adsorpsiyon İzotermi	72
6.1.7	Adsorpsiyon Kinetiği	77
6.2	XAD-7 ile Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	83
6.2.1	Temas Süresi Etkisi	83
6.2.2	Adsorban Miktarı Etkisi	84
6.2.3	Kirletici Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi	85
6.2.4	Sıcaklık Etkisi	89
6.2.6	Adsorpsiyon İzotermi	94
6.2.7	Adsorpsiyon Kinetiği	100
6.3	XAD-16 ile Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	107
6.3.1	Temas Süresi Etkisi	107
6.3.2	Adsorban Miktarı Etkisi	108
6.3.3	Kirletici Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi	110
6.3.4	Sıcaklık Etkisi	112
6.3.5	pH Etkisi	115
6.3.6	Adsorpsiyon İzotermi	117
6.3.7	Adsorpsiyon Kinetiği	122
6.4	Sürekli Sistem (Kolon) Çalışmaları	127
6.4.1	BY Kolon Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları.....	128
6.4.2	AM Kolon Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları	129
6.4.3	MY Kolon Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları.....	130
6.4.4	KK Kolon Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları.....	132
6.4.5	BKM Kolon Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları	133
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER		134
KAYNAKLAR		144

SİMGE LİSTESİ

C_0	Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg.L^{-1})
C_t	Adsorpsiyon işlemi sonucu kalan adsorbat konsantrasyonu (mg.L^{-1})
m	Adsorban kütlesi (g)
V	Adsorbat hacmi (L)
q_e	Dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})
q_m	Maksimum adsorpsiyon miktarı (mg.g^{-1})
C_e	Denge adsorbat konsantrasyonu (mg.L^{-1})
K_L	Langmuir sabiti (L.mg^{-1})
K_f	Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich parametresi (mg.g^{-1})
n	Freundlich sabiti
u	Adsorplanan gaz hacmi (L)
u_m	Tek tabaka adsorplanmış gaz hacmi (L)
c	BET sabiti
k_{ads}	Çözeltiden katı yüzeyine geçen adsorbatın molü başına adsorpsiyon serbest enerjisi
ϵ	Polanyi potansiyeli
R	Gaz sabiti ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
T	Sıcaklık (K)
b	Adsorpsiyon enerjisi değişimi (J.mol^{-1})
K_T	Denge bağlanma sabiti (L.mg^{-1})
B_1	Adsorpsiyon ısı sabiti
K_{FH}	FH izotermi denge sabiti
n_{FH}	FH izotermi sabiti
θ	Örtülü yüzey kesri
K_R	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L.mg^{-1})
a_R	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L.mg^{-1})
K_S	Sips model sabiti (L.g^{-1})
a_t	Adsorpsiyon potansiyel sabiti (mg.L^{-1})
t	Adsorbanın heterojenliğini karakterize eden sabit
q_t	t anında adsorplanmış adsorbat miktarı (mg.g^{-1})
k_1	Yalancı birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$)
k_p	Parçacık içi dağılım hız sabiti ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-0.5}$)

α	Başlangıç adsorpsiyon hızını ifade eden Elovich sabiti ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$)
β	Yüzey kaplanmasının büyüklüğünü gösteren Elovich sabiti (mg.g^{-1})
pH_{pzc}	Sıfır yük noktası pH'ı



KISALTMA LİSTESİ

AM	Anilin Mavisi
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
BKM	Brilliant Krezil Mavisi
BY	Brilliant Yeşili
FH	Flory-Huggins
KK	Kongo Kırmızısı
MY	Malakit Yeşili
PA-E	Poliakrilik Ester
PS-DVB	Polistiren-divinil Benzen
UV-Vis	UV Visible

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Adsorpsiyon işlemi 7
Şekil 2. 2	Adsorpsiyon izoterm sınıfları [57] 13
Şekil 3. 1	Boyar maddelerin sınıflandırılması [92] 29
Şekil 4. 1	BY boyar maddesi..... 39
Şekil 4. 2	Metil mavisi boyar maddesi 41
Şekil 4. 3	Su mavisi boyar maddesi 41
Şekil 4. 4	MY boyar maddesi 43
Şekil 4. 5	KK boyar maddesi 45
Şekil 4. 6	BKM boyar maddesi 47
Şekil 5. 1	Denemelerde kullanılan sabit sıcaklıklı, çalkalamalı su banyosu..... 51
Şekil 5. 2	Denemelerde kullanılan boyar maddeler 52
Şekil 5. 3	XAD-4 FTIR spektrumu 56
Şekil 5. 4	XAD-7 FTIR spektrumu 57
Şekil 5. 5	XAD-16 FTIR spektrumu 58
Şekil 5. 6	Kesikli adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi 60
Şekil 5. 7	Sürekli adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi..... 61
Şekil 6. 1	XAD-4 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonunda temas süresi etkisi 63
Şekil 6. 2	BY başlangıç konsantrasyonunun XAD-4 üzerine adsorpsiyona etkisi 66
Şekil 6. 3	AM başlangıç konsantrasyonunun XAD-4 üzerine adsorpsiyona etkisi..... 67
Şekil 6. 4	MY başlangıç konsantrasyonunun XAD-4 üzerine adsorpsiyona etkisi 67
Şekil 6. 5	BKM başlangıç konsantrasyonunun XAD-4 üzerine adsorpsiyona etkisi..... 68
Şekil 6. 6	XAD-4 üzerine BY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi..... 69
Şekil 6. 7	XAD-4 üzerine AM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi 69
Şekil 6. 8	XAD-4 üzerine MY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi 70
Şekil 6. 9	XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi 70
Şekil 6. 10	XAD-4 üzerine boyar madde adsorpsiyonunda pH etkisi 72
Şekil 6. 11	XAD-4 üzerine BY adsorpsiyonu Langmuir izotermi 73
Şekil 6. 12	XAD-4 üzerine BY adsorpsiyonu Freundlich izotermi 73
Şekil 6. 13	XAD-4 üzerine AM adsorpsiyonu Langmuir izotermi..... 74
Şekil 6. 14	XAD-4 üzerine AM adsorpsiyonu Freundlich izotermi..... 74
Şekil 6. 15	XAD-4 üzerine MY adsorpsiyonu Langmuir izotermi 75
Şekil 6. 16	XAD-4 üzerine MY adsorpsiyonu Freundlich izotermi 75
Şekil 6. 17	XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonu Langmuir izotermi..... 76

Şekil 6. 18	XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonu Freundlich izoterminin	76
Şekil 6. 19	XAD-4 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiğinin	78
Şekil 6. 20	XAD-4 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiğinin	78
Şekil 6. 21	XAD-4 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiğinin	79
Şekil 6. 22	XAD-4 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiğinin	79
Şekil 6. 23	XAD-4 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiğinin	80
Şekil 6. 24	XAD-4 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiğinin	80
Şekil 6. 25	XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiğinin	81
Şekil 6. 26	XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiğinin	81
Şekil 6. 27	XAD-7 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonunda temas süresi etkisi	83
Şekil 6. 28	BY başlangıç konsantrasyonunun XAD-7 üzerine adsorpsiyona etkisi	86
Şekil 6. 29	AM başlangıç konsantrasyonunun XAD-7 üzerine adsorpsiyona etkisi	87
Şekil 6. 30	MY başlangıç konsantrasyonunun XAD-7 üzerine adsorpsiyona etkisi	87
Şekil 6. 31	KK başlangıç konsantrasyonunun XAD-7 üzerine adsorpsiyona etkisi	88
Şekil 6. 32	BKM başlangıç konsantrasyonunun XAD-7 üzerine adsorpsiyona etkisi	88
Şekil 6. 33	XAD-7 üzerine BY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi	90
Şekil 6. 34	XAD-7 üzerine AM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi	90
Şekil 6. 35	XAD-7 üzerine MY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi	91
Şekil 6. 36	XAD-7 üzerine KK adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi	91
Şekil 6. 37	XAD-7 üzerine BKM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi	92
Şekil 6. 38	XAD-7 üzerine boyar madde adsorpsiyonunda pH etkisi	93
Şekil 6. 39	XAD-7 üzerine BY adsorpsiyonu Langmuir izoterminin	95
Şekil 6. 40	XAD-7 üzerine BY adsorpsiyonu Freundlich izoterminin	95
Şekil 6. 41	XAD-7 üzerine AM adsorpsiyonu Langmuir izoterminin	96
Şekil 6. 42	XAD-7 üzerine AM adsorpsiyonu Freundlich izoterminin	96
Şekil 6. 43	XAD-7 üzerine MY adsorpsiyonu Langmuir izoterminin	97
Şekil 6. 44	XAD-7 üzerine MY adsorpsiyonu Freundlich izoterminin	97
Şekil 6. 45	XAD-7 üzerine KK adsorpsiyonu Langmuir izoterminin	98
Şekil 6. 46	XAD-7 üzerine KK adsorpsiyonu Freundlich izoterminin	98
Şekil 6. 47	XAD-7 üzerine BKM adsorpsiyonu Langmuir izoterminin	99
Şekil 6. 48	XAD-7 üzerine BKM adsorpsiyonu Freundlich izoterminin	99
Şekil 6. 49	XAD-7 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiğinin	101
Şekil 6. 50	XAD-7 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiğinin	101
Şekil 6. 51	XAD-7 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiğinin	102
Şekil 6. 52	XAD-7 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiğinin	102
Şekil 6. 53	XAD-7 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiğinin	103
Şekil 6. 54	XAD-7 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiğinin	103
Şekil 6. 55	XAD-7 üzerine KK adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiğinin	104
Şekil 6. 56	XAD-7 üzerine KK adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiğinin	104
Şekil 6. 57	XAD-7 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiğinin	105
Şekil 6. 58	XAD-7 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiğinin	105
Şekil 6. 59	XAD-16 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonunda temas süresi etkisi	108
Şekil 6. 60	BY başlangıç konsantrasyonunun XAD-16 üzerine adsorpsiyona etkisi	110
Şekil 6. 61	AM başlangıç konsantrasyonunun XAD-16 üzerine adsorpsiyona etkisi	111
Şekil 6. 62	MY başlangıç konsantrasyonunun XAD-16 üzerine adsorpsiyona etkisi	111
Şekil 6. 63	BKM başlangıç konsantrasyonunun XAD-16 üzerine adsorpsiyona etkisi	112

Şekil 6. 64	XAD-16 üzerine BY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi.....	113
Şekil 6. 65	XAD-16 üzerine AM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi	113
Şekil 6. 66	XAD-16 üzerine MY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi	114
Şekil 6. 67	XAD-16 üzerine BKM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi	114
Şekil 6. 68	XAD-16 üzerine boyar madde adsorpsiyonunda pH etkisi	116
Şekil 6. 69	XAD-16 üzerine BY adsorpsiyonu Langmuir izotermi	117
Şekil 6. 70	XAD-16 üzerine BY adsorpsiyonu Freundlich izotermi	118
Şekil 6. 71	XAD-16 üzerine AM adsorpsiyonu Langmuir izotermi.....	118
Şekil 6. 72	XAD-16 üzerine AM adsorpsiyonu Freundlich izotermi.....	119
Şekil 6. 73	XAD-16 üzerine MY adsorpsiyonu Langmuir izotermi	119
Şekil 6. 74	XAD-16 üzerine MY adsorpsiyonu Freundlich izotermi	120
Şekil 6. 75	XAD-16 üzerine BKM adsorpsiyonu Langmuir izotermi.....	120
Şekil 6. 76	XAD-16 üzerine BKM adsorpsiyonu Freundlich izotermi.....	121
Şekil 6. 77	XAD-16 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği.....	122
Şekil 6. 78	XAD-16 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği.....	123
Şekil 6. 79	XAD-16 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği	123
Şekil 6. 80	XAD-16 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği.....	124
Şekil 6. 81	XAD-16 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği.....	124
Şekil 6. 82	XAD-16 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği	125
Şekil 6. 83	XAD-16 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği	125
Şekil 6. 84	XAD-16 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği.....	126
Şekil 6. 86	AM'nin sürekli sistemde gerçekleştirilen 1. adsorpsiyon-desorpsiyonu ...	130
Şekil 6. 87	MY'nin sürekli sistemde gerçekleştirilen 1. adsorpsiyon-desorpsiyonu....	131
Şekil 6. 88	KK'nın sürekli sistemde gerçekleştirilen 1. adsorpsiyon-desorpsiyonu.....	132
Şekil 6. 89	BKM'nin sürekli sistemde gerçekleştirilen 1. adsorpsiyon-desorpsiyonu .	133

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Bazı XAD reçinelerinin özellikleri ve uygulama alanları 25
Çizelge 3. 1	Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması 28
Çizelge 3. 2	Çalışmada seçilen boyar maddelerin sınıflandırılması 31
Çizelge 3. 3	Boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler... 34
Çizelge 4. 1	BY ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları 40
Çizelge 4. 2	AM ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları 42
Çizelge 4. 3	MY ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları 44
Çizelge 4. 4	KK ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları 46
Çizelge 4. 5	BKM ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları 48
Çizelge 5. 1	Seçilen kirletici boyar maddelerin bazı fizikokimyasal özellikleri 54
Çizelge 5. 2	Seçilen adsorban maddelerin bazı özellikleri 55
Çizelge 5. 3	Seçilen adsorbanların yüzey özellikleri 56
Çizelge 6. 1	Farklı miktar XAD-4 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyon yüzdeleri .. 65
Çizelge 6. 2	Boyar maddelerin XAD-4 üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler 71
Çizelge 6. 3	Boyar maddelerin XAD-4 üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri 77
Çizelge 6. 4	Boyar maddelerin XAD-4 üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler 82
Çizelge 6. 5	Farklı miktar XAD-7 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyon yüzdeleri .. 85
Çizelge 6. 6	Boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler 92
Çizelge 6. 7	Boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri 100
Çizelge 6. 8	Boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler 106
Çizelge 6. 9	Farklı miktar XAD-16 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyon yüzdeleri 109
Çizelge 6. 10	Boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler 115
Çizelge 6. 11	Boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri 121

Çizelge 6. 12	Boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler	127
Çizelge 7. 1	Adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşma süreleri.....	135
Çizelge 7. 2	Boyar madde çözelti pH değerleri.....	136
Çizelge 7. 3	Langmuir izoterm parametreleri.....	137
Çizelge 7. 4	Freundlich izoterm parametreleri	137
Çizelge 7. 5	Kinetik model parametreleri	138
Çizelge 7. 6	Termodinamik parametreler	141
Çizelge 7. 7	Sürekli ve kesikli sistem adsorpsiyon kapasiteleri	142



SUDAKİ ORGANİK BOYAR MADDELERİN POLİMERİK REÇİNELER ÜZERİNE KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMDEN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Dila KAYA

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nevim SAN

Endüstriyel işlemler sonucu sulara bırakılan kirletici boyar maddeler insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu kirleticiler farklı sanayiilerde kullanılan çeşitli yapılardaki doğal ya da sentetik boyar maddelerdir. Söz konusu kirleticiler atıksuların zehirli hale gelmesine neden olmalarının yanında suların geri kazanımı ve kullanımını da engellerler. Özellikle “yeşil kimya” uygulamalarının önem kazandığı günümüzde bu maddelerin su ortamından temizlenmesi için pek çok çalışma gerçekleştirilmektedir. Adsorpsiyon işlemi de etkin olarak kullanılmakta olan yöntemlerden biridir. Boyar maddelerin tutulması konusundaki etkinliği sebebiyle bu işlem uzun süredir araştırma konusu olmaktadır.

Adsorban olarak doğal veya sentetik malzemeler seçilebilmektedir. Sentetik reçineler polimerik esaslı, zehirsiz, kimyasal olarak inert, modifiye edilebilen, bozunmadan oda koşullarında saklanabilen ve rejenere olabilen malzemelerdir. Bu özellikleri polimerik sentetik reçinelerin kullanımını arttırmıştır.

Bu çalışmada, endüstride kullanılan Brilliant Yeşili (Brilliant Green), Anilin Mavisi (Aniline Blue), Malakit Yeşili (Malachite Green), Kongo Kırmızısı (Congo Red) ve Brilliant Krezil Mavisi (Brilliant Cresyl Blue) boyar maddelerinin ticari Amberlite XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 üzerine sulu ortamdan adsorpsiyonu kesikli ve sürekli sistemde incelenmiştir. Adsorbanın kapasitesini belirleyebilmek için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş ve izotermilere ait katsayılar hesaplanarak hangi mekanizmaya uygunluk sağladığı belirlenmiştir. Bunun yanında uygun deney koşullarının bulunması amaçlanmış ve bu

amaçla kirletici başlangıç konsantrasyonu, reçine miktarı, temas süresi, sıcaklık ve pH değerleri deneysel olarak değiştirilerek en etkin olanı bulunmuştur. Seçilen boyar maddelerden Anilin Mavisinin her üç reçine üzerine de oldukça hızlı biçimde tutunduğu görülmüştür. Tüm boyar maddeler için en uygun ve etkili reçinenin XAD-7 olduğu söylenebilmektedir. Yapılan denemeler sonucu en uygun reçine miktarı olarak 0,2 g /25 mL ve başlangıç konsantrasyonu da 20 mg.L⁻¹ seçilmiştir. İncelenen pH aralığında en etkin adsorpsiyonun boyar madde çözeltilerinin doğal pH değerlerinde gerçekleştiği görülmüş ve denemelere bu şekilde devam edilmiştir. Sıcaklık artışının adsorpsiyona olumlu katkı yaptığı belirlenmiştir.

Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik mekanizmaları incelenmiş ve içlerinden uygun olanı belirlenmiştir. Buna göre neredeyse tüm boyar maddelerin tüm reçineler üzerine olan adsorpsiyon işlemlerinin yalancı ikinci mertebe kinetiğini izlediği bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda yapılan denemelerden yararlanılarak reaksiyonlara ait termodinamik veriler hesaplanmıştır. Tüm boyar maddeler ve reçineler için ΔG^0 değerleri negatif, ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri ise pozitif bulunmuştur. Bu da tüm boyar maddeler ve reçineler için adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen endotermik bir işlem olduğunu ifade etmektedir. Tezde ayrıca sürekli sistem kullanarak reçinelerin rejenerasyonu incelenmiş ve endüstriyel uygulamalar açısından önemi olan yeniden kullanılabilirlikleri deneysel olarak belirlenmiştir. Sürekli sistemde XAD-7 reçinesi üzerine tutunmuş olan boyar maddelerin uygun çözeltilerle desorpsiyonu sağlanmıştır. Art arda gerçekleştirilen beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü boyunca adsorpsiyon etkinliğinin en fazla %5 azaldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, boyar madde, sentetik reçineler

**THE INVESTIGATION OF ADSORPTION OF ORGANIC DYES IN WATER
ONTO POLYMERIC RESINS USING BATCH AND CONTINUOUS SYSTEMS**

Dila KAYA

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Nevim SAN

Pollutants that are emitted as the end products of industrial processes into the water streams threaten human health. Some of these pollutants are natural or synthetic dyes and pigments used in various industries. These dyes not only make the wastewaters toxic but also prevent the recycle and reuse of water. In recent years as “green chemistry” applications gained importance, many methods to rid the waters from these harmful substances have been designed and used. Adsorption is one of the widely used methods. Because of the success in efficiency on separation of dyes this method has been researched for a long time.

Natural or synthetic materials can be used as adsorbents. Synthetic resins are polymer based, nontoxic, chemically inert, modifiable, regenerable materials that can be stored at room conditions without degrading for many years. These properties have increased the use of polymeric synthetic resins as adsorbents.

In this study, the adsorption of Brilliant Green, Aniline Blue, Malachite Green, Congo Red and Brilliant Cresyl Blue dyes on Amberlite XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 have been investigated using batch and continuous systems. Langmuir and Freundlich adsorption isotherms have been plotted and the constants of the isotherms have been obtained to determine the mechanism that best fits the adsorption process. Also it was aimed to determine the optimum operational parameters and therefore parameters such as

initial dye concentration, amount of resin, contact time, temperature and pH were varied experimentally. It was observed that Aniline Blue was the fastest dye to be adsorbed on all three resins. It was also concluded that XAD-7 was the most efficient resin for the adsorption of the chosen dyes. As a result of the conducted experiments the optimum amount of resin was chosen to be 0,2 g/ 25 mL and initial dye concentration was 20 mg.L⁻¹. Since the best adsorption percentages were obtained at natural pH of dye solutions, further experiments were continued at these pH levels. It was also found that temperature had a promoting effect on adsorption.

Pseudo first and pseudo second order kinetics mechanisms were investigated and the most suitable one was determined. It was observed that the adsorption of almost all dyes on every resin follows pseudo second order kinetics. By using the data obtained from the experiments conducted at different temperatures, the thermodynamical parameters for the adsorption process were calculated. Results had shown that all the calculated ΔG° values were negative for all dyes and resins where ΔH° and ΔS° were found to be positive. This finding indicated that the adsorption of the dyes onto the resins were spontaneous and endothermic in nature. Regeneration of the resins has also been investigated using a continuous system to experimentally determine the reusability which is of importance for industrial applications. Desorption of the dyes from the XAD-7 resin in the continuous system was carried out with the appropriate solutions. Five consecutive adsorption-desorption cycles were performed and the adsorption capacity loss was only 5%.

Keywords: Adsorption, adsorption isotherms, adsorption kinetics, dyes, synthetic resins

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde çözüm bulunması gereken en büyük problemin çevre kirliliği olduğu konusu neredeyse tüm bilim insanlarının ortak kanısıdır. Toplum, bilim, endüstri ve teknolojinin ilerlemesinin belki de tek kötü sonucu olan kirliliği ortadan kaldırmak için farklı alanlarda birçok çalışma yapılmaktadır. Kimya alanında “yeşil” uygulamalara olan artan talep ve araştırma bolluğu da bu problemin önemini vurgulamaktadır. Ülkemizde de dünyada olduğu gibi güncel bir problem olan temiz su kaynaklarının azalması; atıksuların arıtılması ve yeniden kullanıma hazırlanması konusunda yapılan araştırmaları hızlandırmış ve çeşitlendirmiştir.

Sulara bırakılan kirleticiler oldukça farklı yapılara sahip maddelerdir. Bu kirletici grupların zehirli olmaları, suyun tekrar kullanımını engellemeleri, canlılara ve ekolojik dengeye zararlı olmaları gibi sebeplerle atıksulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla iki seçenekten biri tercih edilebilir: kirleticinin parçalanması ya da ortamdan ayrılması. Özellikle organik kirleticilerin parçalanarak atıksuların temizlenmesinde biyolojik yöntemlerin [1], [2], [3] yanısıra; ozonlama [4], [5], Fenton Reaksiyonu [6], elektrokataliz [7], fotokataliz [8] gibi kimyasal teknikler ya da farklı tekniklerin birarada uygulandığı hibrid yöntemler [9], [10] kullanılabilmektedir.

Ayırma işlemi, sıklıkla gerçekleştirilmesi gerekmesine rağmen oldukça güç bir işlemdir ve uygun malzeme ile tekniğin belirlenmesi gerekmektedir. Çünkü ayırma, karıştırmanın aksine, termodinamiğin ikinci kanununa göre kendiliğinden gerçekleşme

ilkesine terstir. Bunun bir sonucu olarak da özellikle endüstriyel ölçüde bakıldığında pahalı bir işlemdir.

Boyar maddeler çeşitli endüstrilerdeki yaygın kullanımları sonucu atıksulara bırakılan kirletici madde sınıflarından biridir. Günümüzde sayıları 100000'i aşan boyar maddelerin yılda 7.10^5 ton kadar üretildiği bilinmektedir [11]. Farklı endüstrilerin atığı olarak sulara bırakılan boyar maddelerin miktarı tam olarak bilinmese de sadece tekstil sanayiinde yıllık 100 ton kadar boyar madde atığının olduğu bilinmektedir [12]. Sentetik boyar maddelerin çeşitliliğindeki bu fazlalık sulu sistemler üzerine de farklı etkiler göstermelerine sebep olmaktadır. Özellikle aromatik gruplar içeren sentetik boyar maddeler kanserojen özellik taşımaktadır [13]. Sentetik yapılı bu kompleks yapılar oldukça karardır ve biyodegradasyonları da çoğunlukla zordur [14]. Çoğunlukla krom bazlı olan kompleks boyalar da kanserojendir [15], [16]. Azo boyar maddeler içerdikleri amin grupları [17], antrakinin bazlı boyalar degradasyona karşı kararlı olmaları [17], reaktif boyalar ise kimyasal kararlılıkları ve arıtma yöntemlerine olan dayanıklılıkları sebebiyle [18] istenmeyen etkiler göstermektedir. Boyar maddeler suların ışık geçirgenliğini azaltarak sualtı yaşamının fotosentetik aktivitesini etkileyebildikleri gibi içerdikleri metal, aromatik vb. gruplar sebebiyle zehirli etki de gösterebilmektedirler [19], [20]. Bu zehirli etki sadece sualtı canlılarını değil, insanları da böbrek, karaciğer, üreme sistemi ve sinir sisteminde organ yetmezliğine yol açarak ciddi biçimde etkilemektedir [21].

Zehirli etkileri sebebiyle boyar maddelerin atıksulardan arıtılması için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Gupta ve Suhas [22], atıksulardaki boyaların arıtılması için kullanılan yöntemleri dört sınıfta toplamıştır: (i) fiziksel, (ii) kimyasal, (iii) biyolojik, (iv) akustik, radyasyon ve elektriksel teknikler.

Fiziksel ayırma yöntemlerinin başında gelen sedimentasyon, çoğu arıtma tesisinde ön arıtma işlemi olarak kullanılmaktadır [23] ve asılı parçacıkların yerçekimi etkisiyle çöktürülmesi anlamına gelmektedir [24]. Bu yüzden boyar maddelerin arıtımı için uygun değildir. Bir başka fiziksel yöntem olan filtrasyon teknolojileri mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz olarak gruplandırılmaktadır. Mikrofiltrasyon, yüksek gözenek genişliğinden dolayı boyar maddeler için uygun

değildir. Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon ise yüksek basınç gerektirdiği ve kullanılan membranların sıklıkla tıkanması sebebiyle ekonomik bir seçenek değildir [23]. Ters ozmoz ise yine basınç altında pek çok kirleticiyi geçirmeyen bir membrandan atıksuyun geçirilmesi ile gerçekleştirilir [25], [26].

Kimyasal ayırma yöntemleri, atıkların çöktürülmesine yönelik kimyasalların sulara eklenmesi ile gerçekleştirilir ve boyar maddelerin ayrılmasında oldukça etkilidir [27]. Genel olarak ekonomik olsa da yöntemin pH'a bağlı olması ve yüksek çözünürlüğe sahip boyalar için uygun olmaması olumsuz taraflarıdır [28], [29].

Diğer bazı ayırma yöntemleri, manyetik ayırma [30], elektrodializ [31], çözücü ile ekstraksiyon [32], iletken membran ile elektro- ayırma [33] ve adsorpsiyondur [34], [35], [36], [37]. Adsorpsiyon, ayrılmak istenen maddenin adsorban üzerinde tutunmasıyla gerçekleştirilir.

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan sıvı ya da gaz moleküllerinin, kendisiyle etkileşim halindeki katı bir fazın yüzeyinde yoğunlaşması işlemi olarak tanımlanabilir. Yüzeylerindeki aktif bölgelerde adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği adsorbanlar; adsorpsiyon kapasitelerine, yapılacak işlemin türüne, ortam özelliklerine, uygulanabilirliğine, modifiye edilebilirliğine, tekrar kullanılabilirliğine ve maliyetine göre farklı şekillerde tercih edilebilirler. En yaygın olarak tercih edilen adsorban pek çok doğal malzemenin yakılmasıyla elde edilebilen aktif karbondur [38], [39], [40]. Ancak aktif karbon eldesi yüksek sıcaklık ve süre gerektirdiğinden maliyet açısından uygun bulunmadığı için buna alternatif olarak zeolitler [13], biyosorbentler [41], [42], kompozit malzemeler [43] ve polimerik malzemeler [44], [45] adsorban olarak kullanılmaktadır. Çok düşük konsantrasyonlarda dahi yoğun renklere sebep olabilen boyar maddeler toksik özellikleri dışında suyun tekrar kullanımını zorlaştırmaları ve suya ışığın geçişini engellemeleri sebebiyle atıksulardan uzaklaştırılmalıdır. Bu amaçla adsorpsiyona dayalı olarak gerçekleştirilen pek çok çalışma vardır [35], [39], [46], [47], [48], [49].

Adsorpsiyonun gelecekteki uygulamaları etkinliği yüksek, yapılacak işlemin özelliklerine uygun, yeni adsorbanların geliştirilmesine bağlıdır [50]. Bu amaçla hem mevcut kullanılmakta olan adsorbanlar modifiye edilebilmekte hem de yeni polimer esaslı

adsorbanlar üretilebilmektedir [51], [52]. Buradaki başlıca amaç tekrar kullanılabilir ucuz adsorbanlar üretebilmek ve adsorbatın adsorban üzerine affinitesini değiştirerek adsorpsiyon etkinliğini arttırmaktır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, endüstride kullanılan ve atıksularda kirliliğe yol açan çeşitli boyar maddelerin üç farklı ticari reçine üzerine sulu ortamdan adsorpsiyonu kesikli ve sürekli sistemde incelenmiştir. Boyar madde olarak Brilliant Yeşili (BY), Anilin Mavisi (AM), Malakit Yeşili (MY), Kongo Kırmızısı (KK) ve Brilliant Krezil Mavisi (BKM) kullanılmıştır. Adsorban olarak seçilen sentetik reçineler ise Rohm ve Haas Şirketi tarafından üretilen Amberlite XAD-4, XAD-7 ve XAD-16'dır.

Tezde adsorbanların etkinliğini belirlemek ve seçilen boyar maddelerin adsorpsiyon mekanizmalarını aydınlatmak hedeflenmiştir. Bu amaçla Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş ve izotermilere ait katsayılar hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermi belirlenmesi kirletici olarak ortamda bulunan boyar maddeler ile adsorban arasındaki adsorpsiyon kapasitesi belirlemede kullanılır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenebilmesi için yalancı birinci mertebeli ve yalancı ikinci mertebeli modelleri uygulanarak elde edilen kinetik parametreler değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi ve kinetiğinin incelenmesinin yanında reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu da yapılmıştır. Optimizasyon amacıyla kirletici başlangıç konsantrasyonu, reçine miktarı, sıcaklık, temas süresi ve pH değerleri deneysel olarak değiştirilerek en etkin olanının bulunması amaçlanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda yapılan denemelerden yararlanılarak reaksiyonlara ait termodinamik veriler hesaplanmıştır.

Sürekli sistem (kolon) kullanılarak boyar maddelerin desorpsiyonu ve adsorbanın rejenerasyonu incelenmiştir. Adsorbanın adsorpsiyon işlemlerinde defalarca tekrar kullanılması anlamına gelen bu işlem sayesinde sistemin endüstriyel uygulamalarda kullanıma elverişli, ekonomik bir seçenek olup olmadığı incelenmiştir.

1.3 Hipotez

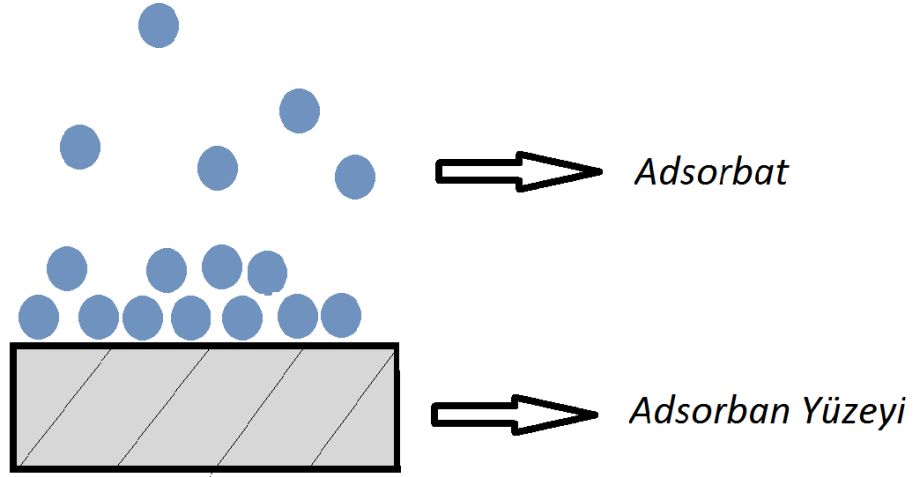
Adsorpsiyon, hem akademik hem de endüstriyel çevrelerce sıklıkla kullanılan bir ayırma yöntemidir. Bu amaçla doğal ya da sentetik olmak üzere çeşitli adsorban malzemeler kullanılmaktadır. Ticari olarak da elde edilebilen sentetik Amberlite XAD serisi reçinelerin seçilen Brilliant Yeşili (BY), Anilin Mavisi (AM), Malakit Yeşili (MY), Kongo Kırmızısı (KK) ve Brilliant Krezil Mavisi (BKM) boyar maddelerini adsorplamasına ilişkin reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması ve adsorbanların etkinliğinin belirlenmesi, gelecek çalışmalar açısından önem arz etmektedir. Seçili reçinelerin endüstriyel işlemlere uygulanabilirliğin artması ve daha ekonomik bir seçenek haline gelmesi için tekrar kullanım çalışmalarının yapılması da XAD reçinelerinin farklı işlemlerde kullanılabilmesine olanak sağlayacaktır.

BÖLÜM 2

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan sıvı ya da gaz iyon, atom ve/veya moleküllerinin, kendisiyle etkileşim halindeki katı bir fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve derişiminin artması işlemi olarak tanımlanabilir. Bu olay maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin farklılığından kaynaklanmaktadır. En basit tanımıyla adsorpsiyon işlemi yüzeyde tutunma olayı olarak tanımlanmaktadır. Yüzeyde derişimi artan maddeye adsorbat, adsorpsiyonun yüzeyinde gerçekleştiğı maddeye ise adsorban denir.

Çözelti belli bir miktar adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi denge konumuna erişinceye kadar azalır. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldıktan sonra çözeltideki adsorbat derişimi sabit kalır. Bu yönüyle işlem, denge reaksiyonlarına benzemektedir.



Şekil 2. 1 Adsorpsiyon işlemi

Sıvı çözeltilerdeki ya da gaz fazındaki kirleticilerin katı adsorban yüzeyi üzerinde tutularak giderilmesi şeklinde uygulanan adsorpsiyon işlemi, çevre kirliliğini azaltmada önemli bir yere sahiptir ve literatürde de sıklıkla kullanılmaktadır.

2.1 Adsorpsiyon Türleri

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon fiziksel (fizisorpsiyon) ve kimyasal (kemisorpsiyon) olmak üzere iki kısımda incelenir. Bazı durumlarda fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ikisi de gerçekleşebilir. Bu tür zamanlarda adlandırma yapılacaksa genel olarak sorpsiyon terimi kullanılır.

2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri katı yüzeyine zayıf moleküller arası Van der Waals kuvvetleri ile tutunur. Bu sebeple seçiciliği düşüktür ve çoğunlukla moleküle özgü değildir. Örneğin sıcaklık yeterince düşük olduğunda azot gazı tüm katı yüzeylere fiziksel olarak adsorplanabilmektedir. Bağlanmayı sağlayan kuvvetler zayıf olduğundan adsorbatın yüzeyden geri alınması yani desorpsiyon işlemi kolayca gerçekleşir ve işlem tersinirdir. Bu sebeple fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorban kolaylıkla rejenere edilebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon işlemi için reaksiyon ısısı genellikle $1 - 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ aralığındadır. Bu enerji miktarı düşük olduğundan düşük

sıcaklıklarda da fizisorpsiyon gerçekleşebilmektedir. Yüzey örtünmesi açısından bakıldığında fizisorpsiyon çoklu tabakada gerçekleşebilir ve oldukça hızlıdır.

2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzeyi arasında kimyasal bir tepkime gerçekleşir ve adsorbat katı adsorbanın yüzeyine kimyasal bağlar ile tutunursa bu olaya kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon denir. Kimyasal adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetlerinden çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağlar söz konusu olduğundan kimyasal olarak adsorplanmış moleküller yüzey üzerinde serbest harekete sahip değildir. Bu işlem sırasında adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde tekli bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorban yüzeyi tek tabaka halinde kaplandığında adsorbanın kapasitesi dolmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, adsorban ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir işlemdir. Bu nedenle kullanılan adsorbanın ya da adsorbatın geri kazanımı söz konusu değildir. Ancak adsorban - adsorbat arasındaki etkileşim sebebiyle kimyasal reaksiyonlardaki gibi bir seçicilik söz konusudur.

Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür ve adsorpsiyon hızı reaksiyona ait belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon enerjisine kıyasla daha yüksektir ve kemisorpsiyon için ΔH değeri 10 - 200 kcal.mol⁻¹ arasındadır. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

2.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminde birçok parametre adsorpsiyon mekanizmasına ve adsorbanın etkinliğine farklı şekillerde etki edebilmektedir. Özellikle adsorban seçimi ve seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının belirlenmesi, gerek laboratuvar çalışmalarında gerek endüstriyel uygulamalarda oldukça önem taşımaktadır. Adsorpsiyona etki eden bu parametreler genel olarak; adsorban, adsorbat ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılabilir [53].

2.2.1 Adsorban Özellikleri

Adsorpsiyon işlemi adsorbanın yüzeyinde gerçekleştiği için yüzey özellikleri adsorpsiyon işlemi ciddi biçimde etkiler. En basit haliyle iyi bir adsorbanın yüzey alanının geniş olması beklenir. Yüzey alanı ne kadar genişse daha fazla molekülün tutunabileceği bölge artacak ve adsorbanın kapasitesi yüksek olacaktır. Yüzey alanının geniş olması ise tanecik boyutu, gözeneklilik ve fonksiyonel gruplar ile yakından ilişkilidir.

Tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağından kullanılan adsorbanların küre, agregat ya da pelet halinde olması yerine toz halinde olması tercih edilir. Bu sayede birim adsorban miktarının tutabileceği molekül sayısı artacaktır.

Bazı durumlarda kullanılan adsorban madde büyük tanecikli halde olmasına karşın gözenekli olabilir. Bu tür maddeler gözenek büyüklüğü, toplam gözenek hacmi ya da gözeneklerin boyut dağılımına göre incelenmelidir. Gözenekli malzemeler gözenek yarıçapı 25 nm'den büyük ise makro gözenekli, 25- 1 nm arasında ise mezo gözenekli, 1- 0,4 nm arasında ise mikro gözenekli olarak adlandırılırlar. Ortamdan ayrılmak istenen maddenin özelliğine uygun gözenek yapısında adsorban seçimi yapılabilmektedir.

Kullanılacak adsorbanın yüzey yükünün bilinmesi de özellikle yüklü taneciklerin tutunması için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle yüzeydeki fonksiyonel grupların türü, kullanılacak ortamın pH'ı ile değişebilen yüzey yükü veya adsorbanın yapısından kaynaklanan asidik ya da bazik özellikler belirlenerek uygun adsorban maddeye karar verilmelidir.

Yüzey özelliklerinin yanısıra kullanılacak adsorbanın ucuz olması, kolay elde edilebilmesi, tekrar kullanıma elverişli olması, kimyasal ve termik açıdan inert olması ve adsorbata karşı ilgisinin yüksek olması gerekmekte ve bu koşulları sağlayan adsorbanların kullanımı tercih edilmektedir.

2.2.2 Adsorbat Özellikleri

Adsorpsiyon etkinliğini etkileyen bir diğer faktör adsorplanacak maddenin yani adsorbatın özellikleridir. Yapının moleköl özellikleri, hidrofilikliği, konsantrasyonu ve iyonlaşma mekanizması adsorpsiyon işlemi ile doğrudan ilişkilidir.

Yüzeyde tutunacak maddenin moleköl büyüklüğü seçilmiş olan adsorban ile uyumlu olmalıdır. Örneğin büyük bir molekölün mikro gözenekli bir adsorbanın gözeneklerine girmesi mümkün olmayacağından adsorpsiyon etkinliği ciddi biçimde düşecektir.

Adsorbat konsantrasyonu pek çok çalışmada optimize edilmeye çalışılan ve adsorpsiyon mekanizmasına etki eden bir başka faktördür. Adsorban yüzeyinde tutunamayacak kadar yüksek bir konsantrasyonda çalışılmak istendiğinde hem yüzeye tutunmak için yarışan moleküller hem de adsorbanın aktif bölge sayısının azlığı sebebiyle reaksiyon hızı ve etkinliği düşebilmektedir. Bu gibi durumlarda ya seyreltme işlemi yapılarak işlem gerçekleştirilmeli ya da yüzey alanı daha geniş bir adsorban seçilmelidir.

Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik oluşu da adsorpsiyon işlemine etki etmektedir. Sulu çözeltiden ayrılmak istenen madde hidrofilik ise çözelti ortamında kalmaya yatkın olacağından adsorban yüzeyine ilgisi azalacaktır.

Adsorbatın çözelti ortamındaki iyonlaşması da adsorbat ile ilişkilerini arttırıcı ya da azaltıcı etkiye sahip olabilmektedir. Ortam pH'ı ile değişen yüzey yüküne sahip bir maddenin adsorpsiyonu gerçekleştirilecekse maddenin izoelektrik pH'ı belirlenmeli ve ortam pH'ı istenen değerlere getirilerek çalışma yapılmalıdır. Bu pH belirlenirken adsorbanın yüklü olup olmadığı da göz önünde bulundurulmalıdır.

2.2.3 Ortam Özellikleri

Adsorpsiyonun gerçekleşeceği ortamın özellikle sıcaklık ve pH'ı ya da ortamdaki iyonların etkisi adsorpsiyon etkinliğini değiştirebilmektedir. Bunun dışında eğer kolon çalışması yapılacaksa kolon yarıçapı, yatak hacmi veya akış hızı da göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdendir.

Sıcaklık adsorpsiyon işleminin endotermik ya da ekzotermik oluşuna veya gerçekleşen adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal oluşuna göre değişebilmektedir. Endotermik işlemlerde sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi doğru orantılı iken ekzotermik işlemlerde ters orantılı olarak değişmektedir.

Ortam pH'ı önceki bölümlerde bahsedildiği gibi hem adsorbanın hem de adsorbatın yüzey yükünü değiştirebildiği için oldukça önemli bir parametredir. Yüzey yükünün değişmesi çözünürlükten adsorban adsorbat affinitesine pek çok farklı sonuca sebebiyet verebileceğinden ortam pH'ı uygun değerlere ayarlanarak çalışma yapılmalıdır.

Ortamdaki iyon etkisi özellikle NaCl gibi bir tuz varlığında gerçekleşen adsorpsiyon işlemleri için incelenmiştir. İyonik kuvvetin hidrofobik etkileşimleri arttırırken elektrostatik etkileşimleri arttırıcı [54] ya da azaltıcı [55] etki gösterebildiği gözlemlenmiştir.

2.2.4 Adsorban-Adsorbat Etkileşimleri

Genel olarak adsorpsiyondaki farklılıkların adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı söylenebilir. Adsorban-adsorbat arasında en sık gözlenen etkileşimler hidrofobik ve elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları ve yüzeydeki fonksiyonel grupların etkileşimleridir [56].

Adsorban ve adsorbatın yüksüz olduğu durumlarda hidrofobik etkileşimler ile adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir. Özellikle yüksüz reçinelerde hidrofobik etkileşimlerden söz edilmektedir.

Elektrostatik itme ve çekme kuvvetlerinin her ikisi de adsorpsiyona etki etmektedir. Çekme kuvvetleri adsorpsiyonu arttırırken, tersine itme kuvvetlerinin adsorpsiyon etkinliğini azalttığı bilinmektedir. Elektrostatik itme kuvvetlerinin varlığında adsorpsiyon ya çok az gerçekleşmekte ya da hiç gerçekleşmemektedir.

2.3 Adsorpsiyon Hesaplamaları

DeneySEL adsorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesi açısından kullanılan terimlerin belirlenmesi oldukça önemlidir.

Bir adsorbanın etkinliği adsorpsiyon kapasitesi, q_t (mg.g^{-1}), ile ifade edilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, t anında adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanmış madde miktarını verir ve aşağıdaki denklemlle (2.1) hesaplanır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (2.1)$$

burada; C_0 adsorban ile temasta olan başlangıç adsorbat konsantrasyonunu (mg.L^{-1}), C_t adsorpsiyon işlemi sonucu kalan adsorbat konsantrasyonunu (mg.L^{-1}), m adsorban kütlesini (g) ve V adsorban ile temastaki kirletici madde hacmini (L) ifade etmektedir.

Adsorpsiyon etkinliğini gösteren bir başka önemli parametre de adsorpsiyon yüzdesidir. % Ads. olarak ifade edilen bu değeri (2.2) denklemlle ile hesaplanır.

$$\% \text{Ads.} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

C_0 ve C_t 'nin anlamı yukarıdaki ile aynıdır.

q_t ve %Ads. değeri adsorpsiyon izotermli, kinetik hesaplamalar ve termodinamik hesaplamalarda kullanılmaktadır.

2.4 Adsorpsiyon İzotermli

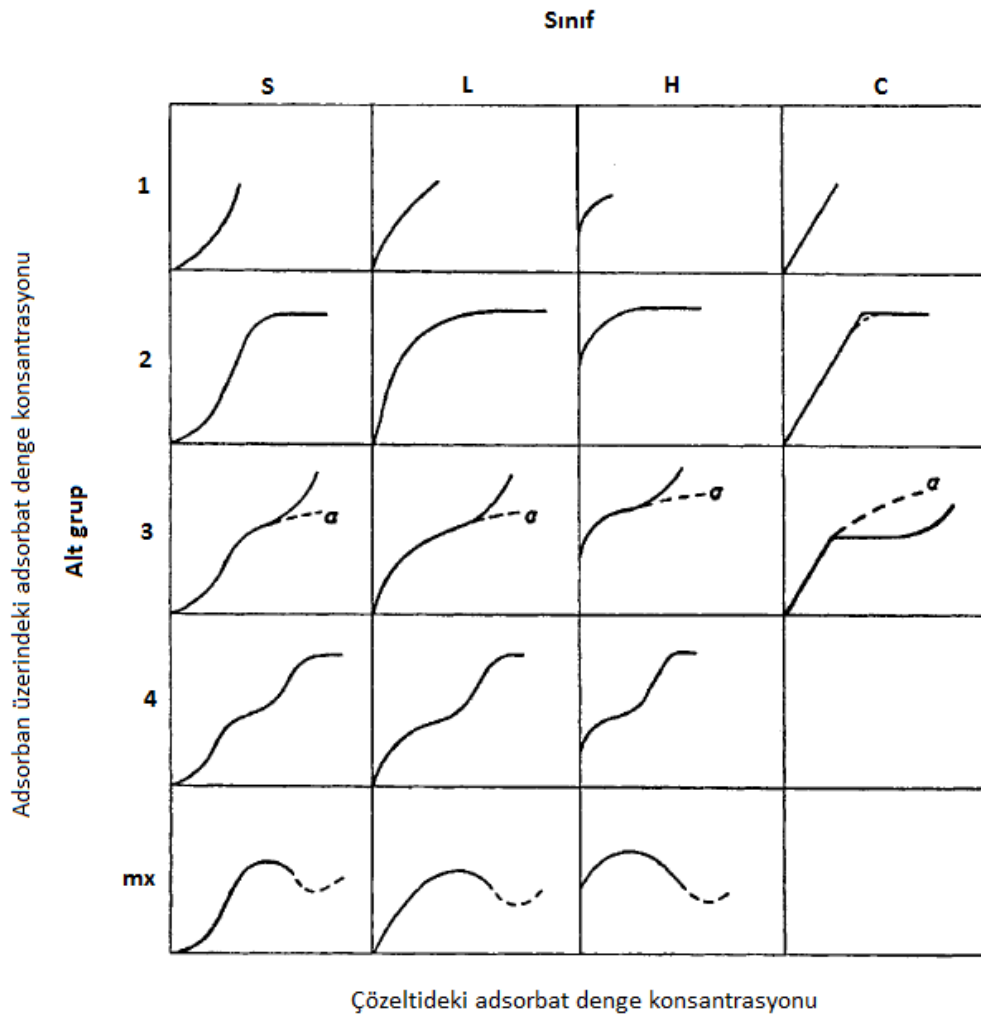
Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilmektedir. Çözünenin, çözeltiden adsorbana dinamik adsorpsiyon ayırımının başarılı bir şekilde gösterimi için iki faz arasında denge ayırımının uygun şekilde tanımlanması gerekir. Adsorbana adsorplanan çözünen miktarın desorplanan miktara eşit olması adsorpsiyon dengesi olarak kabul edilir ve denge çözeltisinin konsantrasyonu bu noktada sabit kalır.

Giles ve diğeri 1960 yılında organik maddelerin adsorpsiyonunu izotermliin şekillerine göre dört sınıf altında toplamışlardır [57]. Başlıca sınıflar şunlardır:

- S Eğrii: Adsorplanmış moleküllerin yüzeyde dikey konumlandığını gösterir.
- L Eğrii: Langmuir eğrii olarak da bilinen bu eğrii adsorplanmış moleküllerin yüzeyde yatay konumlandıklarını veya dikey konumlanmışlarsa da güçlü moleküller arası kuvvetlere sahip olduğunu gösterir.

- H Eğrileri: Yüksek ilgiye sahip adsorban-adsorbat etkileşimlerinde görülürler. Ya iyonik miseller olarak adsorplanmış moleküllerde ya da iyon değiştirme durumunda gözlemlenmektedirler.
- C Eğrileri: Doğrusaldırlar ve katıya çözücünden daha iyi geçiş yapabilen adsorbatlar için geçerlidirler.

Bu eğrilerin alt grupları da yine eğrilerdeki platoların veya eğimlerin şekillerine göre adlandırılmaktadırlar.



Şekil 2. 2 Adsorpsiyon izoterm sınıfları [57]

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktariyle dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Adsorpsiyon mekanizması, yüzey özellikleri ve adsorbanın afinitesine göre farklı varsayımlar ve parametreler ile geliştirilen pek çok izoterm modeli kullanılmaktadır.

Çözeltide gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada en sık kullanılan iki model Langmuir ve Freundlich izotermidir.

2.4.1 Langmuir İzotermi

1918 yılında, Langmuir tarafından adsorbatların katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonun açıklanması için basit bir model olarak türetilmiştir. Bu model bazı genelleme ve kabuller yapmaktadır:

- Katının yüzeyi her yerde aynıdır. Yani homojendir.
- Adsorbe olan moleküller birbirleri ile etkileşimde bulunmazlar.
- Adsorplanmış moleküller bölgelerde lokalizedirler, hareket edemezler.
- Sadece tek bir tabakada adsorpsiyon gözlenebilir.
- Adsorpsiyon izotermaldir.
- Yüzeyde adsorbat molekülleri tarafından kapatılmamış aktif bölgeler bulunabilir.
- Adsorplanan moleküller ve serbest moleküller arasında dinamik bir denge vardır. Yani sürekli gerçekleşen adsorpsiyon-desorpsiyon olayı mevcuttur.

Langmuir izoterminin lineer hali (2.3)'de verilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.3)$$

q_e : Dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})

q_m : Maksimum adsorpsiyon miktarı (mg.g^{-1})

C_e : Denge konsantrasyonu (mg.L^{-1})

K_L : Adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili Langmuir Sabiti (L.mg^{-1})

2.4.2 Freundlich İzotermi

1909'da Freundlich tarafından geliştirilmiştir. Freundlich izotermi katıdaki birçok adsorpsiyon bölgesi için farklı adsorpsiyon ısılarının incelenebilmesi için türetilmiştir. Katı yüzeyi Langmuir'den farklı olarak heterojen kabul edilir. Lineer Freundlich izotermi aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili karakteristik Freundlich parametresi (mg.g^{-1})

n : Freundlich sabiti

Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izoterminde göre daha yüksektir.

2.4.3 BET (Brunauer, Emmett, Teller) İzotermin

1938 yılında geliştirilen BET izotermin; adsorbatın, yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şekli olarak düşünülebilir. Çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanmasında Langmuir izoterminden daha doğru sonuç verir ve özellikle gaz fazından adsorpsiyonun açıklanmasında en sık başvurulan izotermdir.

BET izoterm teorisinin varsayımları:

- Katı adsorbanın yüzeyinin tüm bölgeleri aynı özelliği gösterir. Buna göre ilk tabakada adsorplanan gaz molekülü tüm kısımlarda eşittir.
- İlk katmanda adsorplanan moleküller lokalizedir ve yüzeyde serbestçe hareket edemezler.
- İlk katmanda adsorplanan her bir molekülün, ikinci katmanda gaz molekülü adsorpsiyonu için bir pozisyon oluşturur. İkinci tabakadaki her bir molekül de üçüncü tabakada adsorpsiyon için pozisyon oluşturur ve tabaka sayısında bir sınır yoktur.
- Tabakadaki moleküller arasında etkileşim yoktur. Böylece adsorplanan gaz, yüzeyde birçok birbirinden bağımsız molekül yığınınından oluşur.

Langmuir modelinde, adsorpsiyonun sadece kaplanmamış bölgelerde olduğu kabul edilmişti. BET modelinde ise bu sınırlama ortadan kalkmıştır ve birinci adsorpsiyon katmanının diğer adsorpsiyon katmanları için substrat olarak davrandığı kabul edilmiştir.

$$\frac{1}{v[(p_0/p)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2.5)$$

p ve p₀: Adsorpsiyon sıcaklığında adsorbatların denge ve doyma basınçları

v: Adsorplanan gaz hacmi

v_m: Tek tabaka adsorplanmış gaz hacmi

c: BET sabiti

2.4.4 Dubinin - Radushkevich İzotermi

Gazların gözenekli katıların gözeneklerini doldurması mekanizmasının açıklanması için geliştirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını heterojen yüzeye bir Gaussian enerji dağılımı ile açıklar. Düşük basınçtaki işlemler için yetersizdir. Bu yaklaşım genellikle metal iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarının ayırımında kullanılır.

$$q_e = q_m \exp(-k_{ads} \varepsilon^2) \quad (2.6)$$

k_{ads}: Çözeltilerden katı yüzeyine geçen adsorbatın molü başına adsorpsiyon serbest enerjisi

ε= polanyi potansiyeli

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.7)$$

Buradaki önemli nokta ε'un sıcaklığa bağlı olmasıdır. Yani farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri; adsorplanan miktarın logaritmasına karşı potansiyel enerjinin karesi olacak şekilde grafiğe geçirilirse tüm veriler aynı eğri üzerinde olacaktır. Bu sayede karakteristik eğrilerin elde edilmesi mümkündür.

2.4.5 Temkin İzotermi

Temkin eşitliği, asidik çözeltilerde platinyum elektrodlarının hidrojen adsorpsiyonunu açıklamak için önerilmiştir. Temkin izotermi, sorpsiyon ısısının Freundlich eşitliğinde belirtildiği gibi logaritmik olmadığı ve doğrusal olduğu kabulüne dayanmaktadır. Aşağıdaki eşitlikte belirtilmektedir:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) = B_1 \ln(K_T C_e) \quad (2.8)$$

$$B_1 = \frac{RT}{b} \quad (2.9)$$

R: Gaz sabiti ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T: Sıcaklık (K)

b: Adsorpsiyon enerjisi değişimi (J.mol^{-1})

K_T : Denge bağlanma sabiti (L.mg^{-1})

B_1 : Adsorpsiyon ısı sabiti

Temkin izoterm eşitliğinde, adsorban-adsorbat etkileşimine bağlı olarak kaplanma ile tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının doğrusal azaldığı varsayılır. Temkin eşitliği, gaz fazı dengesinin tahmininde iyi sonuçlar verir. Buna karşın; sıvı faz adsorpsiyonunda, özellikle biyosorbanın kullanıldığı ağır metallerin adsorpsiyonunda, bu modelin eksiklikleri vardır. Sıvı faz adsorpsiyonu gaz fazı adsorpsiyonundan daha karmaşıktır. Çünkü sıvı faz adsorpsiyonunda, adsorplanan moleküllerin aynı yönelme ile sıkıca paketlenmiş yapıda düzenlenmiş olması gerekmez. Ayrıca, çözücü moleküllerinin varlığı ve adsorplanan moleküllerin misel oluşturması sıvı faz adsorpsiyonunun daha karmaşık olmasına yol açar. Temkin eşitliğinde, sıvı faz adsorpsiyonunun karmaşık yapısı dikkate alınmamıştır. Bunun bir sonucu olarak, karmaşık sistemlerde deneysel verilerin belirtilmesinde bu eşitlik çoğunlukla uygun değildir.

2.4.6 Flory - Huggins İzotermi

Flory-Huggins (FH) izoterminde, adsorbant üzerindeki adsorbatın yüzey kaplama karakteristik derecesi dikkate alınır. FH izotermi aşağıda belirtilmiştir:

$$\log \frac{\theta}{C_0} = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1 - \theta) \quad (2.10)$$

$$\theta = 1 - \frac{C_e}{C_0} \quad (2.11)$$

K_{FH} : FH izotermi denge sabiti

n_{FH} : FH izotermi sabiti

θ : Örtülü yüzey kesri

K_{FH} , FH izotermi denge sabiti ile aşağıdaki eşitlikten Gibbs serbest enerjisi de hesaplanabilir.

$$\Delta G = -RT \ln K_{FH} \quad (2.12)$$

2.4.7 Redlich-Peterson İzotermi

Redlich-Peterson izotermi Langmuir ve Freunlich izotermelerini tek bir eşitlikte birleştirir. Hem homojen hem de heterojen sistemlere uygulanabilmektedir.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad 0 < \beta < 1 \quad (2.13)$$

K_R : R-P izoterm sabiti ($L \cdot mg^{-1}$)

a_R : R-P izoterm sabiti ($L \cdot mg^{-1}$)

İzoterm yüksek konsantrasyonlarda Freundlich izoterm modeline yaklaşırken, düşük konsantrasyon değerlerinde Langmuir'e yaklaşır.

2.4.8 Sips İzotermi

Sips izotermi de Langmuir ve Freundlich izotermelerinin heterojen sistemlere uygulandığı hibrid bir izotermidir. Sips izoterminin, Freundlich izoterminden tek farkı adsorban miktarının sınırının sonlu olmasıdır.

Düşük adsorbat konsantrasyonlarında Freundlich izoterm modeline yaklaşırken, yüksek konsantrasyonlarda Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modeline uygunluk gösterir.

$$q_e = q_{\max} \frac{(K_S C_e)^\gamma}{1 + (K_S C_e)^\gamma} \quad (2.14)$$

K_S : Sips model sabiti ($L \cdot g^{-1}$)

(2.14) eşitliği, Langmuir eşitliğine benzemektedir. Langmuir eşitliğinden farkı eklenen γ parametresidir. γ parametresi, sistemin heterojenliğini karakterize eder.

2.4.9 Toth İzotermi

Toth izoterm modeli de Langmuir'i geliştirerek heterojen adsorpsiyon sistemleri için uygulanabilir hale getirmek için ortaya çıkan modellerden biridir. Toth eşitliği, iki sınır konsantrasyon koşulunu sağlayan ve kullanımı popüler olan, ampirik bir eşitliktir.

$$q_e = \frac{q_m C_e}{[a_t + C_e]^{1/t}}, \quad 0 < t \leq 1 \quad (2.15)$$

a_t : Adsorpsiyon potansiyel sabiti ($mg \cdot L^{-1}$)

t: Adsorbanın heterojenliğini karakterize eden sabit

Eğer yüzey homojen ise, $t=1$ alınır. Böylece Toth eşitliği Langmuir eşitliğine dönüşür.

2.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesinde elde edilen deneysel verilerden yararlanılarak adsorpsiyon kinetiğinin aydınlatılması da önemli bir aşamadır. Kinetik modelin belirlenmesinde etki eden mekanizmalar difüzyon kontrolü veya kütle transferi olabilir. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, sistem tasarlanması sırasında koşullara karar verilmesi açısından oldukça önem taşır.

İncelenenler arasında en uygun modele karar verilirken regresyon katsayısı, R^2 , değerleri kullanılmaktadır. En sık kullanılan modeller yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, parçacık içi dağılım ve Elovich modelleridir. Çoğunlukla boyar maddelerin adsorpsiyon işlemlerinde adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesinde yalancı ikinci mertebe modeli daha iyi sonuç vermektedir [18].

2.5.1 Yalancı Birinci Mertebe Modeli

Yalancı birinci mertebe kinetiği özellikle hızlı gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinin ifade edilmesinde kullanılır. Lagergren hız eşitliği olarak da bilinen lineer yalancı birinci mertebe modelini veren eşitlik aşağıda gösterilmiştir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.16)$$

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1}),

t : Zaman (dk),

q_t : t anında adsorplanmış adsorbat miktarı (mg.g^{-1})

k_1 : Yalancı birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})

$\ln(q_e - q_t) - t$ arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından faydalanılarak sırasıyla k_1 ve q_e değerleri hesaplanabilir.

2.5.2 Yalancı İkinci Mertebe Modeli

Yalancı ikinci mertebe modeli hız belirleyici aşamanın adsorban ve adsorbat arasındaki kimyasal adsorpsiyon olduğu kabulüne dayanır. Özellikle asit boyar maddelerin bu modeli izlediği görülmüştür [58].

Yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliğinin lineer hali ise şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.17)$$

k_2 : Yalancı ikinci mertebe hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$).

t/q_t ile t arasında çizilen doğru lineer ise reaksiyonun yalancı ikinci mertebe modelini izlediği ifade edilir ve doğrunun eğiminden q_e , kesim noktasından ise k_2 hesaplanabilir.

2.5.3 Parçacık İçi Dağılım Modeli

Parçacık içi dağılım modeli difüzyon mekanizmasını incelemek için Weber ve Morris tarafından geliştirilmiş bir kinetik modeldir [59]. Adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin sulu çözeltiden adsorban yüzeyine ve oradan da varsa gözenekler içine ilerlemesini içeren çok aşamalı bir işlemdir. Özellikle gözenek içinde ilerleme yavaş biçimde gerçekleşeceğinden hız belirleyici aşamanın bu olduğu kabul edilmektedir [60].

Parçacık içi dağılım modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$q_t = k_p t^{0.5} + c \quad (2.18)$$

k_p : Parçacık içi dağılım hız sabiti ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-0.5}$)

Bu modele göre eğer adsorpsiyon işlemi parçacık içi dağılım ile gerçekleşiyorsa q_t ile $t^{0.5}$ arasında çizilen grafiğin bir doğru vermesi gerekmektedir [61]. Bu grafik zaman zaman multi lineer bir korelasyon da gösterebilmektedir. Bunun sebebi adsorpsiyonun aşama aşama gerçekleşmesidir. İlk aşamada adsorbat moleküllerinin çözeltiden adsorban yüzeyine tranferi gerçekleşir ve bu kısma denk gelen eğim oldukça diktir. İkinci kısım moleküllerin yüzeyden adsorbanın gözeneklere dağılımının gerçekleştiği kısımdır. Üçüncü doğru ise denge haline aittir. Adsorbat molekülleri adsorban üzerindeki ve gözeneklerdeki aktif bölgelere kaplanmış, parçacık içi dağılım yavaşlamış ve çözeltideki adsorbat miktarı azalmıştır [62].

2.5.4 Elovich Modeli

Elovich denklemi adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili bir başka kinetik modeldir. 1934’de Zeldowitsch tarafından kemisorpsiyon kinetiğini açıklamada kullanılmıştır [63]. Elovich kinetik modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.19)$$

α : Başlangıç adsorpsiyon hızını ifade eden Elovich sabiti ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$)

β : Yüzey kaplanmasının büyüklüğünü gösteren Elovich sabiti (mg.g^{-1})

q_t ile $\ln t$ arasındaki grafiğin eğim ve kesim noktasından faydalanılarak Elovich sabitleri, α ve β hesaplanabilmektedir.

2.6 Adsorpsiyonda Termodinamik Parametreler

Termodinamik parametreler, ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 ’nin belirlenmesinde aşağıdaki denklemlerden yararlanılır:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.20)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.21)$$

Bu eşitlikte R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, K_C ise denge sabitidir. K_C , dengedeki adsorplanmış madde konsantrasyonu ile çözeltideki madde konsantrasyonunun oranı olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.22)$$

$\ln K_C$ ve $1/T$ arasında çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından sırasıyla ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanabilir. Bir başka termodinamik parametre, Gibbs serbest enerjisinin (ΔG^0) bulunması için de (2.20) denkleminde yararlanılabilmektedir.

2.7 Adsorbanlar

Adsorpsiyon gerek ayırma ve saflaştırma gerekse atıkların uzaklaştırılması amacıyla sıklıkla başvurulmakta olan bir yöntemdir. Adsorpsiyona etki eden parametrelerin başında da adsorplanmak istenen maddeye uygun adsorban seçimi gelir. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir tutunma işlemi olduğu için seçilen adsorbanın yüzey özellikleri önem taşır. Adsorbanın yüzey alanı, tanecik boyutu ve başlangıç miktarı gibi yüzeydeki aktif bölge sayısını belirleyen özellikler adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyonun gerçekleşeceği aktif bölge sayısı ne kadar fazla olursa adsorbanın kapasitesi de o denli yüksek olacaktır.

2.7.1 Doğal Adsorbanlar

Özellikle ucuz olmaları ve bol bulunabilmeleri sebebiyle doğal adsorbanlar sıklıkla çalışma konusu olmaktadır. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan bazı adsorbanlar şunlardır: çam kozalağı [41], fındık kabuğu [42], pirinç kabuğu [64], kurum [65], bentonit [13], [66], yağı alınmış soya [67], kil [68], çam ağacı kabuğu tozu [69] ve su kamışı kökü [70]. Adsorban olarak kullanılan doğal malzemelerin çeşitliliğinin yanında özellikle yüksek sıcaklıklarda yakılarak aktif karbon haline getirilebilmeleri de adsorban olarak kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Bunun dışında gözenekli yapıları sayesinde killer de sıklıkla araştırma konusu olmaktadır.

Adsorban olarak kullanılan doğal maddelerden en sık kullanım alanı bulanı kuşkusuz aktif karbondur. Aktif karbon ile KK boyar maddesi [71], fenol [72], poliklorobisfenil [73], etanol [74], çeşitli şekerler ve sülfürik asit [75] gibi çok farklı maddelerin adsorpsiyonu gerçekleştirilmektedir.

2.7.2 Sentetik Adsorbanlar

Kimyasal kararlılıkları, rejenerasyon özellikleri sayesinde kolaylıkla tekrar kullanılabilmesi ve fonksiyonel gruplar eklenerek modifiye edilebilmesi sebebiyle sentetik reçineler de sıklıkla adsorban olarak kullanılmaktadır [76], [77].

Sentetik materyaller kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda yeni sentezlenmiş malzemelerin [78], [79] yanısıra ticari olarak da elde edilebilen polimerik reçineler de

kullanılabilmektedir. Dünyada en çok tercih edilen ticari sentetik reçineler Rohm ve Haas Şirketi tarafından üretilen Amberlite Reçineleridir.

Boyar madde adsorpsiyonunda da ticari reçineler kullanılabilmektedir. Abdullah ve diğerleri alizarin maddesinin üç farklı XAD reçinesi üzerine adsorpsiyon kinetiği ve izotermelerini incelemişlerdir [80]. Bunun dışında Rhodamine B [45], Malakit Yeşili ve Metil Yeşili [81], X-BR [82], Reaktif Brilliant Mavisi [83] ve daha pek çok boyar madde ticari, özgün olarak sentezlenmiş ya da modifiye edilmiş sentetik reçineler üzerine adsorbe edilmiştir [18].

Adsorpsiyon işleminde kirletici olarak en yaygın kullanılan maddelerin başında fenol ve türevleri gelmektedir [84]. Abburi, fenol ile p-klorofenolün hem ayrı ayrı hem de birarada bulunduğu sistemler için Amberlite XAD-16 reçinesini kullanarak adsorpsiyon yoluyla ortamdan uzaklaştırmıştır [85].

Huang ve diğerleri de farklı bir kirletici olan β -naftolün adsorpsiyonu amacıyla kendi sentezledikleri ve ticari olarak elde ettikleri polimerik reçineler ile gerçekleştirmiş ve kendi sentezledikleri reçinelerin kapasitelerinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir [86].

Ticari polimerik reçineler sadece kirleticilerin uzaklaştırılmasında değil eser miktardaki maddelerin zenginleştirilmesi ya da ortamdan ayrılması için de kullanılabilmektedir. Barkakati ve diğerleri Ginseng bitkisinden elde edilen triterpen türevi ginsenoside bileşiklerinin adsorpsiyonu için XAD-7, XAD-16, XAD-1180 ve XAD-4 reçinelerini kullanmışlardır [87]. Sandhu ve Gu ise beş farklı Amberlite reçinesi kullanarak meyve posasından antosiyaninlerin ayrılması işlemini gerçekleştirmişlerdir [88].

2.7.2.1 Amberlite Reçineler

Amberlite XAD reçineleri, homojen dağılımlı gözeneklere ve geniş yüzey alanına sahip çapraz bağlı kopolimerik malzemelerdir. Kararlı yapılarının yanı sıra, adsorbe edilmiş maddelerin yüzeyden alınması (elüasyon) işleminin pek çok farklı çözücü ile gerçekleştirilebilmesi, rejenerasyona uygun olmaları, kolay modifiye edilebilmeleri ve farklı maddelere uygun olarak seçilebilecek farklı çeşitleri olması gibi sebeplerle de XAD reçineleri tercih edilmektedir. Bu reçineler çevreye ya da sağlığa zararlı olabilecek

metal, mineral ya da tuz gibi maddeleri içermediğinden toksik etki göstermezler ve ortamdan uzaklaştırılmaları da kolaydır.

Amberlite XAD-6, XAD-7, XAD-8, XAD-9 ve XAD-11 reçineleri poliakrilik ester (PA-E) esaslı reçinelerdir. Hidrofilik bir yüzeye ve orta derece polariteye sahiptirler. XAD-1, XAD-2, XAD-3, XAD-4, XAD-5, XAD-16 ve XAD-1180 reçineleri ise polistiren-divinil benzen (PS-DVB) esaslı reçinelerdir. Hidrofobik apolar bir yüzeye sahiptirler. Polistiren-divinilbenzen kopolimerleri hidrofobik olduklarından kolayca ıslanmazlar ve az miktarda su adsorplarlar. Bazı XAD reçinelerinin yüzey özellikleri ve kullanım alanları Çizelge 2. 1’de verilmiştir. (Veriler şirketin internet sitesinden alınmıştır.)



Çizelge 2. 1 Bazı XAD reçinelerinin özellikleri ve uygulama alanları

Reçine	Kimyasal Yapı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)	Uygulamaları
XAD-4	PS-DVB	750	60	Çözücü ve düşük molekül ağırlıklı maddeler
XAD-16	PS-DVB	800	200	Küçük moleküller, antibiyotik zenginleştirme
XAD-18	PS-DVB	800	150	Antibiyotik, amino asit ve proteinlerin zenginleştirme ve saflaştırması
XAD-1180	PS-DVB	500	400	Bitkilerden madde eldesi, yüksek molekül ağırlıklı maddeler
XAD-1600	PS-DVB	800	150	Antibiyotik zenginleştirme, kromatografi
XAD-7HP	Alifatik Ester	380	450	Enzim saflaştırma, peptidler
XAD-761	Formofenolik	200	600	Enzim saflaştırma, peptidler

BÖLÜM 3

BOYAR MADDELER

Boyar madde, bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde renk veren organik maddelerdir. Farklı yöntemler de var olmasına rağmen genellikle sulu çözelti ya da dispersiyon halinde çeşitli boyama yöntemleri ile istenen yüzeylere uygulanırlar. Boyar maddeler boyanacak cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek, devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Pigment ile boyar madde arasındaki fark pigmentlerin çözünürlüğünün olmaması ve yüzeylere karşı affinite göstermemesidir.

İnsanlar tarih boyunca estetik sebeplerle boyar maddelere ihtiyaç duymuş ve doğal malzemelerle boyar maddeler üreterek kullanmışlardır. Doğal boyaların büyük kısmı bitkisel kökenlidir. Kökler, meyveler, kabuklar ve yapraklardan boyar madde elde etmek mümkündür. Boyar maddelerin böyle kolay elde edilmeleri sebebiyle özellikle tekstil boyama Neolitik çağlara kadar dayanmaktadır. Lüks alışkanlıklar ve ticaretin gelişmesiyle pek çok farklı tipte boyar madde elde edilmiştir. Günümüzde doğal boyar maddelerin yerini çeşitlilikleri, dayanıklılıkları ve kolay üretilmeleriyle sentetik boyar maddeler almıştır.

Boyar maddelerin renk verebilmesi için kromofor ve oksokrom adı verilen fonksiyonel gruplara sahip olması gerekir. Kromofor gruplar genel olarak nükleofilik gruplardır. Kromofor gruplarının hepsi azo, nitro, nitrozo ve karbonil grubu gibi çift bağ içeren yapıları içerir. Boyar maddenin boyanacak yüzeye olan afinitesini arttırmak için ise

yapılara oksokrom denilen elektron verici gruplar bağlanır. Oksokrom gruplar genellikle hidroksil, amin, karboksil, sülfö gibi elektron verici gruplardır.

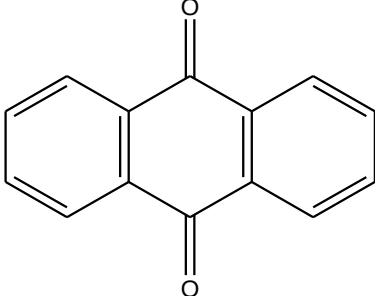
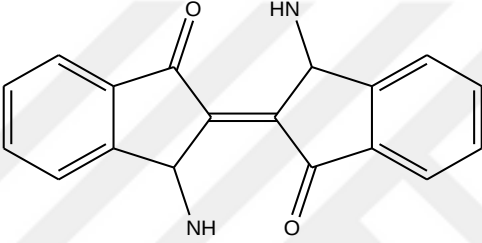
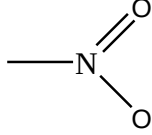
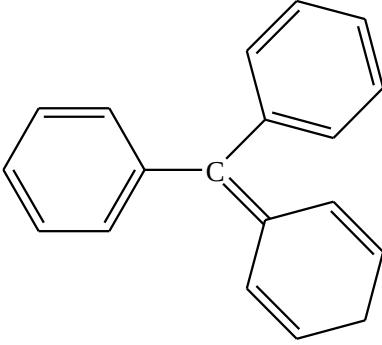
3.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine ya da uygulama yöntemlerine göre farklı şekillerde sınıflandırılabilirler [89]. Edward Gurr 1971 yılında oksokrom gruplara göre bir sınıflandırma yapmıştır [90]. Buna göre sentetik organik boyaların ayrıldığı sınıflar aşağıdaki gibidir:

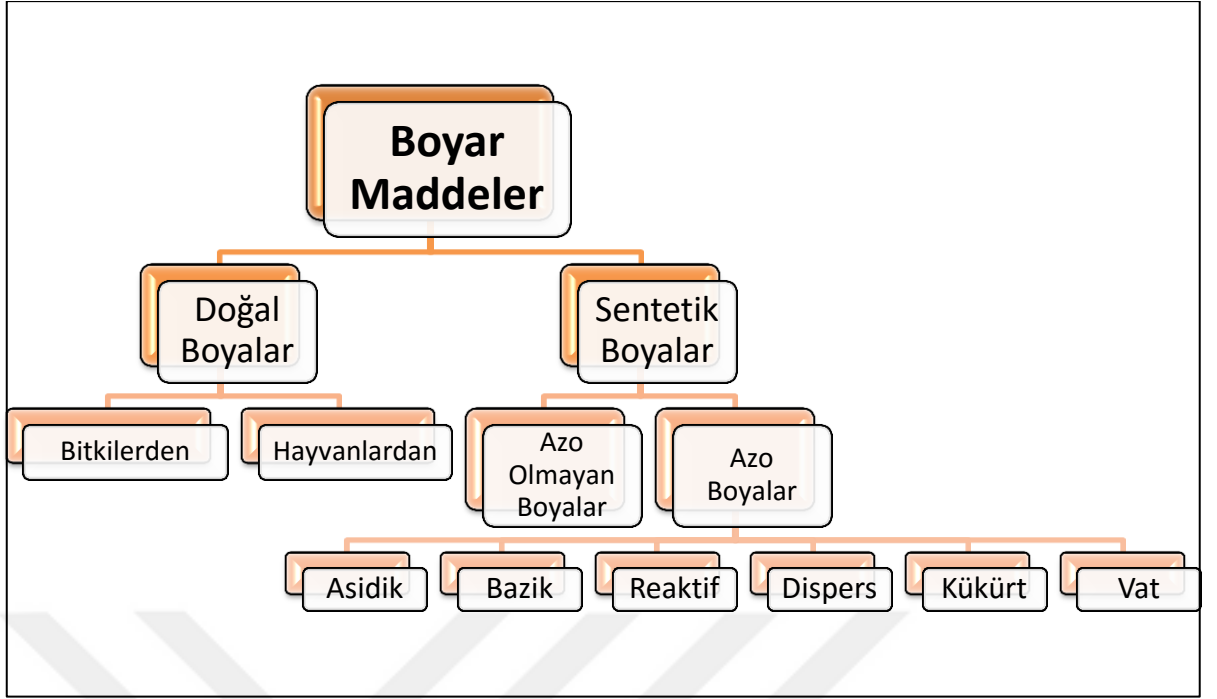
- 1) Grup 1 – İyonik olmayan boyalar
 - a) Sınıf 1 – Asidik
 - b) Sınıf 2 – Bazik
 - c) Sınıf 3 – Nötral
 - d) Sınıf 4 – Amfoterik
- 2) Grup 2 – Katyonik Boyalar
 - a) Sınıf 1 – Tamamen Bazik
 - b) Sınıf 2 – Asidik grup içeren bazik
- 3) Grup 3 – Anyonik Boyalar
 - a) Altgrup 1 – Tamamen asidik
 - b) Altgrup 2 – Zayıf amfoterik
 - c) Altgrup 3 – Kuvvetli amfoterik

Farklı bir sınıflandırma da Ali tarafından boyar maddelerin genel kimyasal yapıları göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir [91].

Çizelge 3. 1 Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Sınıf	Kromofor Grup	Örnek
Azo Boyalar	—N=N—	Reaktif Siyah 5
Antrokinon Boyalar		Reaktif Mavi 4
İndigoid Boyalar		Asit Mavi 71
Nitroso Boyalar	—N=O	Asit Yeşil 1
Nitro Boyalar		Asit Sarı 24
Triarilmetan Boyalar		Bazik Kırmızı 9

Ajmal ve arkadaşları ise sentetik boya ları azo boyar maddeler ve azo olmayan boyar maddeler olarak iki sınıfa ayırmışlardır [92]. Günümüzde sıklıkla kullanılan sınıflandırmalardan biri de bu şekildedir.



Şekil 3. 1 Boyar maddelerin sınıflandırılması [92]

Kullanılmakta olan tüm boyar maddelerin %50'den fazlasının azo boyar madde olduğu düşünülürse en geniş boyar madde sınıfının azo boyar madde olduğu rahatlıkla söylenebilir. Bu boyar maddeler yapılarında çift bağ azot grubu (-N=N-) içerirler ve bu azotlardan birinin bir aromatik halkaya bağlı olması gerekmektedir.

Standart anaerobik biyolojik artıma yöntemleri azo boyar maddeleri tehlikeli aromatik aminlere indirgediğinden, özellikle bu sınıf boyar maddelerde farklı ayırma yöntemlerine başvurulması gerekmektedir [93]. Azo boyar maddeler anyonik ya da katyonik olabildikleri gibi nötr özellik de gösterebilirler. En çok bilinen boyar maddeler asidik boyar maddeler, bazik boyar maddeler, direkt boyar maddeler, dispers boyar maddeler, reaktif boyar maddeler, vat boyaları ve kükürt boyar maddeleridir.

3.1.1 Asidik Boyar Maddeler

Asidik boyar maddeler yüzeylere genellikle anorganik ya da organik asit çözeltisi içinde uygulandıklarından bu ismi alırlar. Hidroksil, karboksil, sülfon gibi oksokrom grupları içerirler. Bu boyalar çözelti içinde negatif yük verecek şekilde iyonlaşırlar. Suda çözünebilir anyonik bileşiklerdir. Kimyasal olarak antrakinon, ksantan, azo, nitro ve

trifenilmetan türevi boyalardır. Yün, naylon, ipek gibi kumaşların yanısıra deri, kağıt ve mürekkeplerde de kullanılmaktadır.

3.1.2 Bazik Boyar Maddeler

Katyonik boyar maddeler olarak da adlandırılan bazik boyalar çözeltide katyon haline gelirler ve akrilik yüzeyleri boyamada kullanılırlar. Asidik banyolar içinde uygulanırlar. Uygulama buldukları alanlar arasında mürekkep, kağıt, naylon ve polyester bulunur. Bazı azo, siyano, azin, difenilmetan, triarilmetan, oksazin ve antrakinon grubu içeren boyalar bazik boya sınıfına girmektedir.

3.1.3 Direkt Boyar Maddeler

Direkt boyalar suda çözünürlükleri yüksek olduğundan önceden bir işlem yapılmaksızın materyale doğrudan doğruya uygulanabilirler. Genellikle iyonik tuzlar ve elektrolitler içeren nötral ya da düşük bazik sulu çözeltide yüzeye uygulanırlar ve elektrostatik kuvvetlerle bağlanırlar. Naylon, kağıt, deri ve pamuk üzerine uygulanabilen direkt boyalar ftalosiyanın, azo, oksazin ve stilben türevi olabilirler.

3.1.4 Dispers Boyar Maddeler

Dispers boyaların sudaki çözünürlükleri düşüktür ancak disperse (dağılmış) hale geçip ester zincirleriyle etkileşebilirler. Bu sebeple polyester kumaş yüzeylerine iyi şekilde kaplanırlar. Bunun dışında poliamid, asetat ve plastik yüzeylere de uygulanırlar. Benzodifuranon, azo, antrakinon, nitro ve stiril türevi gruplar içerirler.

3.1.5 Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyalar genellikle pamuk ve yün gibi selüloz yapılı kumaşlarda kullanılırlar. Bazı fonksiyonel gruplar eklendiğinde naylon gibi yüzeylere kaplanmaları da mümkündür. Uygulandıkları yüzeye kovalent etkileşimlerle bağlanırlar. Bağlanma genellikle sıcaklık ve pH etkisiyle daha etkin şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

3.1.6 Vat Boyaları

Suda çözünürlükleri düşük olan bu boyalar, yün ve pamuk gibi selüloz yapılı kumaşlar için uygundur. Kimyasal olarak karmaşık yapılara sahiptirler. İndigoid ve antraknon grupları içerebilirler.

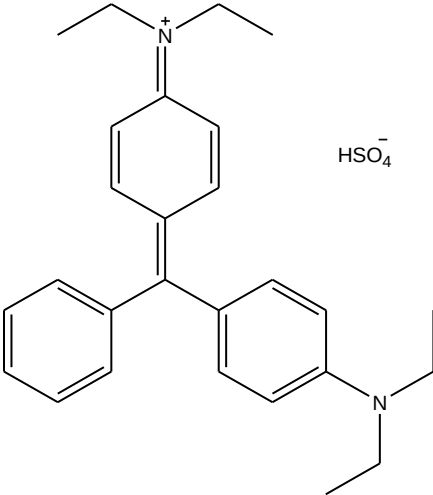
3.1.7 Kükürt Boyar Maddeleri

Kükürt boyaları siyah ve kahverengi gibi koyu renkler verirler. Kükürt ya da sodyum sülfid içeren organik bileşiklerdir. Çoğu yüzey için uygun olmalarına karşın, klorlu ortamda renkleri açılır.

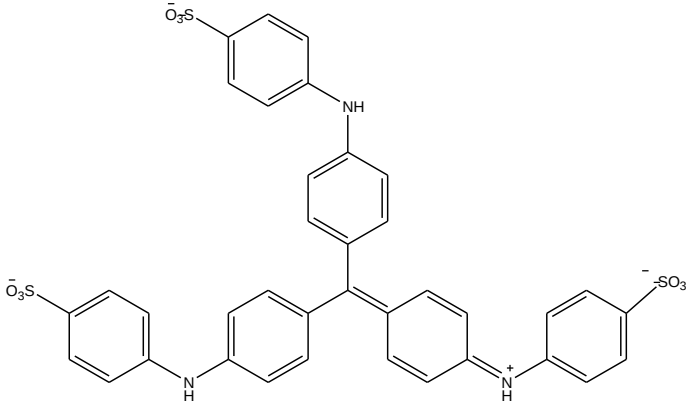
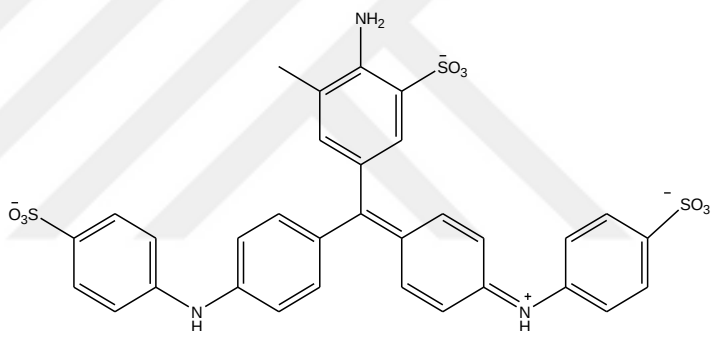
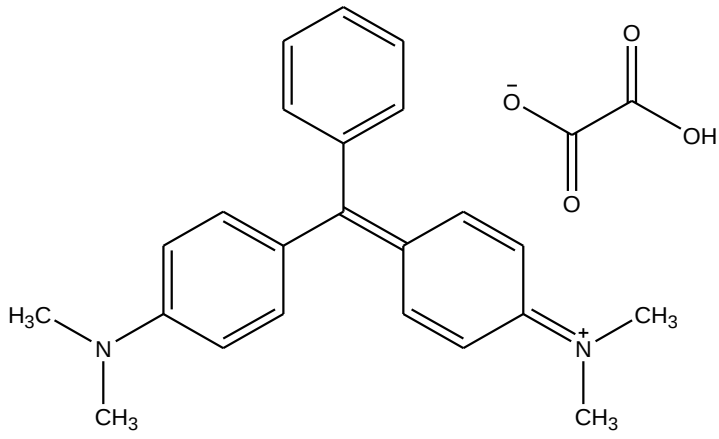
3.2 Seçilen Boyar Maddeler

Doktora tez çalışmasında kullanılmak üzere seçilmiş olan boyar maddeler Brilliant Yeşili (BY), Anilin Mavisi (AM), Malakit Yeşili (MY), Kongo Kırmızısı (KK) ve Brilliant Krezil Mavisi (BKM)'dir. Bu boyar maddelerin sınıflandırılması aşağıdaki Çizelge 3. 2'de verilmiştir:

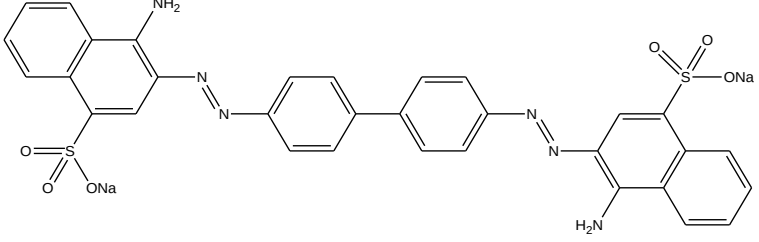
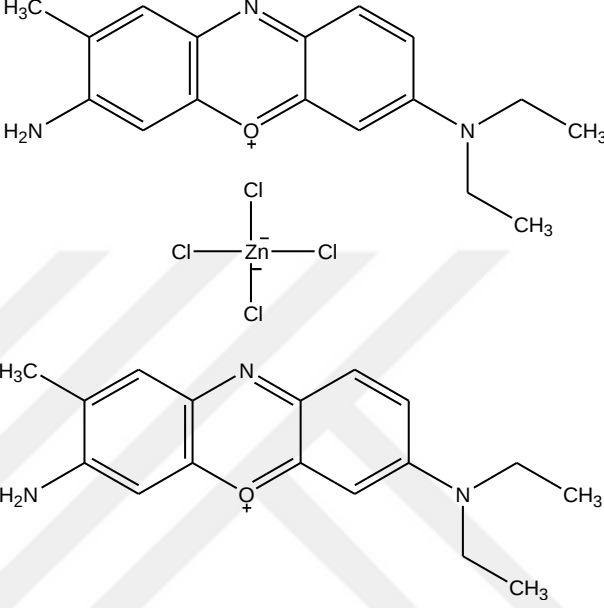
Çizelge 3. 2 Çalışmada seçilen boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar Madde	Sınıfı	Molekül Şekli
Brilliant Yeşili (BY)	Katyonik (Trifenil)	

Çizelge 3. 2 Çalışmada seçilen boyar maddelerin sınıflandırılması (devamı)

Anilin Mavisi (AM) (Metil Mavisi ve Su Mavisi Karışımı)	Anyonik (Trifenil)	Metil Mavisi:  Su Mavisi: 
Malakit Yeşili (MY)	Katyonik (Trifenil)	

Çizelge 3. 2 Çalışmada seçilen boyar maddelerin sınıflandırılması (devamı)

Kongo Kırmızısı (KK)	Anyonik (Diazo)	
Brilliant Krezil Mavisi (BKM)	Katyonik (Oksazin)	

3.3 Boyar Maddelerin Sulardan Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler

Boyar madde içeren atıksuların arıtılması için önerilmiş pek çok yöntem vardır. Bu yöntemler koagülasyon, kimyasal oksidasyon, membran ayırma yöntemleri, elektrokimyasal işlemler, aerobik ya da anaerobik degradasyon gibi çok çeşitli olsa da her birinin kendine özgü kısıtlamaları vardır. Özellikle yüksek maliyet ve atık üretimi, tekstil endüstrisindeki boyalı atıksuların muamele edilmesini güçleştirmektedir [94].

Suların muamele edilmesinde kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ve bunların boya arıtımında gösterdikleri avantaj ile dezavantajları Robinson ve diğerleri ile Salleh ve diğerlerinin çalışmalarından derlenerek Çizelge 3. 3'de özetlenmiştir [17], [95].

Çizelge 3. 3 Boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler

Yöntemler	Avantajlar	Dezavantajlar
Kimyasal Yöntemler		
Oksidasyona dayalı işlemler	Uygulama kolaylığı	Farklı kimyasallarla aktivasyon gerekmesi
Fenton reaktifi	Suda çözünen ve çözünmeyen boyaların renksizleştirilebilmesi	Atık çamur oluşumu
Ozonlama	Gaz halinde uygulanabilmesi, su hacmini arttırmaması	Yarı-ömrünün kısa olması (20dk)
Fotokimyasal işlemler	Atık oluşturmaması	Yan ürün oluşumu
Sodyum hipoklorür (NaOCl)	Azo bağlarının kırılmasını başlatması ve hızlandırması	Aromatik amin oluşumu
Elektrokimyasal işlemler	Kimyasal kullanılmaması ve atık oluşturmaması	Yüksek akış hızı
Biyolojik Yöntemler		
Beyaz çürükçül mantar	Enzim kullanarak boyar maddelerin degradasyonu	Enzim üretiminin güvenilir / tekrarlanabilir olmaması
Karışık bakteri kültürleri	24-30 saat arasında renksiz hale getirmesi	Azo boyar maddelere uygulanamaması
Mikrobiyal biyokütle ile adsorpsiyon	Bazı boyaların mikrobiyal türlere ilgisi olması	Tüm boyalara uygulanamaması
Anaerobik yöntemler	Azo ve diğer suda çözünür boyaların renksizleştirilmesi	Metan ve hidrojen sülfür üretilmesi

Çizelge 3. 3 Boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler (devamı)

Fiziksel Yöntemler				
Aktif karbon üzerine adsorpsiyon		Farklı tür boyaların uzaklaştırılabilmesi		Oldukça pahalı olması
Membran teknikleri	filtrasyon	Tüm boyarmaddelere uygulanabilmesi		Konsantre atık çamur oluşumu
İyon değişirme		Adsorban kaybı olmaksızın rejenere edilebilmesi		Tüm boyar maddeler için uygun olmaması
Işınlama		Laboratuvar ölçeğinde etkin oksidasyon		Çok miktar çözünmüş oksijen gerekmesi
Elektrokinetik koagülasyon		Ekonomik		Fazla miktar atık çamur oluşumu

3.4 Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

Çözelti pH'ı, ortam sıcaklığı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ya da adsorban miktarı gibi boyar madde adsorpsiyonuna etki eden pek çok parametre vardır. Bu faktörlerin optimizasyonu özellikle büyük ölçekli uygulamaların geliştirilebilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

3.4.1 Çözelti pH'ının Etkisi

Atıksu arıtımında bir adsorbanın kapasitesini belirleyen en önemli faktörlerden biri çözelti pH değeridir. pH'daki değişimler adsorplanan molekülün iyonizasyon derecesini ve adsorbanın yüzey özelliklerini de değiştirebileceğinden adsorpsiyon etkisinin çözelti pH'ına bağlı olduğu söylenebilir [18].

Adsorban ve adsorbat türüne bağlı olarak adsorpsiyon daha asidik ya da bazik ortamda daha etkin şekilde gerçekleşebilmektedir. İbrahim ve diğerleri RB4 boyar maddesinin modifiye edilmiş arpa samanı üzerine adsorpsiyonunun pH 3 seviyelerinde maksimum etkinliğe ulaştığını belirlemişken [96], Chowdury ve diğerleri ananas bitkisi üzerine bazik yeşil 4 boyar maddesinin adsorpsiyonunun pH 10 için maksimum olduğunu gözlemlemişlerdir [97].

Adsorban yüzeyinin adsorban etkinliği ve yüzeydeki aktif bölgelerin türü sıfır yük noktası (point of zero charge), pH_{pzc} , olarak adlandırılan bir faktör ile belirlenir [98]. Bu nokta, yüzey yükünün sıfır olduğu pH olarak da tanımlanır ve bir yüzeyin elektrokinetik özellikleri hakkında bilgi verir. Araştırmacılar özellikle doğal mazlemeler veya atıklarla hazırlanan adsorbanların karakterizasyonunda pH_{pzc} 'yi belirlemişlerdir [99], [100]. Eğer pH pH_{pzc} 'den büyükse katyon adsorpsiyonu, küçükse anyon adsorpsiyonu adsorban tarafından tercih edilmektedir.

3.4.2 Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyona etki eden bir başka önemli parametre de sıcaklıktır çünkü adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla değişecektir [101]. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarında bir artış oluyorsa işlem endotermiktir. Bu, genellikle boya moleküllerinin sıcaklıkla hızlarının artması ya da aktif bölge sayısındaki artışla açıklanmaktadır. Ters durum, yani sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun azalması ise boya ve adsorban üzerindeki aktif bölgeler arasındaki kuvvetlerin azalması ile açıklanmaktadır [95].

Şimdiye dek gerçekleştirilmiş çalışmaların neredeyse hepsinde sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bunlardan bazılarında adsorpsiyon endotermik, bazılarında ise ekzotermik bir işlemdir.

Yagub ve diğerleri'nin çalışmasına göre 313 - 333 K sıcaklık aralığında, metilen mavisi boyar maddesinin çam ağacı yaprakları üzerine adsorpsiyonu endotermiktir [12]. Sadaf ve Bhatti ise 303 ve 333 K aralığında indosol siyahının fıstık kabuğu üzerine adsorpsiyonunu incelemişler ve işlemin ekzotermik olduğunu göstermişlerdir [102].

Sıcaklık, aynı boyar maddenin farklı adsorbanlar üzerine adsorpsiyonuna farklı şekillerde de etki edebilmektedir. Örneğin kongo kırmızısı adsorpsiyonunun, kaolin ile gerçekleştirildiğinde ekzotermik [68], atık çamur ile gerçekleştirildiğinde endotermik özellik gösterdiği görülmüştür [103].

3.4.3 Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorplanan boyar madde miktarı başlangıç konsantrasyonuna oldukça bağlıdır. Genellikle başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesinde azalma

görülmektedir. Bunun sebebi, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin hızla doygunluğa ulaşmasıdır [18]. Öte yandan başlangıç konsantrasyonundaki artış kütle transferinin hızlanmasını sağlayacağından adsorban kapasitesinde artışa da sebep olabilmektedir [104].

Namasiyavam ve diğerleri asit viyole boyasının kırmızı çamur üzerine adsorpsiyonunu 10-40 mg.L⁻¹ aralığında incelemiş ve artan konsantrasyonla adsorpsiyon yüzdesinin yarı yarıya azaldığını görmüşlerdir [105]. De Luna ve diğerleri de aktif karbon üzerine eriokrom siyahı boyasının adsorpsiyonunda geniş bir başlangıç konsantrasyonu aralığı incelemiş (30-150 mg.L⁻¹) ve adsorpsiyon yüzdesinin % 45'den % 10'a indiğini göstermişlerdir [106].

3.4.4 Adsorban Miktarı Etkisi

Bir adsorbanın belirli koşullar altındaki kapasitesinin incelenmesinde, kullanılan adsorban miktarı da önemli bir parametredir. Çoğunlukla artan adsorban miktarına karşılık kirletici adsorpsiyonunun yüzdesi de artmaktadır. Bunun başlıca sebebi adsorban yüzeyindeki aktif sorpsiyon bölgelerinin sayısındaki artıştır. İşlemin ekonomik olması için mümkün olan en az miktar adsorbanla maksimum miktar boyar maddeyi tutabilmek gerekmektedir.

SEÇİLEN BOYAR MADDELER İLE GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ADSORPSİYON UYGULAMALARI

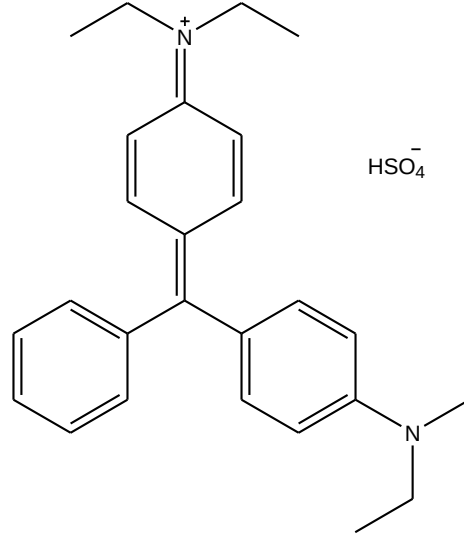
Endüstriyel atıksular insan sağlığı ve ekolojik dengeye zararı olan çok çeşitli organik bileşikler ve zehirli maddeler içermektedir. Boyar madde kullanımı yaygın olan tekstil, boya, plastik, ilaç, kozmetik ve kağıt sanayiilerinin atıklarında bu zehirli maddeler bulunabilmektedir. Kullanılan boyar maddelerin toksik etki göstermeyenleri dahi renk verdikleri sularda ışık geçişini engelleyerek sualtı yaşıntısına zarar verebilmektedir.

Özellikle normal su arıtım işlemlerine direnç gösteren azo boyar maddeler için etkili arıtma yöntemleri geliştirilmesi, çevre problemlerinin önüne geçilmesi için gerekli bir unsurdur. Bu sebeple mevcut yöntemler arasında hem çevre dostu hem de adsorban çeşitliliği ve tekrar kullanımı ile ekonomik bir yöntem olan adsorpsiyon her yıl yüzlerce araştırmanın konusu olmaktadır.

Bu bölümde, seçilmiş olan BY, AM, MY, KK ve BKM boyar maddelerinin sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasına yönelik gerçekleştirilmiş önceki çalışmalar derlenmeye çalışılmıştır.

4.1 Brilliant Yeşili ile Gerçekleştirilmiş Çalışmalar

Brilliant Yeşili (BY), triarilmetan türevi bir boyar madde olup ipek ve yün kumaşların boyanmasında kullanılmaktadır ve sindirildiğinde toksik özellik gösterdiği bilinmektedir. BY'nin atıksulardan uzaklaştırılması için daha çok doğal adsorban malzemeler seçilmiştir.



Şekil 4. 1 BY boyar maddesi

Ülkemizde de çoğunlukla araştırma konusu olan adsorpsiyon çalışmalarından birini Kışmir ve Aroğuz gerçekleştirmiş ve BY boyar maddesinin Fethiye Saklıkent bölgesinden elde edilen çamur üzerine adsorpsiyonu ile sulu ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamışlardır [107]. Hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri çok yüksek olmasa da Saklıkent çamurunun yaklaşık % 97 etkinlikle BY adsorpsiyonu için kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Bhattacharayya ve Sarma bir başka doğal malzeme, Neem ağacı yaprağı üzerine BY adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir [108]. Bu çalışmada özellikle düşük BY başlangıç konsantrasyonu ve yüksek adsorban miktarı ile yaklaşık %100'lük bir oranda BY'nin yaprak üzerinde tutunabileceğini söylemişlerdir.

Nandi ve diğerleri toksik BY boyar maddesini uzaklaştırmak için iyonik kristal yapıları bir tür kil olan kaolini kullanmışlardır [109].

Mane ve Babu da 2011 yılında kereste endüstrisi atığı olarak ortaya çıkan talaşı, NaOH ile muamele ederek adsorpsiyon denemelerinde kullanmış ve bu sayede ekonomik bir adsorban elde etmeyi amaçlamışlardır [110]. Mane ayrıca Mall ve Srivastava ile gerçekleştirdiği bir başka çalışmada da doğal bir adsorban olan pirinç kabuğu külü ile BY adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir [111].

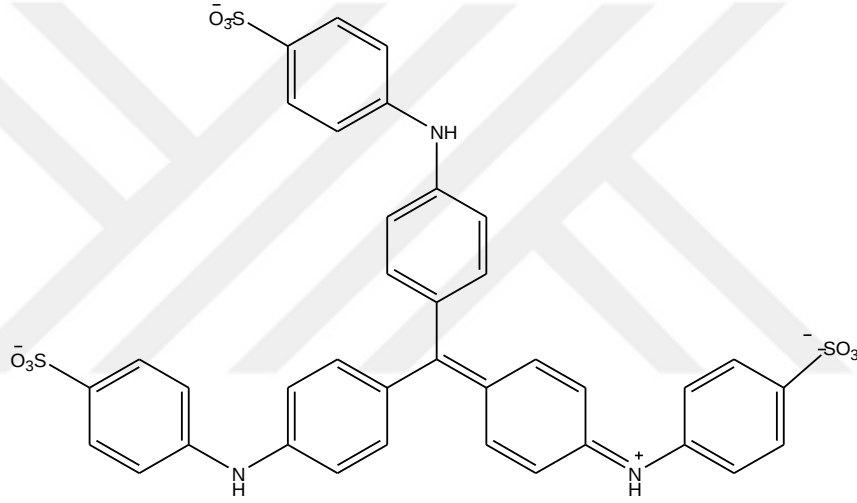
Çizelge 4. 1 BY ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban	Denge süresi (dakika)	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon izotermi	Adsorpsiyon kinetiği	Çalışma
Saklıkent Çamuru	120-360	1,18	Langmuir	Düşük sıcaklıklarda yalancı birinci mertebe Yüksek sıcaklıklarda yalancı ikinci mertebe	[107]
Neem Ağacı Yaprağı	300	215,5	Langmuir ve Freundlich	-	[108]
Kaolin	10-90	~30	Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	[109]
NaOH ile Muamele Edilmiş Talaş	180	45,3	R-P ve Temkin	Yalancı ikinci mertebe	[110]
Pirinç Kabuğu Külü	~300	24,2	Langmuir ve R-P	Yalancı ikinci mertebe	[111]

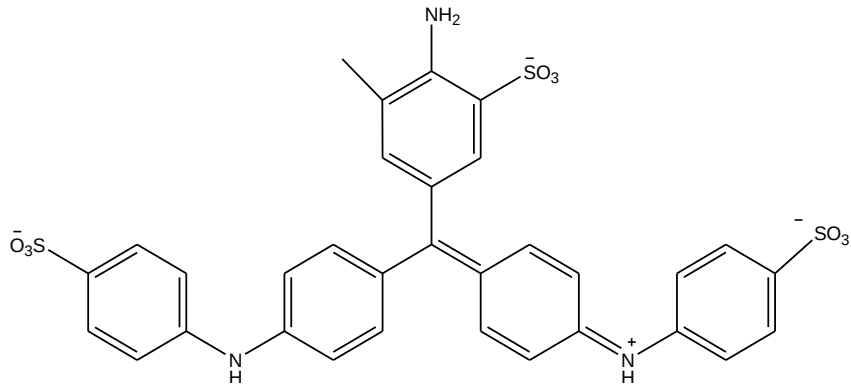
Çizelge 4. 1’den de anlaşılacağı üzere BY ile gerçekleştirilen çalışmaların çoğu Langmuir izotermine uygunluk göstermekte ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelini izlemektedir.

4.2 Anilin Mavisi ile Gerçekleştirilmiş Çalışmalar

Anilin Mavisi (AM) tıbbi laboratuvarlarda, floresans mikroskopisi çalışmalarında ve tekstilde kullanım alanı bulmaktadır [112]. MSDS tarafından özellikle sindirim sistemi üzerinde zararlı etkileri bulunduğu belirtilmiş (MSDS No: A6680) olmasına rağmen AM ile yapılmış olan çalışmaların sayısı oldukça azdır. AM, metil mavisi ve su mavisinin karışımı olarak bulunmaktadır.



Şekil 4. 2 Metil mavisi boyar maddesi



Şekil 4. 3 Su mavisi boyar maddesi

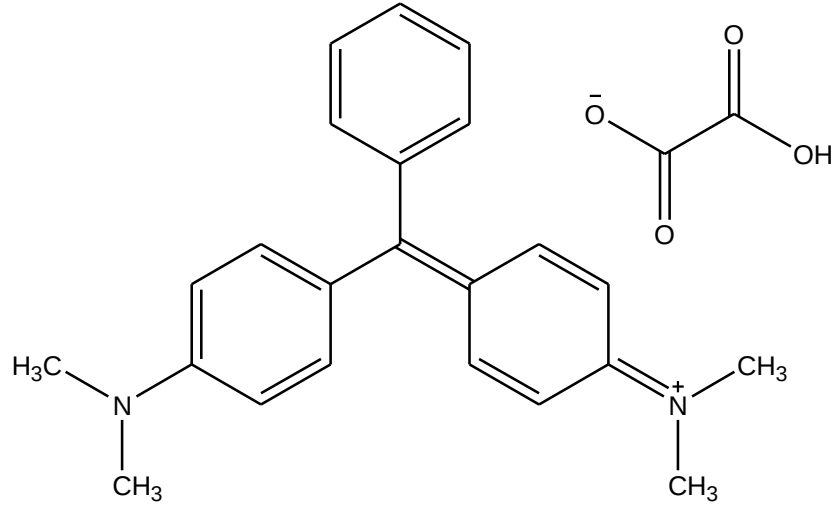
Safarik ve diğerleri ekmek mayası üzerine beş farklı boyar maddenin adsorpsiyonunu incelemiştir [113]. Bu boyar maddelerin biri de AM’dir.

Çizelge 4. 2 AM ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban	Denge süresi (dakika)	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon izotermi	Adsorpsiyon kinetiği	Çalışma
Manyetik Olarak Modifiye Edilmiş Ekmek Mayası	90	430,2	-	-	[113]
Modifiye Kaolin	180	2	Langmuir (Modifiye edilmeden önce Freundlich)	-	[112]
Polimer Kompozit	60	1,523	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe - 1	[114]

4.3 Malakit Yeşili ile Gerçekleştirilmiş Çalışmalar

Malakit yeşili (MY), trifenil grubu bir boyar maddedir. Tekstil, kağıt, deri, kozmetik, boya, ilaç, yiyecek ve petrokimya endüstrilerinde kullanım alanı bulmaktadır [115]. Protonlanmış azot grubundan dolayı zehirli, zararlı ve kanserojen etki gösteren [116] bu boyanın antiseptik olarak kullanılması ise sadece dış kullanım için uygundur.



Şekil 4. 4 MY boyar maddesi

MY'nin adsorpsiyonu için başta doğal malzemeler olmak üzere pek çok farklı adsorban kullanılmıştır. Hameed ve El Khaiary MY adsorpsiyonu için sıklıkla doğal malzemeleri kullanmışlardır. Bunlardan bazıları, hintkamışı tozu [62], bambudan hazırlanmış aktif karbon [117] ve pirinç kamışıdır [118]. Farklı araştırmacılar tarafından doğal malzeme olarak zeolit [119] ve bentonit [116] gibi killeri kullanılarak gerçekleştirilmiş çalışmalar da mevcuttur. Özellikle Han ve diğerleri tarafından MY'nin zeolit üzerine adsorpsiyonu çalışması adsorpsiyon kinetiğini alışılmışın dışında bir model olan Koble- Corrigan modeliyle açıkladığından farklılık teşkil etmektedir [119].

Doğal malzemelerin yanısıra MY adsorpsiyonu için Mansa ve diğerleri glisin ile modifiye edilmiş silika nanotancikleri [115] Rajabi ve diğerleri ise karboksil grubu ile fonksiyonlandıkları multi duvarlı karbon nanotüpleri kullanmışlardır [120].

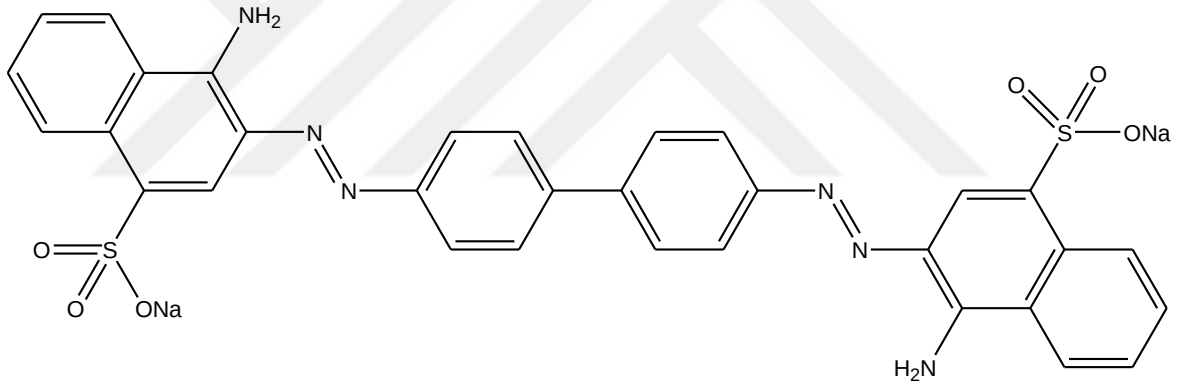
Çizelge 4. 3 MY ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban	Denge süresi (dakika)	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon izotermi	Adsorpsiyon kinetiği	Çalışma
Hintkamuşu Tozu	210	62,71	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[62]
Bambudan Elde Edilmiş Aktif Karbon	230	263,58	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[117]
Kömürleşmiş Pirinç Kamışı	120	148,74	Langmuir	Yalancı Birinci Mertebe	[118]
Bentonit	120	178,6	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[116]
Zeolit	480	24,5	Koble - Corrigan	Yalancı İkinci Mertebe	[119]
Glisin ile Modifiye Edilmiş Silika Nanopartikülleri	250	~ 63	Langmuir	Yalancı Birinci Mertebe	[115]
Multi Duvarlı Karbon Nanotüpler	10	11,73	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[120]

4.4 Kongo Kırmızısı ile Gerçekleştirilmiş Çalışmalar

Benzidin bazlı bir anyonik diazo boyası olan KK özellikle göz ve deri ile temas ettiğinde zararlı etkiler göstermektedir. Ağız yoluyla vücuda alınması durumunda ise toksik etkileri daha da artmakta olan KK ile uzun süren temasların tümör oluşumuna sebep olduğu bilinmektedir [121]. Bu sebeple KK'nın kullanımı pek çok ülkede yasaklanmıştır [122]. Ayrıca azo boyar maddelerin moleküler yapılarından dolayı biyodegradasyon ve fotokataliz ile parçalanmaları da oldukça zordur [22]. Bu sebeple adsorpsiyon ile KK'nın sudan uzaklaştırılması için yapılmış olan pek çok çalışma mevcuttur.

KK adsorpsiyonuna yönelik çalışmalar hem doğal hem de sentetik adsorbanlar ile gerçekleştirilmiştir. Bhattacharyya ve diğerleri hem doğal hem asit ile muamele edilmiş kaolinit ve montmorillonit killeri üzerine KK adsorpsiyonunu incelemişlerdir [123]. Doğal kaolinitte $0.028 \text{ mmol.g}^{-1}$ olan adsorpsiyon kapasitesinin asit ile muamele edilme sonucu $0.236 \text{ mmol.g}^{-1}$ 'a yükseldiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 4. 5 KK boyar maddesi

Wang ve diğerleri ise kabuklu canlılardan elde edilebilen kitosanı silika ile kompozit bir malzeme haline getirmiş ve elde edilen aerogelin KK adsorpsiyonunu incelemişlerdir [124]. Bu çalışmadaki yenilik, silikanın 17 mg.g^{-1} olan adsorpsiyon kapasitesinin kitosan eklenmesiyle 150 mg.g^{-1} 'a yükselmesidir.

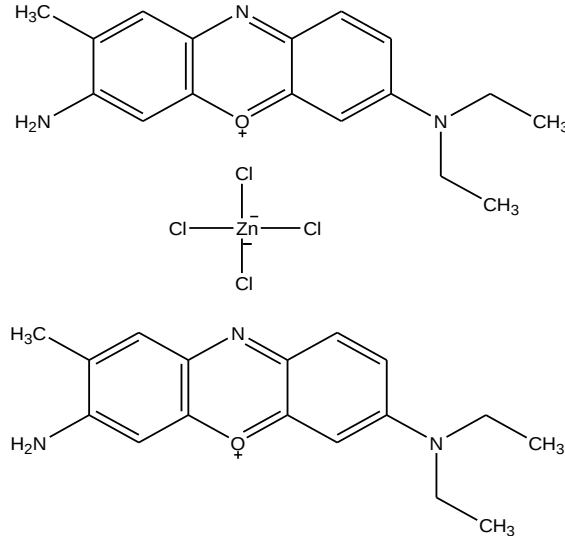
Mısır koçanının Fe_3O_4 ile manyetik olarak modifiye edildiği 2015 tarihli çalışmalarında Dong ve diğerleri de KK adsorpsiyonunun incelemişlerdir [125]. Han ve diğerleri de KK kolondan adsorpsiyonu için doğal bir malzeme olan pirinç çeltiğini kullanmışlardır [126].

Çizelge 4. 4 KK ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban	Denge süresi (dakika)	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon izotermi	Adsorpsiyon kinetiği	Çalışma
Kaolinit	120	0.0205 (mmol.g ⁻¹)	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[123]
Asit ile Muamele Edilmiş Kaolinit	120	0.0211 (mmol.g ⁻¹)	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[123]
Montmorillonit	120	0.0877 (mmol.g ⁻¹)	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[123]
Kitosan Silika Kompoziti	3000	150	-	Yalancı İkinci Mertebe	[124]
Mısır Koçanı	180	35.9		-	[125]
Manyetik Olarak Modifiye Edilmiş Mısır Koçanı	180	198.2	Langmuir	Yalancı İkinci Mertebe	[125]

4.5 Brilliant Krezil Mavisi ile Gerçekleştirilmiş Çalışmalar

Oksazin türevi bir boyar madde olan BKM, tekstil, kağıt, plastik, kozmetik ve ilaç sanayiilerinde kullanılmakta olan zararlı bir maddedir [127], [128].



Şekil 4. 6 BKM boyar maddesi

BKM'nin adsorpsiyon yöntemiyle sudan uzaklaştırılması amacıyla Mandal ve Ray nişasta katkılı akrilik hidrojel kullanmışlardır [129]. Bu çalışmada hidrojellerin etkinliklerini kaybetmeden beş döngüde kullanılabileceğini göstermişlerdir.

BKM'nin çeşitli maddeler üzerine adsorpsiyonu ülkemizde de çeşitli araştırma gruplarınca inceleme konusu olmuştur. İyim ve Güçlü Eskişehir'den alınan doğal kil [130], Akkaya ve diğerleri çapraz bağlı akrilik asit/akrilamidopropan sülfonik asit hidroveli [131], Karadağ ve diğerleri ise akrilamid/itakonik asit hidrojelleri ile [132] BKM adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Çizelge 4. 5 BKM ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban	Denge süresi (dakika)	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon izotermi	Adsorpsiyon kinetiği	Çalışma
Nişasta Katkılı Akrilik Hidrojel	~2500	~200	Fritz – Schönder	Parçacık İçi Dağılım	[129]
Doğal Kil	480	42	Freundlich	Yalancı Birinci Mertebe	[130]
Çapraz Bağlı Akrilik Asit/Akrilamidopropan Sülfonik Asit Hidrojeli	~600-1440	3000	Langmuir ve Freundlich	Yalancı Birinci Mertebe	[131]
Akrilamid/İtakonik Asit Hidrojelleri	1440	-	Langmuir	-	[132]

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneyisel çalışmaların ilk kısmında incelenecek olan boyarmaddelerin stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stok çözeltiler kullanılarak hazırlanmış olan belirli konsantrasyonlardaki boyar maddeler deney kabı olarak kullanılan erlenlere alınmıştır. Bu erlenlerin içine hassas terazide tartılmış belirli miktardaki kuru reçineler ilave edilmiştir. Sabit sıcaklıklı çalkamalı su banyosuna alınan örnekler adsorpsiyon işlemi boyunca belirli hızda çalkalanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini belirleyebilmek için belirli aralıklarla erlenlerden alınan örneklerin absorbans değerleri UV-Vis spektrofotometre yardımıyla okunmuştur. Absorbans değerlerinin spektrofotometreden okunabilmesi için boyar madde çözeltileri öncelikle reçineden ayrılmıştır. Okunan absorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek amacıyla, konsantrasyon değerleri bilinen standart çözeltilerin absorbansları konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmiştir. Boyar maddelerin bilinen konsantrasyonlardaki standartlarından elde edilen kalibrasyon eğrileri ile konsantrasyon hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

Denge konsantrasyon değerleri ve adsorban üzerinde adsorbe olan boyar madde miktarlarından faydalanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş, izotermilere ait sabitler hesaplanarak adsorpsiyon etkinliği bulunmaya çalışılmıştır. Bunun yanında adsorpsiyon işleminin yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modellerinden hangisine uyduğu belirlenmiştir.

Boyar maddelerin kullanılan adsorbanlar üzerindeki etkinliğini belirlemek ve optimum parametreleri hesaplayabilmek için temas süresi, adsorban reçine miktarı, kirletici başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve pH denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Bu işlemlere ek olarak boyar maddelerin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonları sürekli sistemde de incelenmiştir. Sürekli sistem denemeleri özel yapım cam kolonlarda gerçekleştirilmiştir. Belirli miktar reçine, cam yünü ile desteklenmiş kolona doldurulmuştur. Boyar maddenin 20 mg.L⁻¹'lik çözeltisi sabit bir akış hızında yer çekimi etkisiyle kolondan geçirilmiş (1 mL.dk⁻¹) ve bu şekilde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda adsorbanın yeniden kullanımını inceleyebilmek için, uygun bir çözücü aynı akış hızıyla kolondan geçirilerek, yüzeyde tutunmuş madde desorbe edilmiştir. En son destile su ile yıkanarak temizlenen kolon yeni adsorpsiyon döngülerinde kullanılmıştır.

5.1 Kullanılan Malzeme ve Materyaller

Bu kısımda, boyar maddelerin reçine üzerine adsorpsiyon işleminde kullanılan cihaz ve kimyasallar, özellikleri ile birlikte belirtilmiştir.

Önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere denemelerde kirletici boyar madde olarak:

- Brilliant Yeşili (BY),
- Anilin Mavisi (AM),
- Malakit Yeşili (MY),
- Kongo Kırmızısı (KK)
- Brilliant Krezil Mavisi (BKM)

seçilmiştir.

Bu çalışmada söz konusu boyar maddelerin,

- XAD-4
- XAD-7
- XAD-16

reçineleri üzerine adsorpsiyonları incelenmiştir.

5.1.1 Cihazlar

Denemelerdeki tartımlar Sartorius Basic marka hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir. Tartımlar virgülden sonra dört basamak hassasiyeti ile alınmıştır. Kesikli sistem adsorpsiyon denemeleri için sabit sıcaklıklı çalkalayıcı su banyosu olarak GFL marka, 1083 model yatay çalkalayıcı kullanılmıştır. Çalkalama hızı tüm denemeler için 120 rpm olarak belirlenmiş, sıcaklık ise 298 K ile 333 K arasında farklı değerlere ayarlanmıştır. Kullanılan sabit sıcaklıklı, çalkalamalı su banyosu Şekil 5. 1’de gösterilmiştir.



Şekil 5. 1 Denemelerde kullanılan sabit sıcaklıklı, çalkalamalı su banyosu

Boyar maddenin adsorban reçine üzerine tutunmasının incelenmesinde konsantrasyon ölçümü için ise Shimadzu, UVmini-1240 model UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. Ölçümler her boyar maddenin kendi $\lambda_{\max}$ değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

pH ölçümleri, WTW marka inoLab pH7110 model pHmetre ve cam elektrot kullanılarak yapılmıştır. pH ayarlamaları için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılmıştır.

5.1.2 Kirletici Maddeler

Kullanılan boyar maddeler Merck firmasından satın alınmış olup ilave saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır. Boyar maddelerin kristal halleri ve çözeltideki renkleri Şekil 5. 2’de verilmiştir.



Şekil 5. 2 Denemelerde kullanılan boyar maddeler

- BY, özellikle ipek ve yün kumaşların boyanmasında kullanılan triarilmetan yapısına sahip bir boyar maddedir. Seyreltik alkol ile hazırlanmış olan çözeltisi Doğu Avrupa ve Rusya’da antiseptik olarak kullanılmakta olsa da yutulduğunda zehirli olduğu ve göz gibi mukoza dokuları için oldukça zararlı olduğu belirlenmiştir.

- AM de triarilmetan türevi bir boyar maddedir ve metil mavisi ile su mavisi boyar maddelerinin karışımıdır. Biyolojik uygulamalarda kullanılan çözünürlüğü yüksek bir boyadır. Aynı zamanda floresans özellik gösterdiği için floresans mikroskopisinde de kullanılmaktadır.
- MY ipek, deri ve kağıt gibi materyallerin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyar madde, renginin malakit mineraline olan benzerliğinden dolayı malakit yeşili ismini almıştır. Normalde yeşil renkli olan sulu çözeltisi pH 1,8'in altında sarı, 11,5'in üzerinde ise renksiz olduğu için pH indikatörü olarak kullanılabilir. Aynı zamanda antiseptik özellik gösterdiği bilinmektedir.
- Bir diazo boyar madde olan KK'nin suda ve organik çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Selüloza karşı yüksek ilgisi bulunmasına rağmen, zehirli etkileri sebebiyle tekstilde kullanımı oldukça sınırlandırılmıştır. pH 3'ün altında mavi, 5,2'nin üzerinde kırmızı renkli çözelti oluşturması sebebiyle indikatör olarak kullanılması mümkündür. Bunun dışında biyokimyasal olarak bakterilerin lekelenmesi işleminde de kullanım alanı bulmaktadır.
- BKM oksazin esaslı bir boyar maddedir. Biyokimyasal işlemlerde lekelenme amaçlı sıklıkla kullanılan bir malzemedir.

Seçilen beş boyar maddeye ait bazı fizikokimyasal özellikler Çizelge 5. 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5. 1 Seçilen kirletici boyar maddelerin bazı fizikokimyasal özellikleri

	Brilliant Yeşili	Anilin Mavisi	Malakit Yeşili	Kongo Kırmızısı	Brilliant Krezil Mavisi
Kimyasal Formül	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$	$C_{32}H_{25}N_3O_9S_3Na_2$	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$(C_{17}H_{20}ClN_3O)_2 \cdot ZnCl_2$
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	482,63	737,72	463,50	696,69	771,92
λ_{max} (nm)	625	610	615	498	622
Renk	Koyu Yeşil	Mavi-Siyah	Koyu Yeşil	Kırmızı	Koyu Mavi
Sudaki Çözünürlük (20°C)(g/L)	100	1	60	10	1

5.1.3 Adsorban Reçineler

Denemelerde adsorban olarak polistiren divinil benzen esaslı XAD-4 ve XAD-16 reçineleri ile poliakrilik ester esaslı XAD-7 reçinesi kullanılmıştır. Reçineler adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmadan önce üzerlerinde kalmış olabilecek tuz gibi safsızlıklardan arındırmak amacıyla saf su ile birkaç kez yıkanmış ve 80°C'lik etüvde 24 saat boyunca bekletilerek kurutulmuşlardır. Reçineler daha sonra kullanılmak üzere, ışık ve hava geçirmeyen kaplarda muhafaza edilmişlerdir.

Amberlite XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinin Rohm ve Haas Şirketi'nden alınan bazı fiziksel özellikleri Çizelge 5. 2'de verilmiştir.

Çizelge 5. 2 Seçilen adsorban maddelerin bazı özellikleri

Reçine	Kimyasal Yapı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Yüzey Polarlığı
XAD-4	PS-DVB	750	5,5-8	0,98	Apolar
XAD-7	Akrilik Ester	380	45-50	1,14	Polar
XAD-16	PS-DVB	800	20-25	0,55	Apolar

5.1.3.1 Adsorban Reçinelerin Karakterizasyonu

Denemelerde kullanılan Amberlite XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinin yüzey ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için FTIR, BET ve BJH yöntemlerine başvurulmuştur. Ayrıca termal dayanıklılığın ölçülmesi için her üç reçinenin de erime noktası tayin edilmeye çalışılmış ve 400°C'ye kadar reçinelerin erime ya da yanma göstermediği gözlemlenmiştir. Bu da seçilen reçinelerin termal açıdan kararlı yapıda olduklarını ve yüksek sıcaklıklı uygulamalar için uygun olduklarını göstermektedir.

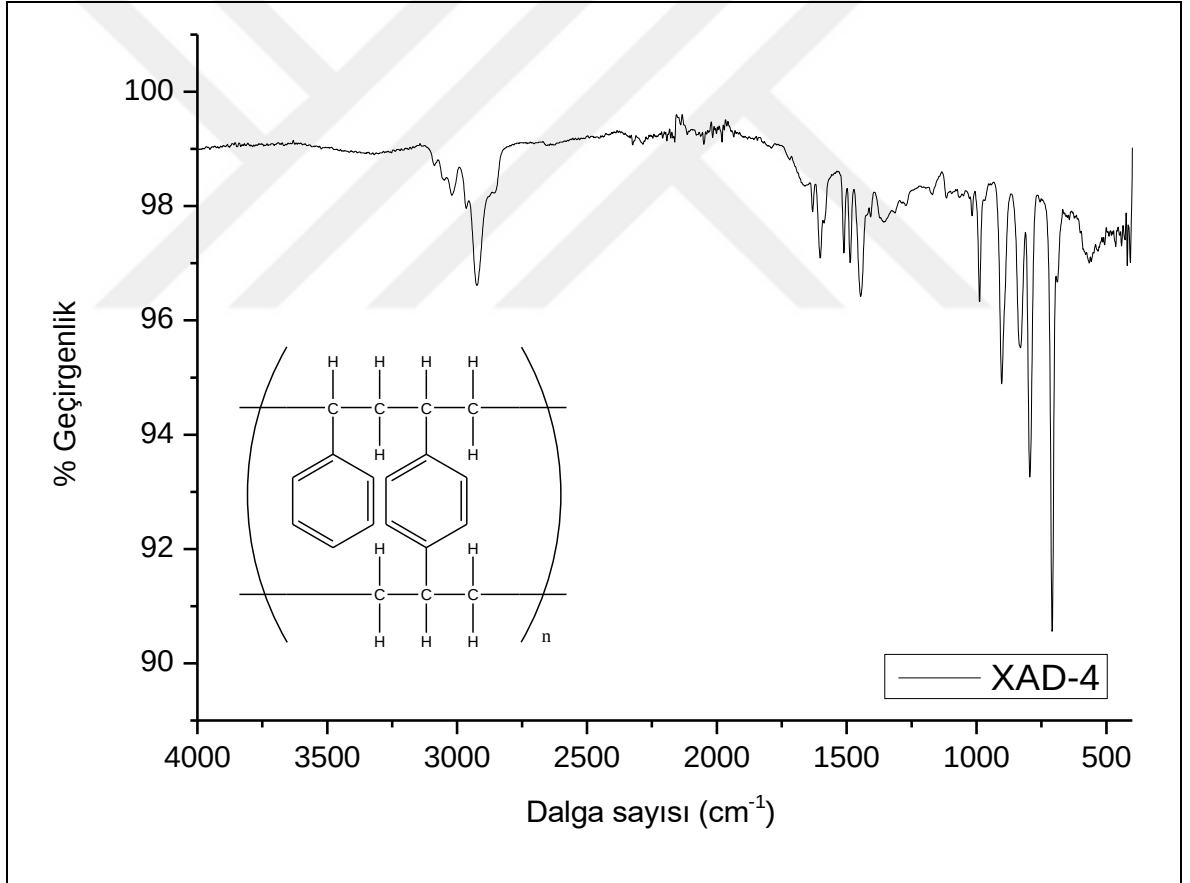
Yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve ortalama gözenek hacmi gibi yüzey özellikleri Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity Analyzer (Micromeritics Instrument Corporation, USA) cihazında Brunauer–Emmet–Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodlarının uygulanması ve N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin çizilmesi ile hesaplanmıştır. Analizden önce örnekler 10 saat boyunca 70°C'de Micromeritics FlowPrep 060 Sample Degas System (Micromeritics Instrument Corporation, USA) cihazında degaze edilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 5. 3'de gösterilmiştir. Burada δ_{BET} BET yüzey alanını, δ_{BJH} BJH yüzey alanını; D_{BET} ve D_{BJH} BET ve BJH modelleri ile elde edilmiş olan ortalama gözenek çapını ifade etmektedir. V_{BET} ve V_{BJH} ise sırasıyla BET ve BJH modelleri ile hesaplanmış ortalama gözenek hacmini göstermektedir.

Ölçümlerden elde edilen sonuçlardan BET yüzey alanı, ticari olarak ifade edilmiş değerlerle oldukça yakındır.

Çizelge 5. 3 Seçilen adsorbanların yüzey özellikleri

Adsorban	δ_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	δ_{BJH} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$\langle D_{\text{BET}} \rangle$ (nm)	$\langle D_{\text{BJH}} \rangle$ (nm)	V_{BET} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{BJH} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
XAD-4	834,47	648,50	5,63	6,85	1,18	1,11
XAD-7	427,84	297,85	4,78	6,15	0,51	0,46
XAD-16	810,40	629,92	8,13	10,13	1,65	1,62

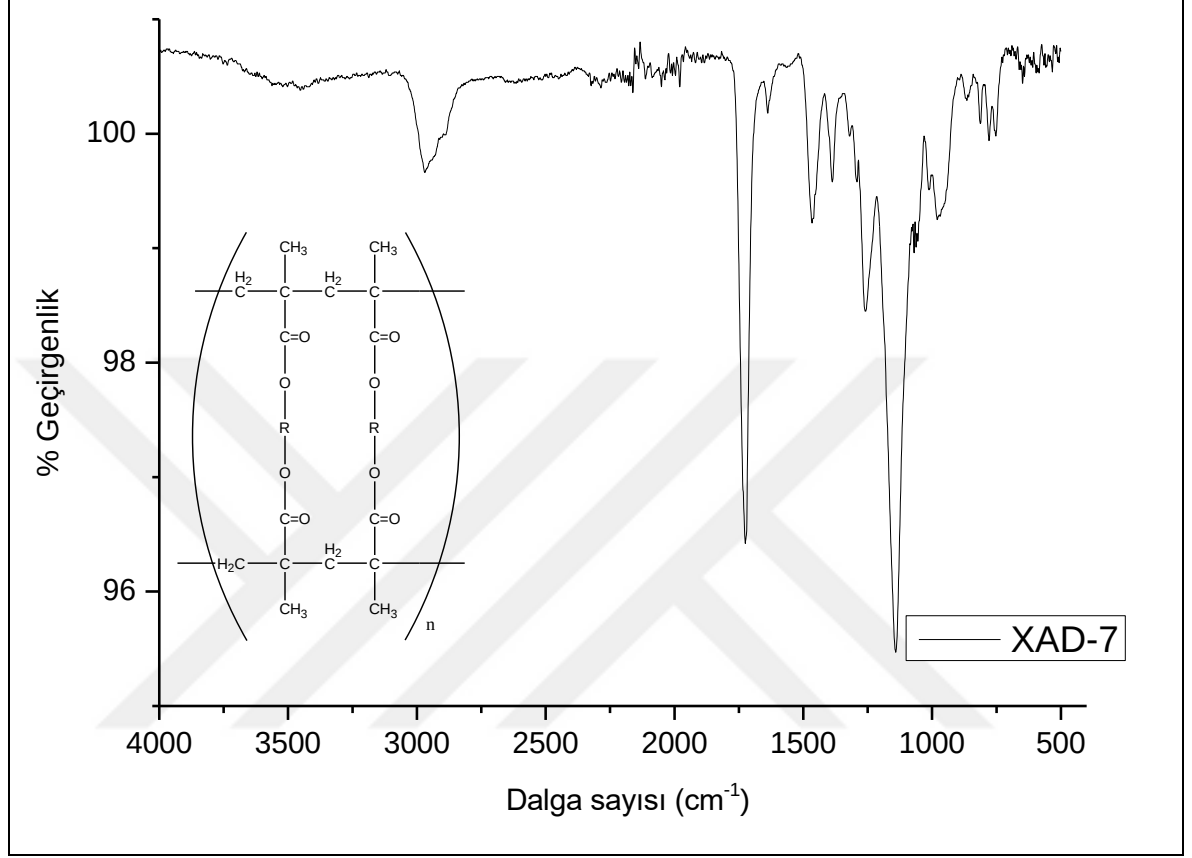
FTIR ölçümleri Perkin Elmer Spectrum Two cihazında $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, 6 tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. XAD-4, XAD-7 ve XAD-16'ya ait FTIR spektrumları Şekil 5. 3 – 5. 5 'de verilmiştir. (Molekül yapıları spektrum üzerindeki iç setlerde görülmektedir.)



Şekil 5. 3 XAD-4 FTIR spektrumu

Polistiren divinil benzen yapılı XAD-4 ve XAD-16'nın FTIR spektrumlarının birbirine oldukça benzer olduğu görülmüştür. Molekül yapıyla karşılaştırıldığında da XAD-4 ve XAD-16 için beklenen pikler gözlenmiştir.

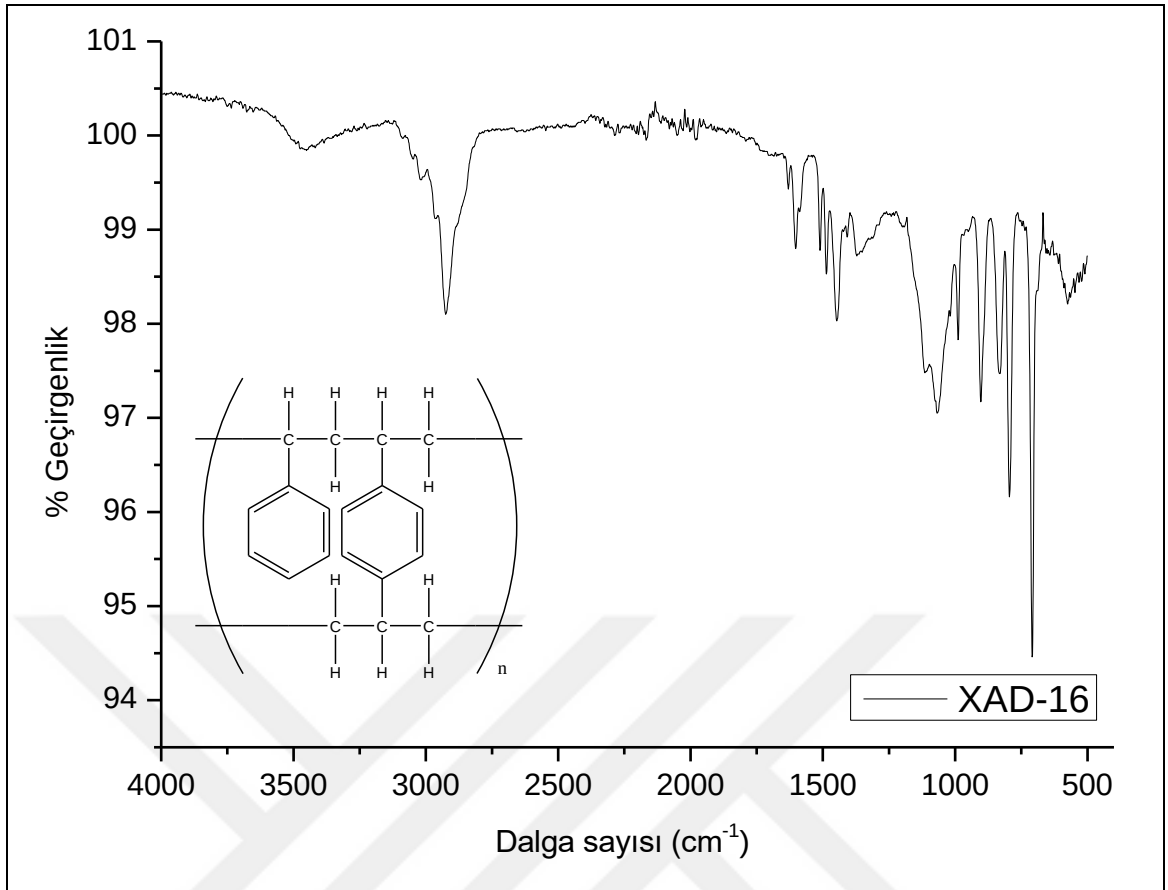
Burada 3000 cm^{-1} 'e yakın görülen pik C-H gerilmelerine aittir. 1500 ile 1750 cm^{-1} arasında görülen üç pik aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Parmakizi bölgesinde $700 - 900\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler de yine aromatik halkaya aittir.



Şekil 5. 4 XAD-7 FTIR spektrumu

XAD-4 ve XAD-16'dan farklı olarak XAD-7 akrilik ester yapısına sahiptir. 3000 cm^{-1} civarında görülmekte olan pik C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ester yapısına uygun olarak 1730 cm^{-1} 'de karbonil piki görülmektedir. Simetrik ve asimetrik C-O-C gerilmelerinden kaynaklanan pikler 1175 ve 1260 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1400 ve 1500 cm^{-1} 'de görülen pikler ise C-CH₃ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

XAD-7 için elde edilmiş olan FTIR spektrumunun reçinenin üretici firma tarafından verilen molekül yapısına uygun olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 5 XAD-16 FTIR spektrumu

5.2 Metodlar

Hazırlanan tüm çözeltilerde ultra saf su kullanılmıştır. İlk olarak boyar maddelerin, konsantrasyonları 1000 mg.L^{-1} olacak şekilde stok çözeltileri hazırlanmıştır. İstenen konsantrasyondaki çözeltiler, bu stok çözeltiden seyreltilerek elde edilmiştir.

UV-Vis spektrofotometrede konsantrasyon tayini yapılabilmesi amacıyla her bir boyar madde için Lambert-Beer Kanunu'ndan sapma olmayacak şekilde beş farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve yine her bir boyanın kendine özgü λ_{max} değerlerinde absorpsiyon ölçümü yapılmıştır. Hazırlanan kalibrasyon eğrileri ve doğru denklemlerinden yararlanılarak konsantrasyon hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

Kesikli yöntemden elde edilen veriler eşitlik (2.1) ve (2.2)'de yerlerine konularak adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon etkinliği, bu parametrelerin karşılaştırılması ile belirlenmiştir.

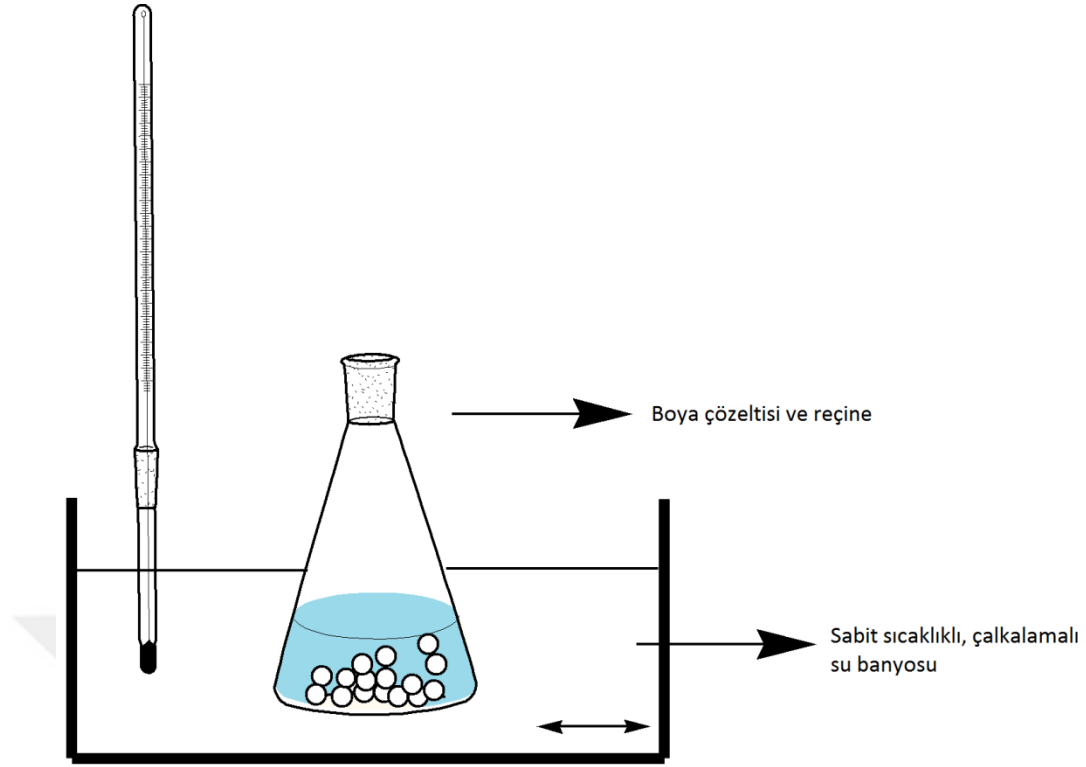
pH hesaplamaları için her boyar maddenin dalga boyunun değişmediği aralıklarda denemeler gerçekleştirilmiştir. AM için pH 5 değerinin altında, MY ve BY için pH 10'un altında, KK için pH 5'in üzerinde ve BKM için pH 10'un altında adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Bunun sebebi boyar maddelerin yapılarının ortam pH'ından ciddi şekilde etkilenmeleridir. Boyar madde yapısındaki değişimler $\lambda_{\max}$ değerini değiştirdiğinden bu pH'larda yapılan ölçümler karşılaştırma açısından sağlıklı olmamaktadır. KK için pH 5'in altında yüklü yapılar arasındaki rezonans dolayısıyla rengin maviye döndüğü bilinmektedir [66]. MY ve BY ise hidroksil iyonu varlığında beyaz bir çökelti oluşturarak çözeltiyi süspansiyon haline getirmekte ve rengini kaybetmektedir [133], [134]. AM boyar maddesi yapısındaki sülfü gruplarının sudaki çözeltide negatif hale gelmesiyle anyonik hale geçmektedir. Asidik koşullarda bu gruplar protonlandığından boya tekrar yüksüz hale gelmekte ve kapasitesi düşmektedir [135]. Oksazin türevi boyar maddelerin de bazik pH'da parçalandıkları bilinmektedir [136]. BKM adsorpsiyonu da bu sebeple pH 11 üzerinde incelenmemiştir.

Ayrıca sulu ortamda reçinelerin pH'ı etkileyip etkilemediğini görmek için boş denemeler gerçekleştirilmiş ve XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 için pH değerlerinin sırasıyla 7,62; 7,23 ve 6,94 olduğu gözlemlenmiştir.

Önceki bölümlerde belirtildiği gibi seçilen boyar maddelerin sentetik reçineler üzerine adsorpsiyonları kesikli ve sürekli olmak üzere iki sistemde incelenmiştir.

5.2.1 Kesikli Sistemde Gerçekleştirilen Denemeler

Stok çözeltilerden hazırlanmış olan 10 - 80 mg.L⁻¹ arasında değişen konsantrasyondaki boyar maddelerden alınan 25 mL çözelti, deney kabı olarak kullanılan 150 mL'lik erlenlere alınmıştır. Bu erlenlerin içine hassas terazide tartılmış 0,05 - 0,2 g aralığında kuru reçine eklenmiştir. 298 – 333 K aralığındaki değerlere ayarlanmış sabit sıcaklıklı çalkamalı su banyosuna alınan erlenler, adsorpsiyon işlemi boyunca 120 rpm'de çalkalanmıştır. Belirli zaman aralıklarıyla erlenlerden alınan örnekler, adsorban reçinelerden ayrılarak çözeltide kalan boyar maddelerin absorbans değerleri UV-Vis spektrofotometre yardımıyla okunarak konsantrasyonları belirlenmiştir.



Şekil 5. 6 Kesikli adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi

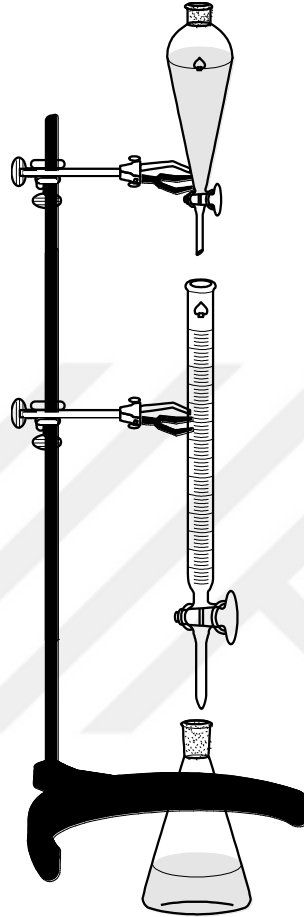
Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinin şematik gösterimi Şekil 5. 6'da verilmiştir.

5.2.2 Sürekli Sistemde Gerçekleştirilen Denemeler

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında dış çapı 20 mm, iç çapı 12 mm, uzunluğu 300 mm olan özel yapım cam kolonlar kullanılmıştır. Kolona destek amacıyla önce bir miktar cam yünü konulmuş, üzerine 0,5 g reçine ilave edilmiştir. Kolona su doldurularak iki saat boyunca kuru reçinelerin şişmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonucunda reçinelerin %100 oranında şiştiği gözlenmiştir.

İlgili boyar maddelerden alınan 20 mg.L⁻¹'lik çözelti 1 mL.dk⁻¹ akış hızında yer çekimi etkisi altında kolondan geçirilmiştir. Bu şekilde gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi, kolondan belirli zaman aralıkları ile alınan örneklerin absorbans değerlerinin UV-Vis spektrofotometrede okunmasıyla takip edilmiştir. Kolon doygunluğa ulaştıktan sonra uygun bir çözücü ya da çözelti (etanol, aseton vb.) yardımıyla reçinede tutulmuş olan boyar maddelerin desorpsiyonu incelenmiştir. Boyar madde desorpsiyonu sonrası kolon destile su ile yıkanıp temizlendikten sonra aynı kolon, aynı şartlar altında her bir

reçine beş kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu sayede reçinelerin rejenerasyonu gerçekleştirilmiş ve tekrar kullanımına ilişkin değerlendirmeleri yapılmıştır. Şekil 5. 7’de sürekli sistemde gerçekleştirilen denemeler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5. 7 Sürekli adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda, kirletici boyar madde olarak seçilmiş olan BY, AM, MY, KK ve BKM'nin ticari Amberlite XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri üzerine kesikli sistemdeki adsorpsiyonu için temas süresi, adsorban miktarı, kirletici başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi koşulların adsorpsiyon işlemine olan etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon reaksiyonlarının izotermi çizilerek Langmuir ve Freundlich izotermine olan uygunlukları belirlenmiştir. Kinetik hesaplamalarda yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe modelleri kullanılarak adsorpsiyon reaksiyonunun hangi mekanizmayı izlediği incelenmiştir. İzoterm ve grafikleri ile kinetik verilerden elde edilen bilgileri yorumlayabilmek için ayrıca termodinamik veriler olan ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanmıştır. Termodinamik veri sonuçları adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olup olmadığının yorumlanmasında kullanılmıştır. Sürekli sistemde ise özellikle reçinelerin tekrar kullanımına ilişkin incelemeler yapılmıştır. Bu amaçla beş döngüdeki adsorpsiyon etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

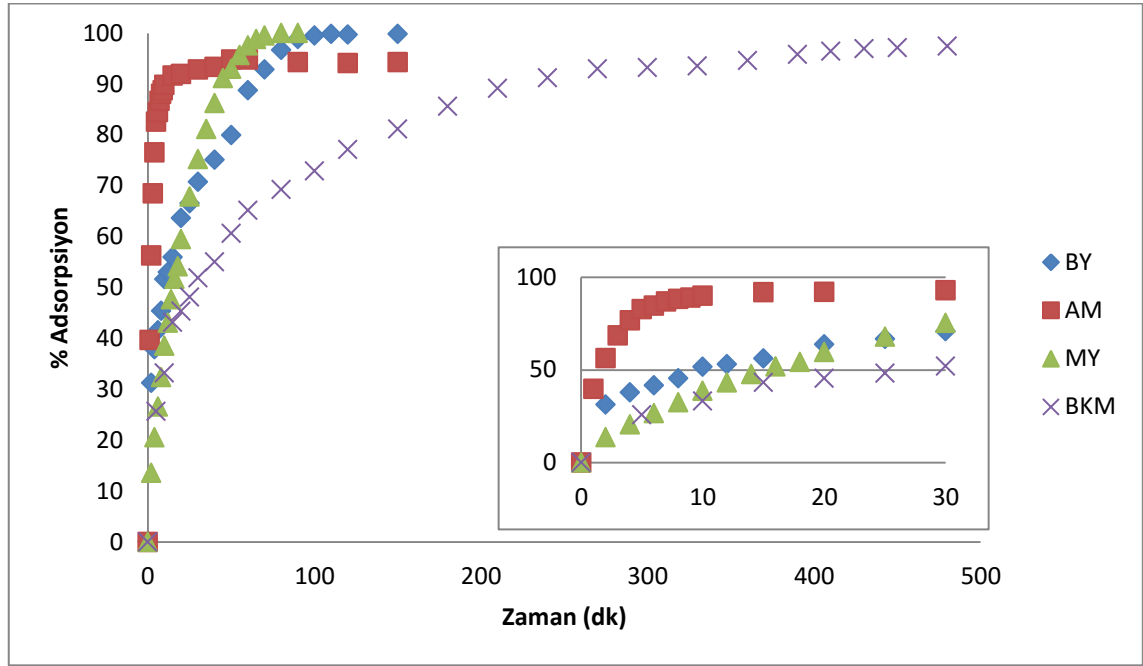
Sonuçlar her bir adsorban reçine başlığı altında incelenmiş, bu reçinelerin boyar maddeler ile adsorpsiyonlarına ilişkin hesaplama ve sonuçlar alt başlıklarda verilmiştir.

6.1 XAD-4 ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Bu bölümde BY, AM, MY ve BKM boyar maddelerinin XAD-4 polistiren divinil benzen reçinesi üzerine adsorpsiyon reaksiyonları incelenmiştir. Negatif yüklü KK'nın ise apolar XAD-4 reçinesi üzerine neredeyse hiç tutunmadığı görülmüştür. Bu sebeple XAD-4 ile KK adsorpsiyonu denemeleri ve hesapları yapılamamıştır.

6.1.1 Temas Süresi Etkisi

Reaksiyon süresinin belirlenebilmesi için adsorpsiyon dengesine ulaşılan dek reaksiyon devam ettirilmiş ve belirli aralıklarla örnekler alınarak çözeltideki adsorbat konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu amaçla 20 mg.L⁻¹ boyar madde çözeltisinden 25 mL alınarak 150 mL'lik erlene konmuş ve üzerine 0,2 g XAD-4 reçinesi eklenmiştir. Erlen daha sonra sıcaklığı 30°C'ye ayarlanmış çalkalamalı su banyosuna alınmış ve dakikada 120 kez çalkalanarak adsorpsiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır.



Şekil 6. 1 XAD-4 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonunda temas süresi etkisi

Şekil 6. 1'de dört boyar maddenin XAD-4 üzerine adsorpsiyonu zamana karşı çizilmiştir. Şekildeki iç set, aradaki farkın daha iyi görülebilmesi açısından eklenmiş olup boyar maddelerin adsorpsiyonundaki ilk 30 dakikayı göstermektedir. Buna göre AM'nin diğer boyalardan çok daha hızlı dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. En yavaş adsorpsiyon BKM için gerçekleşmiştir ve 480 dakika sonunda %97 oranında boya yüzeyde tutunmuştur. Diğer üç boyar madde içinse yüzde adsorpsiyon değerleri %95 ile %99 arasında değişmektedir.

BKM için temas süresinin belirlenmesinde adsorpsiyon işlemine devam edilmiştir. 550 dk sonucunda bu boyar maddenin de XAD-4 üzerine %98 oranında tutunarak dengeye ulaştığı görülmüştür.

6.1.2 Adsorban Miktarı Etkisi

Başlangıç adsorban miktarının belirlenebilmesinde 0,05; 0,1; 0,15 ve 0,2 g/25 mL - olmak üzere dört farklı adsorban miktarı için 25 mL, 20 mg.L⁻¹ boyar maddenin çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Su banyosunun sıcaklığı 30°C’de sabit tutulmuştur.

Tüm kirleticiler için reçine miktarı arttıkça adsorpsiyon hızının arttığı görülmüştür. Adsorpsiyondaki bu artış, gözeneklerde adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanının, dolayısıyla aktif bölge miktarının artması ile açıklanabilir.

Karşılaştırma yapılabilmesi açısından Çizelge 6. 1’de boyar maddelerin farklı XAD-4 miktarları üzerine belirli sürelerdeki adsorpsiyon yüzdeleri verilmiştir.

Adsorban miktarı değiştikçe adsorpsiyon etkinliğindeki artış BY ve MY için çok daha belirgindir. Örn, BY için 120 dakika sonunda 0,05 g XAD-4 ile %33 oranında adsorpsiyon gerçekleşirken adsorban miktarı 0,2 g’a çıkarıldığında adsorpsiyon oranı da %99’a yükselmiştir. Benzer şekilde BKM’nin XAD-4 üzerine 120 dakikadaki adsorpsiyon yüzdesi 0,05 g reçine için %31 civarındayken 0,2 g reçine için bu değer %77’ye yükselmiştir. AM için ise XAD-4 miktarı dört katına çıkarıldığında adsorpsiyon etkinliğinde sadece %10’luk bir değişim görülmüştür.

Tüm boyar maddelerin kısa sürede adsorpsiyonunun gerçekleştirilebilmesi ve kıyaslama yapılabilmesi açısından optimum adsorban miktarı olarak 0,2 g/ 25 mL seçilmiştir.

Çizelge 6. 1 Farklı miktar XAD-4 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyon yüzdeleri

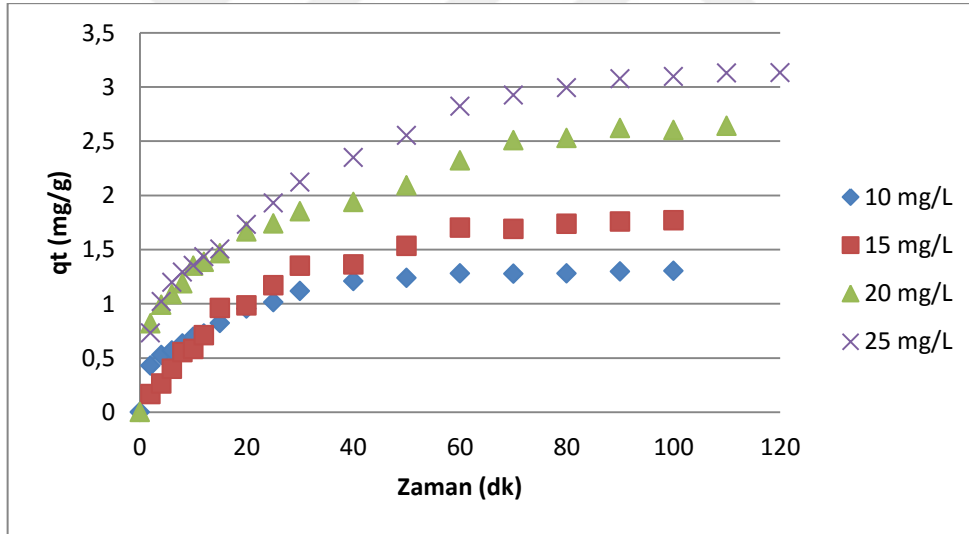
XAD-4 Miktarı (g)		BY	AM	MY	BKM
0,05	10. dk	3,11	80,55	3,46	9,4
	30. dk	11,74	83,99	3,68	11,28
	60. dk	19,16	85,24	4,12	16,54
	120. dk	33,54	89,96	8,65	31,32
0,1	10. dk	11,53	81,72	12,39	13,59
	30. dk	18,42	85,52	31,16	21,58
	60. dk	29,62	86,49	39,19	31,40
	120. dk	59,90	87,86	72,23	43,86
0,15	10. dk	18,22	86,88	19,00	18,82
	30. dk	34,22	90,98	43,77	28,65
	60. dk	57,12	91,96	63,56	40,81
	120. dk	87,02	92,15	81,37	60,62
0,2	10. dk	51,60	89,81	33,65	33,16
	30. dk	70,76	92,83	75,22	51,84
	60. dk	88,76	94,78	97,52	65,17
	120. dk	99,91	95,19	99,83	77,10

6.1.3 Kirletici Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

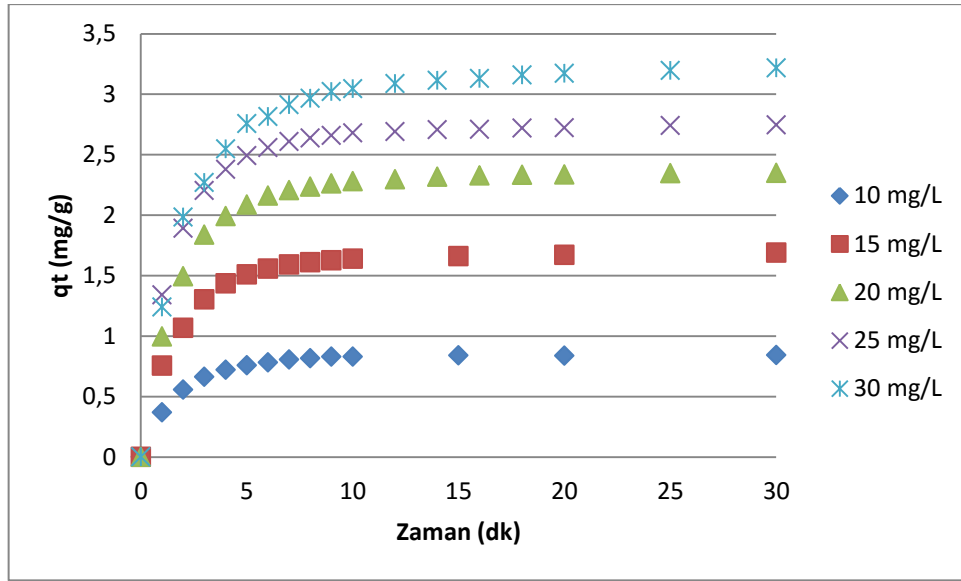
Kirletici başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon etkinliği üzerine olan etkisinin incelenmesi için 30°C sıcaklık ve 0,2 g/ 25 mL reçine ile 10 - 50 mg.L⁻¹ ile arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarında kirleticilerin adsorpsiyon reaksiyonları incelenmiştir.

Boyar maddelerin başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyona olan etkisi BY ve AM için $q_t - t$ grafikleri ile MY ve BKM için %Adsorpsiyon - t grafikleri ile Şekil 6. 2 – Şekil 6. 5’de verilmiştir.

BY için denenen 10 - 25 mg.L⁻¹ aralığında adsorpsiyon oranları neredeyse %100’e yakındır. Bu da XAD-4’ün BY adsorpsiyonu için kapasitesinin çok daha yüksek olduğu ve daha yüksek konsantrasyonların da denenebileceği anlamına gelmektedir. İncelenen konsantrasyon aralığında dengeye ulaşma süreleri 10 mg.L⁻¹ için 40 dakika, 25 mg.L⁻¹ için 90 dakikadır.

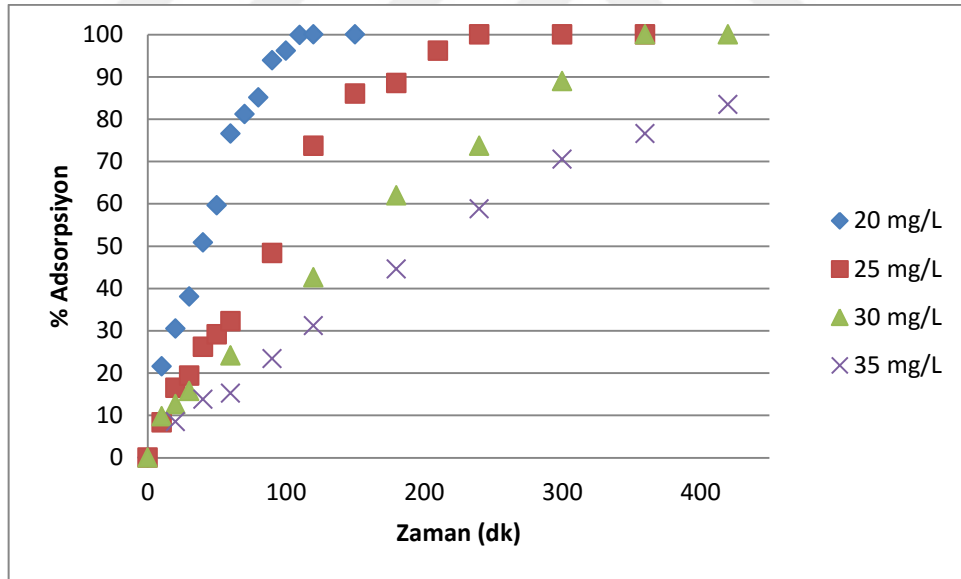


Şekil 6. 2 BY başlangıç konsantrasyonunun XAD-4 üzerine adsorpsiyona etkisi



Şekil 6. 3 AM başlangıç konsantrasyonunun XAD-4 üzerine adsorpsiyona etkisi

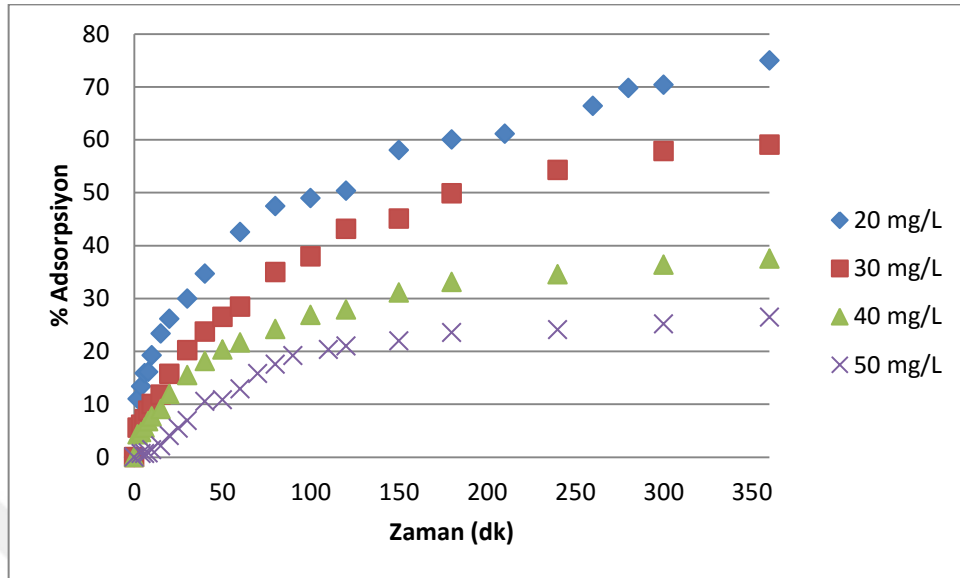
AM için de incelenen 10 - 30 mg.L⁻¹ aralığının tümünde yaklaşık %90 adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Oldukça hızlı gerçekleşen reaksiyonda incelenen konsantrasyon aralığı için dengeye ulaşma sürelerinde anlamlı bir değişim gözlemlenememiştir.



Şekil 6. 4 MY başlangıç konsantrasyonunun XAD-4 üzerine adsorpsiyona etkisi

MY için adsorpsiyonun ilk 420 dakikasındaki değerler grafiğe geçirilmiştir. Bu sürede 20, 25 ve 30 mg.L⁻¹ için dengeye ulaşıldığı, 35 mg.L⁻¹ içinse reaksiyonun devam ettiği söylenebilir. Denenen tüm konsantrasyon aralığı için 24 saat sonunda MY'nin neredeyse tamamının adsorbe edilerek reaksiyonun dengeye ulaştığı görülmüştür.

Buna göre MY'nin XAD-4 üzerine adsorpsiyonunun konsantrasyondan etkilendiği ve dengeye ulaşma süresinin oldukça arttığı söylenebilir.



Şekil 6. 5 BKM başlangıç konsantrasyonunun XAD-4 üzerine adsorpsiyona etkisi

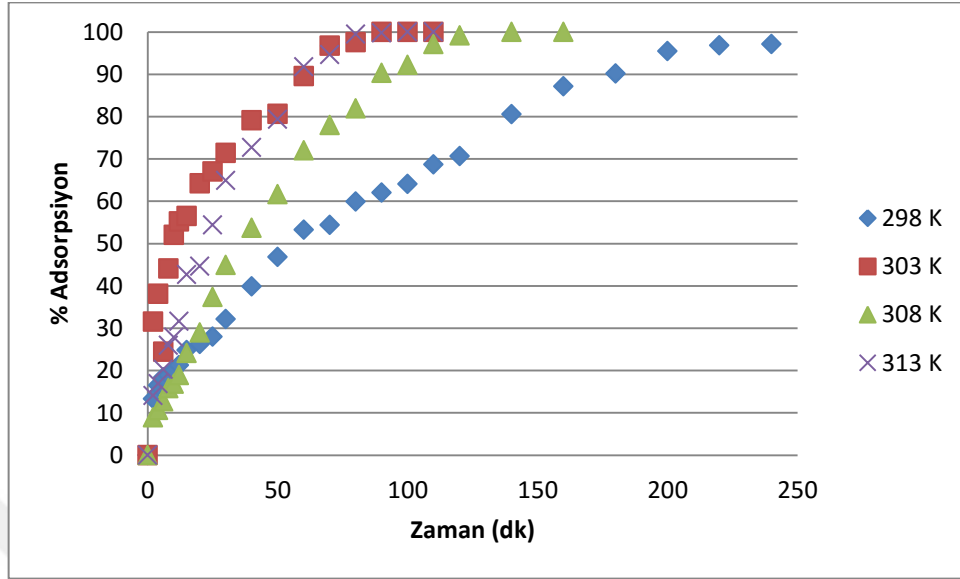
BKM için 20 – 50 mg.L⁻¹ aralığında dört farklı konsantrasyon denenmiştir. Konsantrasyon 30 mg.L⁻¹ arttırıldığında 360 dakikadaki adsorpsiyonun %75'den %30'lara kadar indiği görülmüştür. Buna göre XAD-4'ün BKM adsorpsiyonu için kapasitesinin diğer boyar maddelere göre daha düşük olduğu ve yüksek konsantrasyonda daha çabuk doygunluğa ulaştığı söylenebilir.

6.1.4 Sıcaklık Etkisi

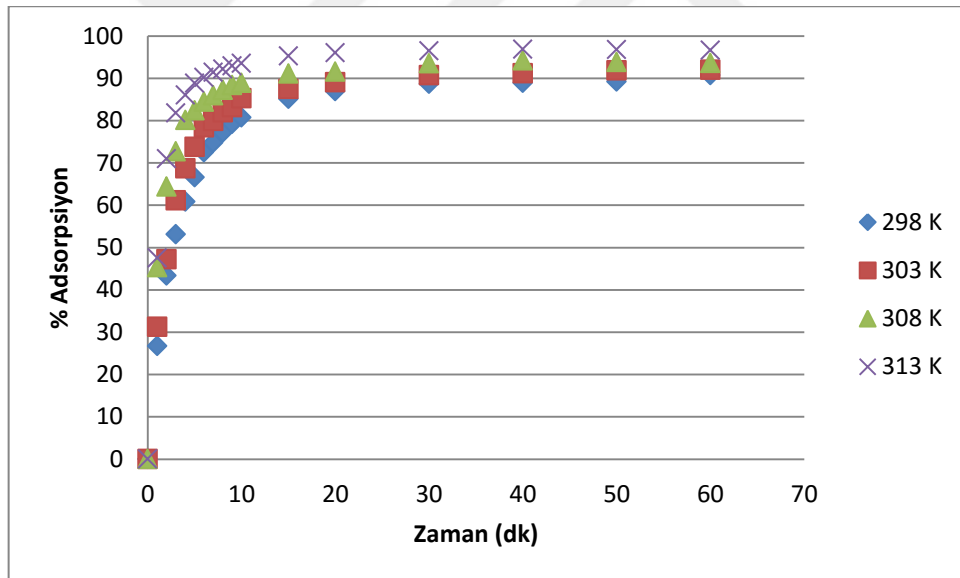
Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin belirlenebilmesi için denemeler 298 - 333 K aralığındaki dört farklı sıcaklık için tekrarlanmıştır. Dört boyar madde için de başlangıç konsantrasyonu 20 mg.L⁻¹, optimum adsorban miktarı ise 0,2 g/ 25 mL olarak alınmıştır. Boyar maddelerin XAD-4 üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi Şekil 6. 6 – 6. 9 aralığında verilmiştir.

İncelenen tüm boyar maddeler için adsorpsiyon etkinliğinin incelenen sıcaklık aralığında anlamlı bir değişiklik göstermediği ancak az da olsa arttığı görülmüştür. Bunun boyar madde moleküllerinin enerjisi ve hızlarının sıcaklıkla birlikte artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dengeye ulaşma süresi yüksek sıcaklıklarda daha kısa

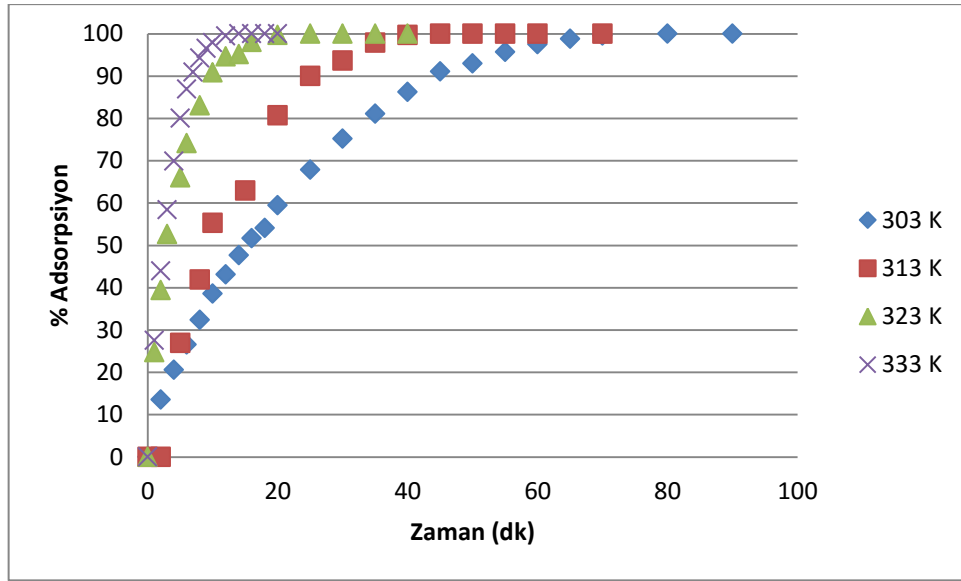
olsa da bu değişiklik de çok büyük miktarda değildir. Bu sebeple, enerji kaybını önlemek adına tüm denemelerde sıcaklık olarak 303 K kullanılmıştır.



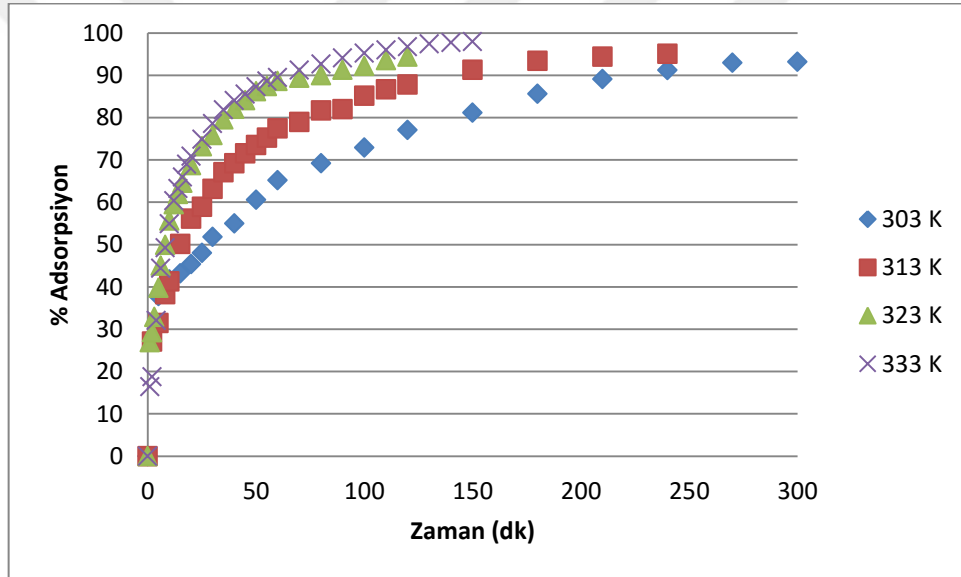
Şekil 6. 6 XAD-4 üzerine BY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi



Şekil 6. 7 XAD-4 üzerine AM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi



Şekil 6. 8 XAD-4 üzerine MY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi



Şekil 6. 9 XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen denemelerde elde edilen veriler (2.20), (2.21) ve (2.22) eşitliklerinde yerlerine konularak termodinamik parametreler, ΔG° , ΔH° ve ΔS° hesaplanmıştır. 303 K için elde edilen veriler Çizelge 6. 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 6. 2 Boyar maddelerin XAD-4 üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler

Boyar Madde	ΔG° (J.mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
BY	-3607,9	56796	199,35
AM	-1756,8	72666	245,62
MY	-1963,1	60667	206,71
BKM	-5400,8	45894	169,29

Çizelge 6. 2'ye göre tüm boyar maddeler için Gibbs serbest enerjisi, ΔG° , negatif bulunmuştur. Bu, tüm boyar maddelerin XAD-4 üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini belirtmektedir. ΔH° değerlerinin pozitif bulunması işlemlerin endotermik olduğuna işaret etmektedir. Bu da deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon etkinliğinin sıcaklıkla artmasını açıklamaktadır. Entropinin pozitif değerde olması ise boyar madde moleküllerinin XAD-4 üzerinde rastgele biçimde dağıldığını göstermektedir.

6.1.5 pH Etkisi

pH'ın boyar maddelerin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenmesinde farklı pH değerlerinde 25 mL 20 mg.L⁻¹ boyar madde çözeltisi 0,2 g XAD-4 üzerine eklenmiş ve 303 K'deki adsorpsiyon reaksiyonları incelenmiştir.

pH ayarlamaları 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyonların hesaplanabilmesi için kullanılan kalibrasyon çözeltileri de, ilgili pH'da hazırlanmıştır. Boyar maddelerin XAD-4 üzerine 60 dakika sonundaki adsorpsiyon yüzdeleri farklı pH değerleri için Şekil 6. 10'da verilmiştir.

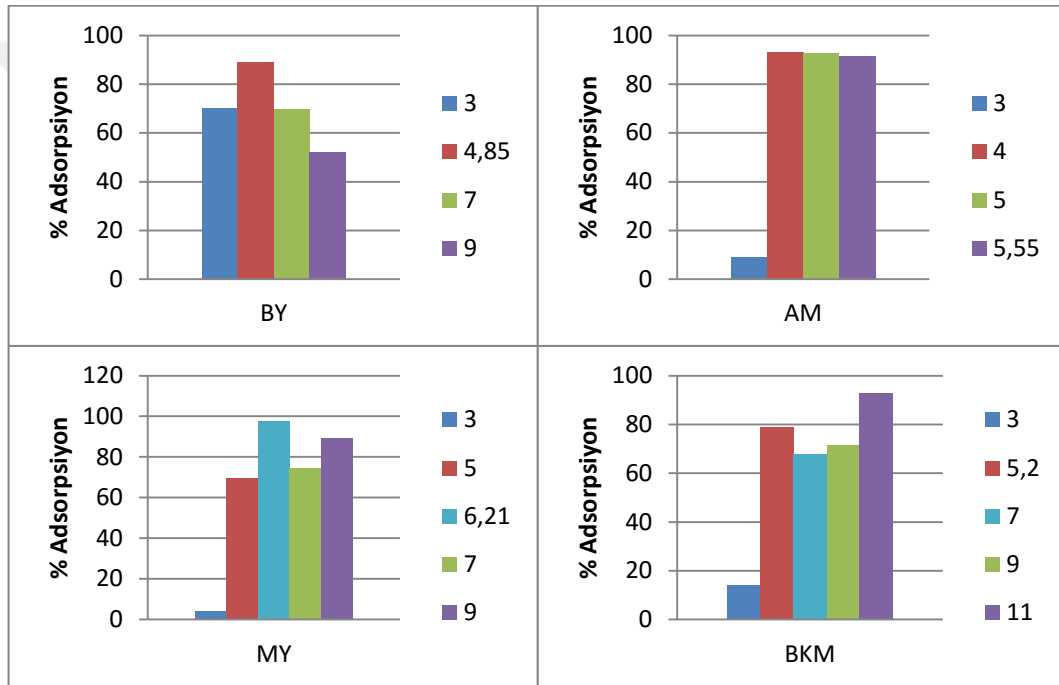
BY için incelenen 3 – 9 aralığında asidik ve bazik bölgede adsorpsiyonun azaldığı gözlemlenmiştir. Çözeltinin kendi pH değerinde ise en yüksek adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

6 ve üzeri pH değerlerinde AM kendisini oluşturan su mavisi ve metil mavisi arasındaki geçişlerden dolayı λ_{max} değeri olan 610 nm'de incelenememiştir. Bu yüzden doğal pH değeri olan 5,6 ve bunun altındaki değerlerde incelenmiştir. pH 3 değeri için adsorpsiyon yüzdesi bir saat içinde %9'larda kalırken pH 4; 5 ve 5,5 için %93 civarında bulunmuştur.

MY doğal pH değeri olan 6,2'nin dışında pH 3, 5, 7 ve 9 için incelenmiştir. En asidik pH olan 3 değerinde adsorpsiyonun çok düşük olduğu, en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin ise doğal pH'da elde edildiği görülmüştür.

BKM'nin farklı pH'lardaki adsorpsiyonu pH 3 - 11 arasında incelenmiştir. En yüksek adsorpsiyonun pH 11'de gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Bu durum XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonunun bazik atıksu ortamları için de uygun olduğunu göstermektedir.

Tüm boyar maddeler için doğal pH değerlerinde oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlenmesi sebebiyle tüm denemeler boyar maddelerin doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

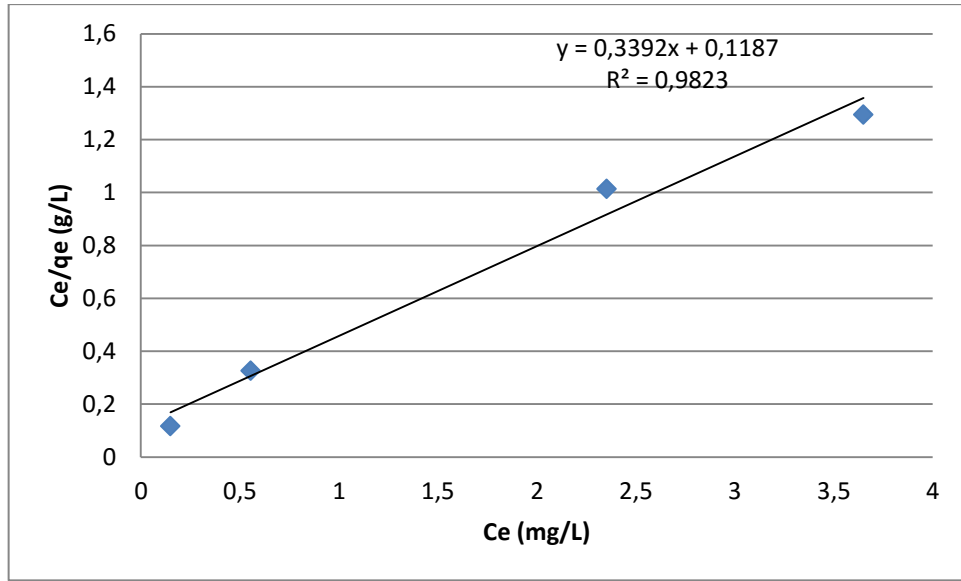


Şekil 6. 10 XAD-4 üzerine boyar madde adsorpsiyonunda pH etkisi

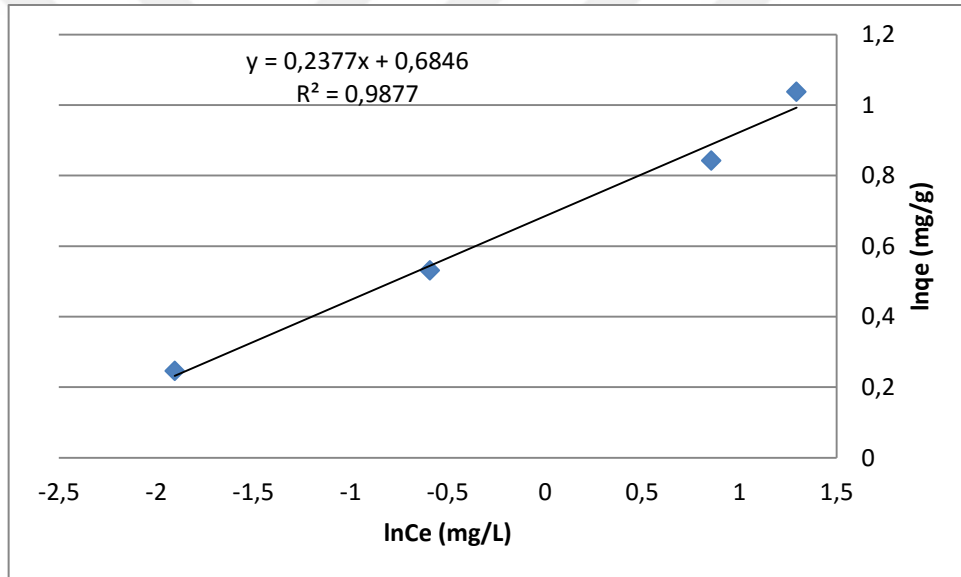
6.1.6 Adsorpsiyon İzotermeleri

Seçilen boyar maddelerin XAD-4 üzerine adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada, en sık kullanılan iki model olan Langmuir ve Freundlich izotermelerine başvurulmuştur.

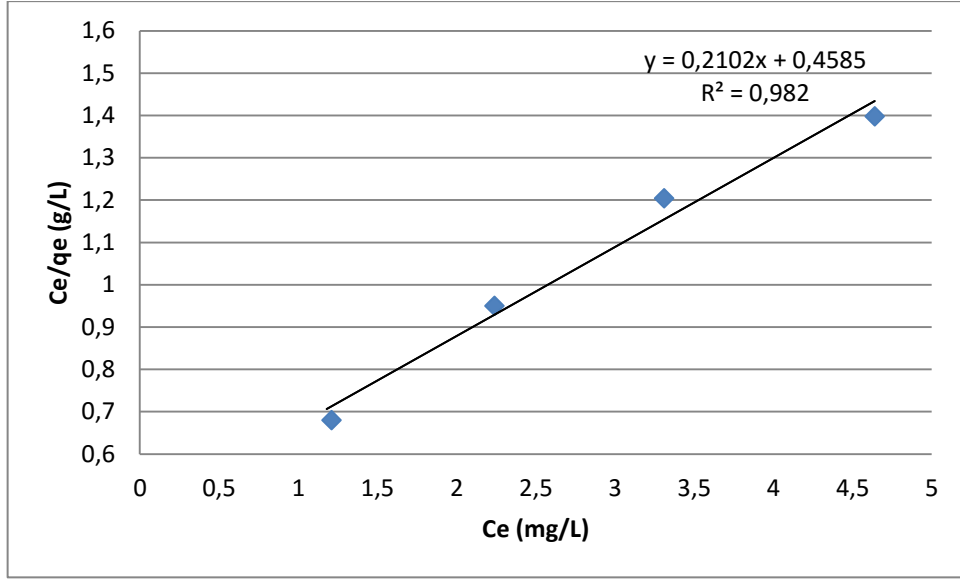
Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri kullanılarak 303 K için çizilen grafikler Şekil 6. 11 – 6. 18'de verilmiştir. İzoterm sonuçları bulunan değerler BY, AM, MY ve BKM boyar maddeleri için Çizelge 6. 3'de gösterilmiştir.



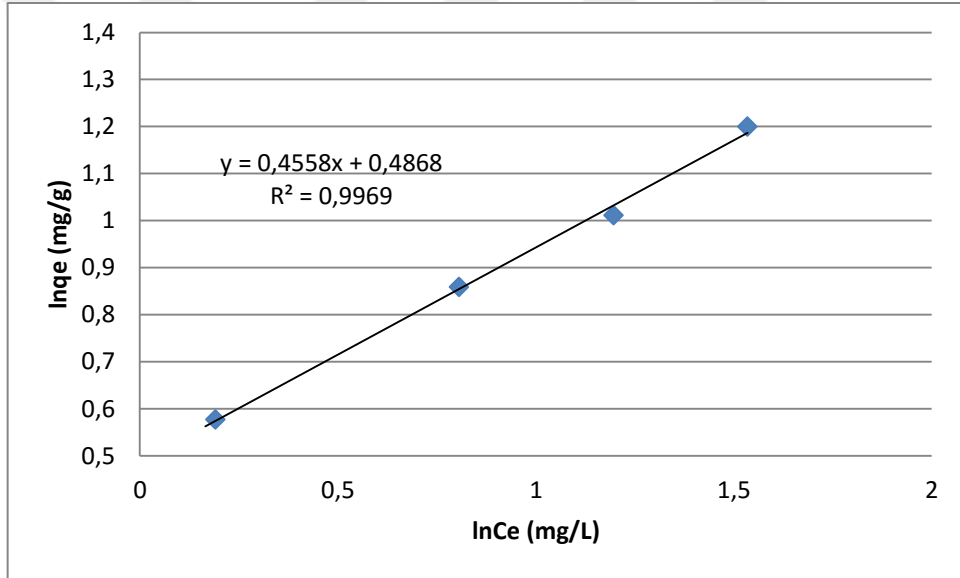
Şekil 6. 11 XAD-4 üzerine BY adsorpsiyonu Langmuir izotermi



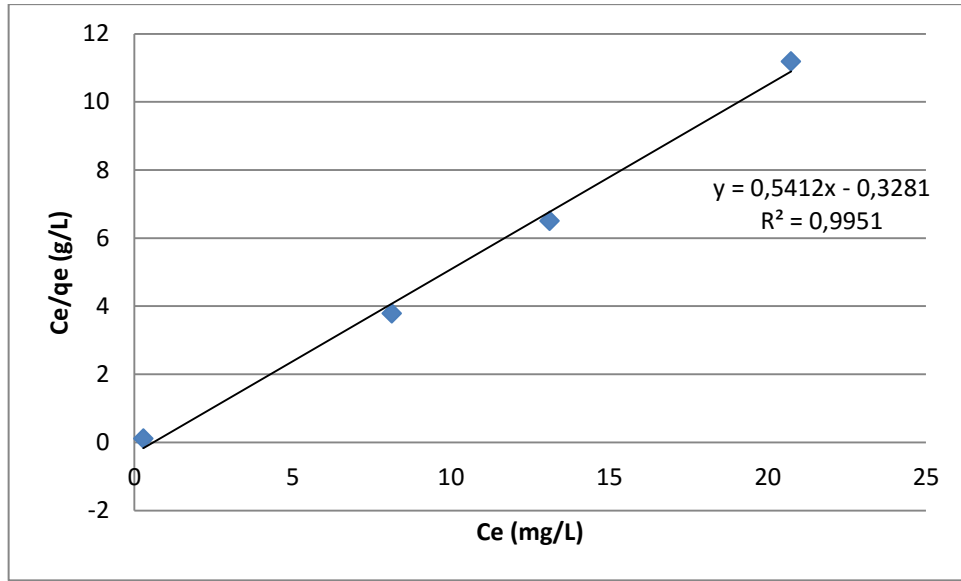
Şekil 6. 12 XAD-4 üzerine BY adsorpsiyonu Freundlich izotermi



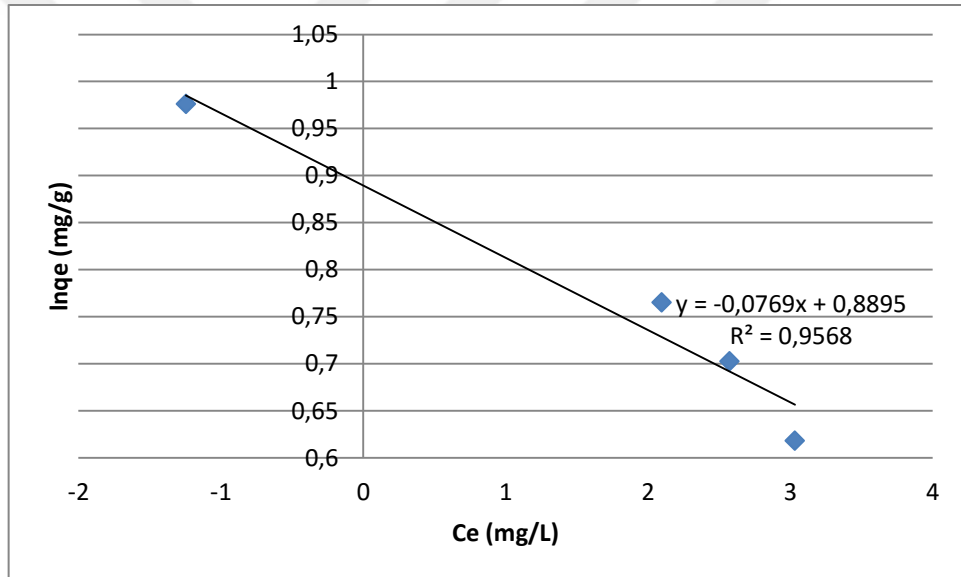
Şekil 6. 13 XAD-4 üzerine AM adsorpsiyonu Langmuir izotermi



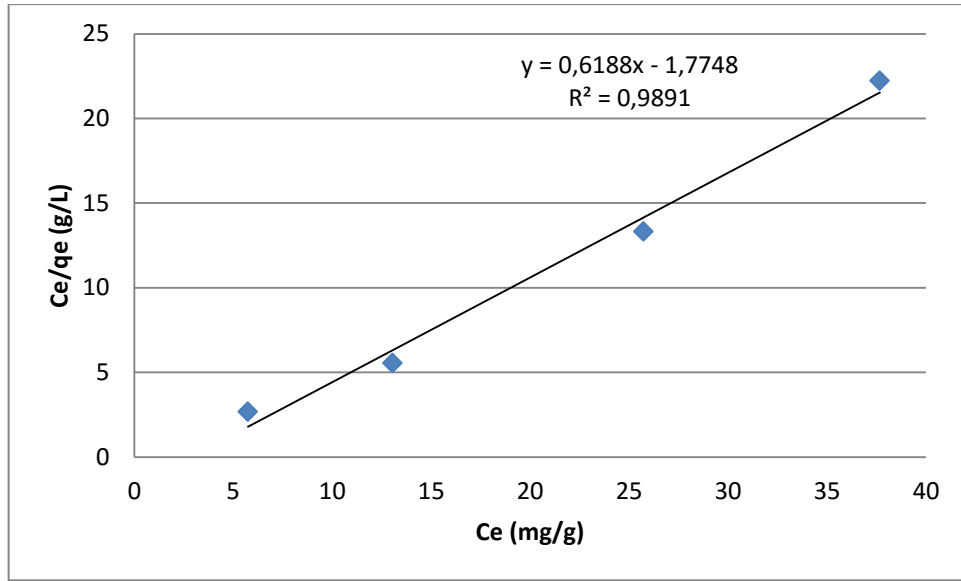
Şekil 6. 14 XAD-4 üzerine AM adsorpsiyonu Freundlich izotermi



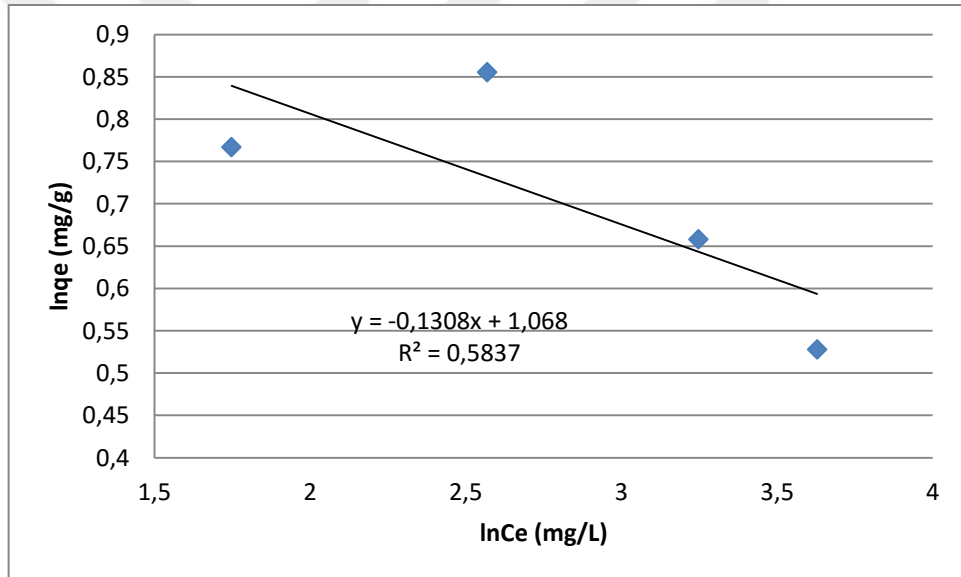
Şekil 6. 15 XAD-4 üzerine MY adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 6. 16 XAD-4 üzerine MY adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 6. 17 XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 6. 18 XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonu Freundlich izotermi

Çizelge 6. 3 Boyar maddelerin XAD-4 üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

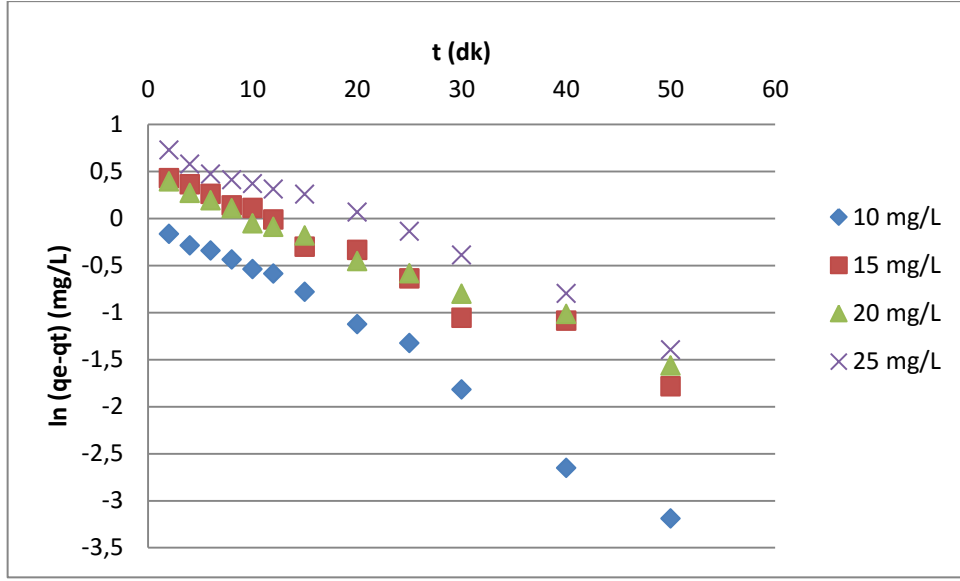
İzoterm	Parametreler	BY	AM	MY	BKM
Langmuir	q_m	2,948	4,757	1,848	1,616
	K_L	2,858	0,485	1,649	0,349
	R^2	0,983	0,982	0,995	0,989
Freundlich	K_f	1,931	2,194	0,926	3,074
	n	4,202	1,627	1,124	7,645
	R^2	0,988	0,997	0,957	0,584

XAD-4 üzerine adsorpsiyon için hangi boyar maddenin hangi izotermeye uygunluk gösterdiğine karar verilmesinde R^2 değerleri dikkate alınmıştır. Buna göre MY ve BKM'nin Langmuir, BY ve AM'nin ise Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür. BY ve AM içinden $1/n$ değeri daha düşük olan BY'nin yüzey heterojenliğinin AM'den yüksek olduğu söylenebilir.

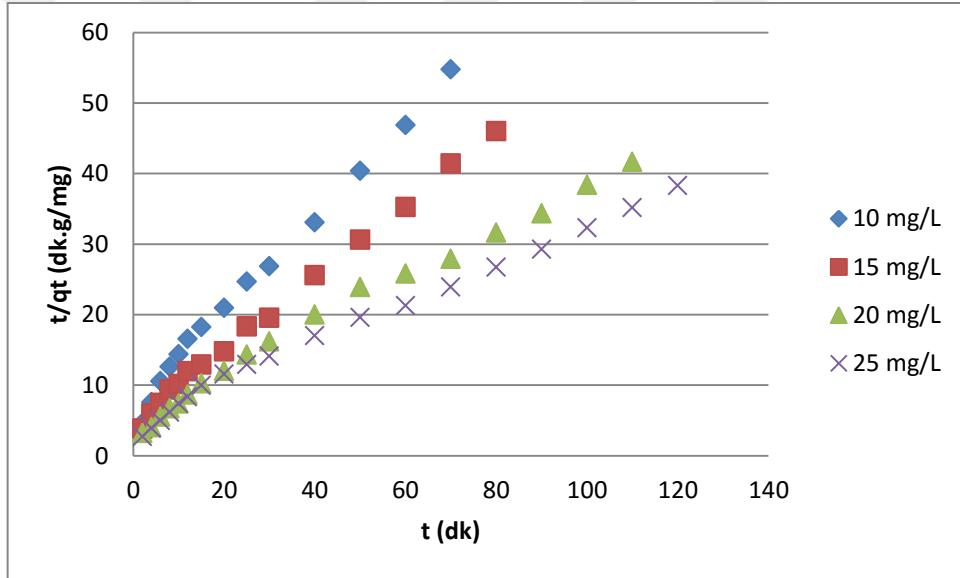
6.1.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Boyar maddelerin XAD-4 yüzeyine adsorpsiyonu sırasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirleyebilmek amacıyla iki farklı kinetik model kullanılmıştır. Bunlar, yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe denklemleridir. Bu iki denklemden yararlanılarak deneysel veriler yorumlanmış ve kinetik parametreler belirlenerek Çizelge 6. 4'de verilmiştir.

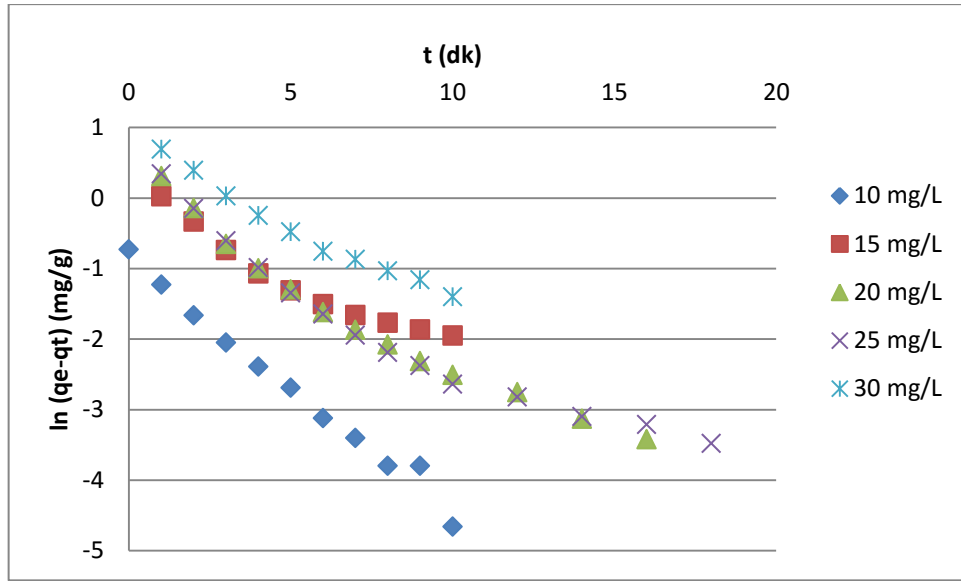
Boyar maddelerin XAD-4 üzerine adsorpsiyonu için çizilen yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik grafikleri Şekil 6. 19 – 6. 26'da gösterilmiştir.



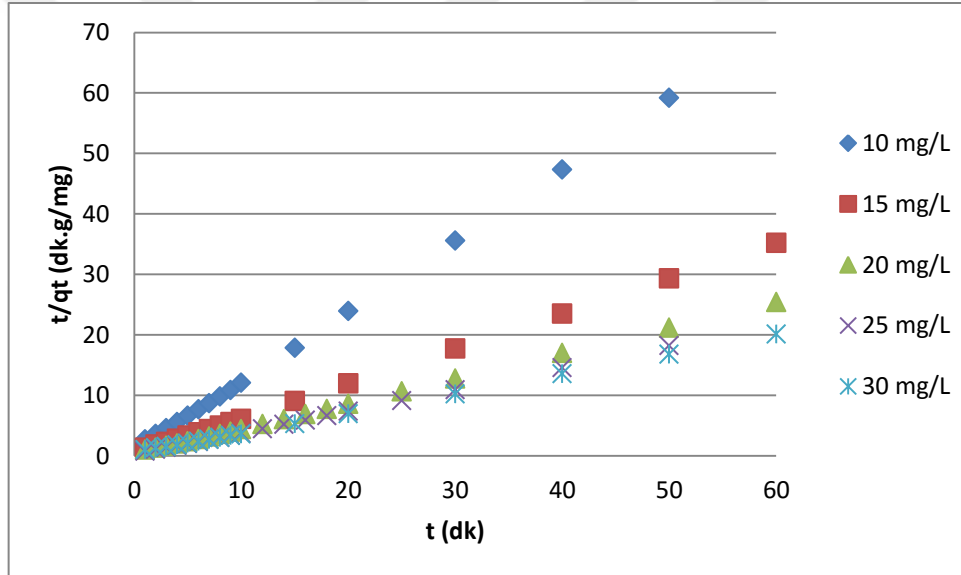
Şekil 6. 19 XAD-4 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği



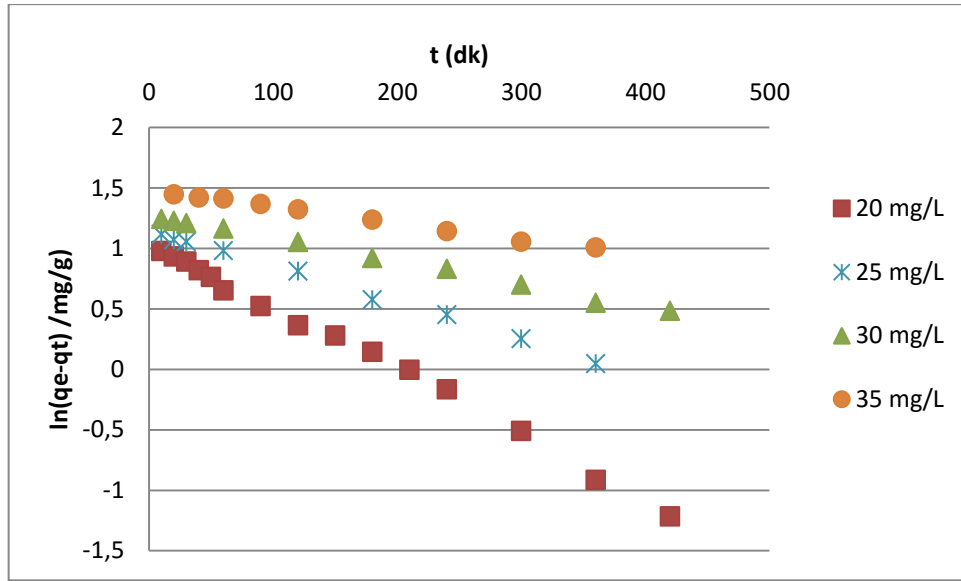
Şekil 6. 20 XAD-4 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği



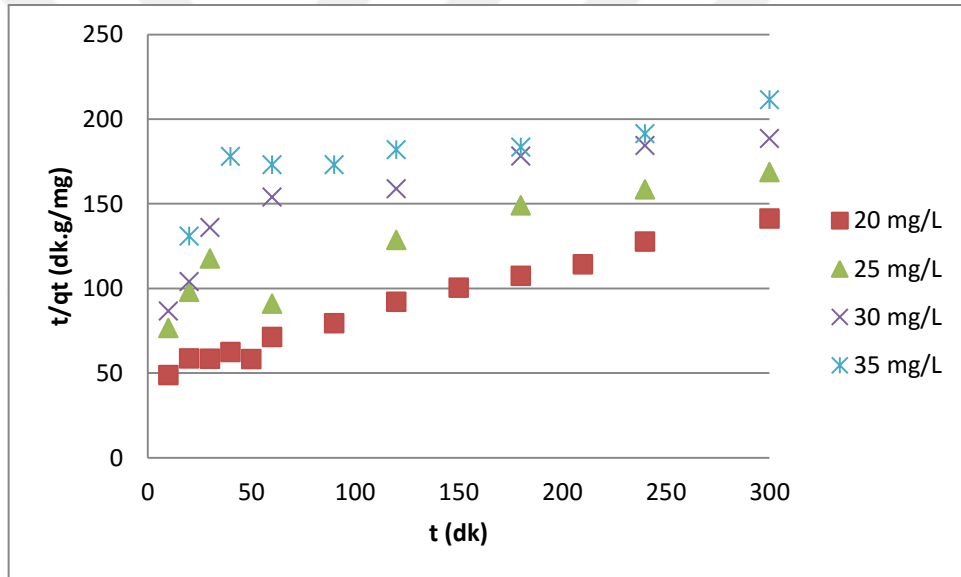
Şekil 6. 21 XAD-4 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetiği



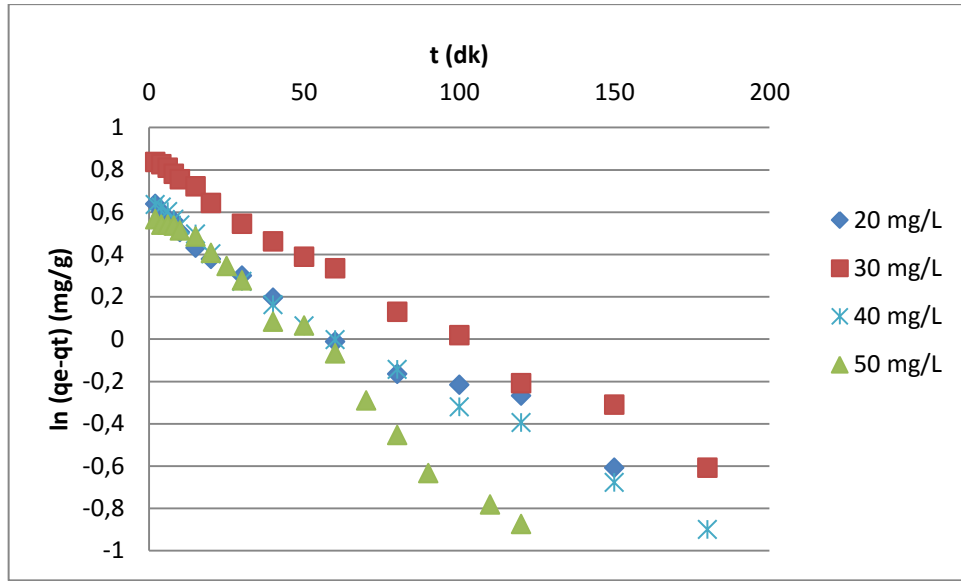
Şekil 6. 22 XAD-4 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetiği



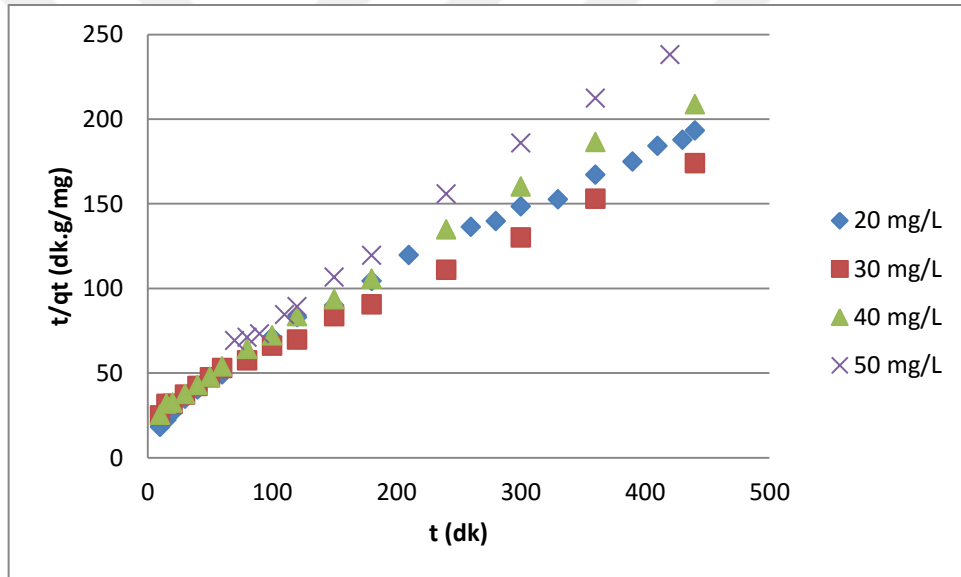
Şekil 6. 23 XAD-4 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetiği



Şekil 6. 24 XAD-4 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetiği



Şekil 6. 25 XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetiği



Şekil 6. 26 XAD-4 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetiği

Çizelge 6. 4 Boyar maddelerin XAD-4 üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

			Yalancı Birinci Mertebe			Yalancı İkinci Mertebe		
Boyar Madde	C ₀	q _{deneysel} (mg.g ⁻¹)	q ₁ (mg.g ⁻¹)	k ₁ (dk ⁻¹)	R ₁ ²	q ₂ (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	R ₂ ²
BY	10	1,279	1,094	0,0650	0,988	1,457	0,0934	0,992
	15	1,738	1,660	0,0451	0,978	1,915	0,0801	0,997
	20	2,639	1,496	0,0393	0,990	2,889	0,0670	0,989
	25	3,132	2,225	0,0411	0,986	3,545	0,0589	0,991
AM	10	0,845	0,432	0,3614	0,987	0,861	1,6737	0,999
	15	1,785	0,969	0,2158	0,932	1,771	0,5115	0,999
	20	2,367	1,063	0,2399	0,952	2,402	0,5630	0,999
	25	2,748	1,021	0,2156	0,914	2,798	0,5697	0,999
	30	3,014	2,128	0,2252	0,975	3,043	0,2470	0,999
MY	20	2,852	2,812	0,0730	0,996	3,328	0,0187	0,993
	25	3,178	3,142	0,0501	0,998	3,435	0,0109	0,919
	30	3,646	3,557	0,0398	0,997	3,566	0,0074	0,828
	35	4,442	4,398	0,0326	0,995	5,076	0,0039	0,794
BKM	20	2,211	1,823	0,0091	0,973	2,536	0,0060	0,988
	30	2,539	2,319	0,0087	0,993	2,933	0,0041	0,995
	40	2,112	1,843	0,0093	0,985	2,298	0,0071	0,996
	50	1,765	1,893	0,0130	0,991	1,988	0,0082	0,998

Doğrusal regresyon katsayıları (R²) göz önüne alındığında BY, AM ve BKM boyar maddelerinin XAD-4 üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uygunluk gösterdiği söylenebilir. MY ise incelenen konsantrasyon aralığı için yalancı birinci mertebe kinetik modelini izlemektedir. Kinetik model hesaplamaları sonucu elde edilen q değerlerinin deneysel q değerlerine olan yakınlığı da bu sonucu desteklemektedir.

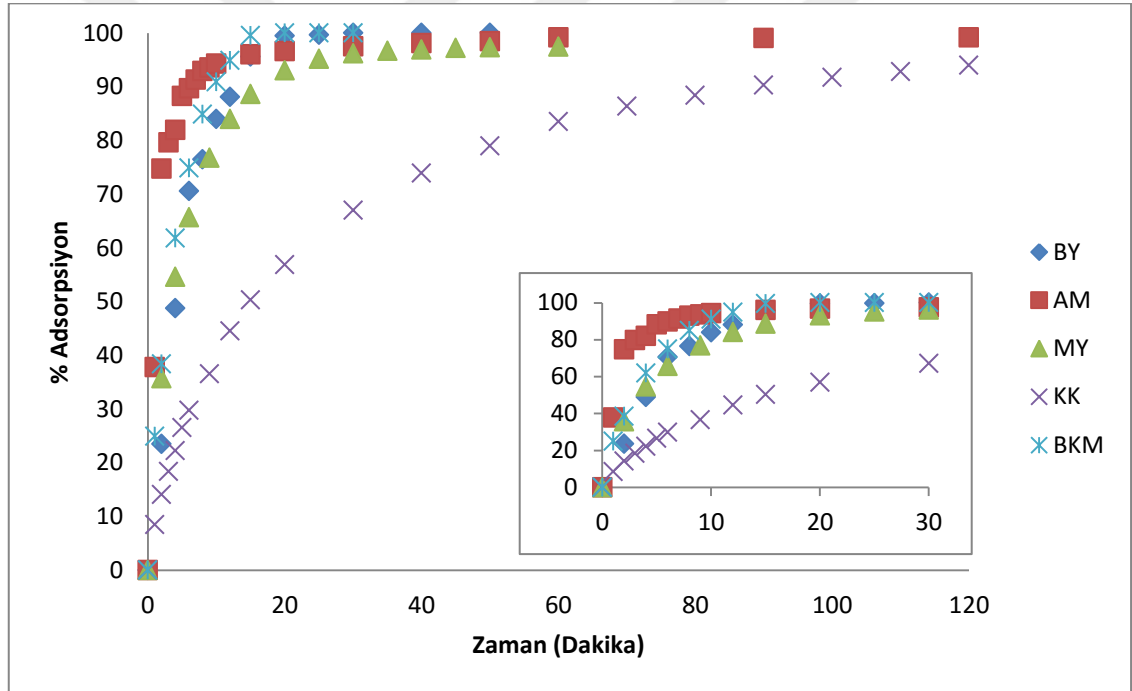
Tüm boyar maddeler için konsantrasyon arttıkça reaksiyonun hız sabitinin azaldığı gözlemlenmiştir. XAD-4 üzerine en yavaş adsorpsiyonun BKM ve MY için gerçekleştiği söylenebilir.

6.2 XAD-7 ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Bu bölümde BY, AM, MY, KK ve BKM boyar maddelerinin alifatik ester, XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyon reaksiyonları incelenmiştir.

6.2.1 Temas Süresi Etkisi

Reaksiyon süresinin belirlenebilmesi için adsorpsiyon dengesine ulaşılan dek reaksiyon devam ettirilmiş ve belirli aralıklarla örnekler alınmıştır. Bu amaçla 20 mg.L^{-1} konsantrasyonlu boyar madde çözeltisinden 25 mL alınarak 150 mL'lik erlene konmuş ve üzerine 0,2 g XAD-7 reçinesi eklenmiştir. Erlen daha sonra sıcaklığı 30°C 'ye ayarlanmış çalkalamalı su banyosuna alınmış ve dakikada 120 kez çalkalanarak adsorpsiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır.



Şekil 6. 27 XAD-7 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonunda temas süresi etkisi

Şekil 6. 27'de seçilen boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyonu zamana karşı gösterilmiştir. Şekildeki iç set, boyar madde adsorpsiyonundaki ilk 30 dakikayı göstermektedir. Buna göre AM boyar maddesinin adsorpsiyonunun başlangıçta diğer boyalardan çok daha hızlı gerçekleştiği gözlemlenmiştir. En yavaş adsorpsiyon KK için gerçekleşmiştir ve 150 dakika sonunda dengeye ulaşılmıştır. Tüm boyar maddeler için

%90'ın üzerinde adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Buna göre XAD-7'nin adsorpsiyon etkinliğinin incelenen tüm boyar maddeler için oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Dengeye ulaşma süreleri açısından incelendiğinde $AM < BKM < BY < MY < KK$ olarak sıralama yapmak mümkündür.

6.2.2 Adsorban Miktarı Etkisi

Başlangıç adsorban miktarının belirlenebilmesinde 0,05; 0,1; 0,15 ve 0,2 g/25 mL olmak üzere dört farklı XAD-7 miktarı için 25 mL, 20 mg.L⁻¹ boyar maddenin çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Su banyosunun sıcaklığı 30°C'de sabit tutulmuştur. Çizelge 6. 5'de boyar maddelerin farklı XAD-7 miktarları üzerine belirli sürelerdeki adsorpsiyon yüzdeleri verilmiştir.

Tüm kirleticiler için reçine miktarı arttıkça adsorpsiyon hızının arttığı görülmüştür. Adsorpsiyondaki bu artış, gözeneklerde adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanının, dolayısıyla aktif bölge miktarının artması ile açıklanabilir ve beklenen bir durumdur.

Adsorban miktarı değiştikçe adsorpsiyon etkinliğindeki artış özellikle KK için çok daha belirgindir. KK için 120 dakika sonunda 0,05 g XAD-7 ile sadece %17 oranında adsorpsiyon gerçekleşirken XAD-7 miktarı 0,2'ye çıkarıldığında adsorpsiyon oranı da %94'e yükselmiştir. AM ve BY içinse XAD-7 miktarı 4 katına çıkarıldığında dahi 60 dakikadaki adsorpsiyon değerlerinde anlamlı bir artış görülmemiştir.

KK için ayrıca 25 mL çözelti için 0,25 g XAD-7 kullanılarak da denemeler gerçekleştirilmiştir. 0,2 ve 0,25 g reçine arasında adsorpsiyon etkinliği açısından bir fark görülemediği için diğer boyar maddelerle kıyas yapılabilmesi ve adsorpsiyonun kısa sürede gerçekleştirilebilmesi açısından adsorban miktarı olarak 0,2 g/ 25 mL seçilmiştir.

Çizelge 6. 5 Farklı miktar XAD-7 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyon yüzdeleri

XAD-7 Miktarı (g)		BY	AM	MY	KK	BKM
0,05	10. dk	33,98	77,94	22,40	4,90	19,47
	30. dk	81,31	82,23	47,62	8,85	42,52
	60. dk	92,36	83,74	65,27	12,26	66,17
	120. dk	99,43	84,33	80,39	17,16	83,84
0,1	10. dk	45,74	89,72	42,02	7,73	33,43
	30. dk	91,06	92,46	79,15	15,47	65,77
	60. dk	98,71	92,73	93,16	21,82	82,19
	120. dk	99,66	93,47	98,09	32,87	98,16
0,15	10. dk	67,07	93,65	63,83	18,43	60,99
	30. dk	96,70	96,30	94,12	35,80	93,48
	60. dk	99,68	97,49	96,72	47,47	99,40
	120. dk	99,82	97,85	98,72	63,65	99,61
0,2	10. dk	83,95	96,48	77,76	36,55	81,52
	30. dk	99,64	98,68	96,17	67,01	98,86
	60. dk	99,89	99,17	97,32	83,48	99,61
	120. dk	99,74	99,17	97,32	93,99	99,61

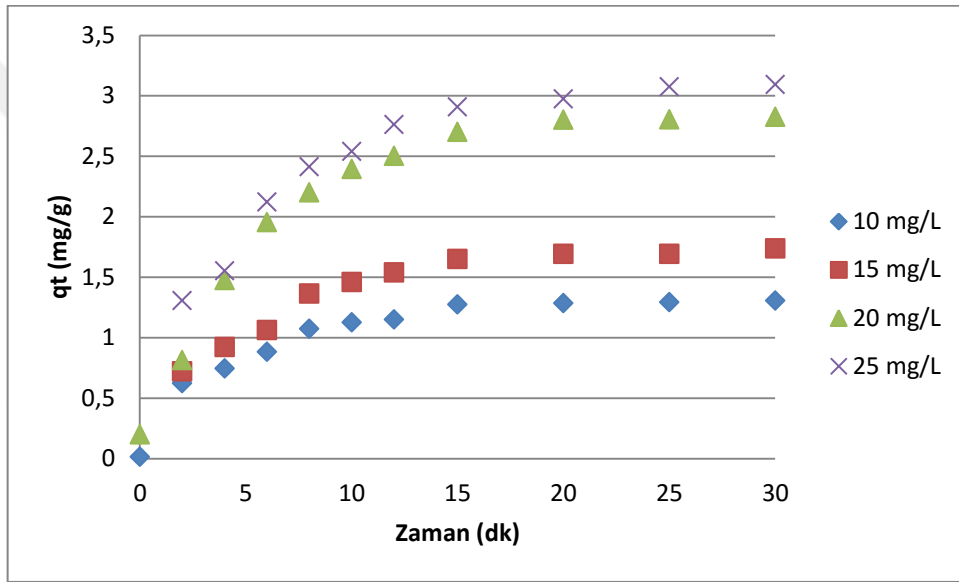
6.2.3 Kirletici Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

Kirletici başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon etkinliği üzerine olan etkisinin incelenmesi için 30°C sıcaklık ve 0,2 g/ 25 mL reçine ile 10 - 80 mg.L⁻¹ ile arasında

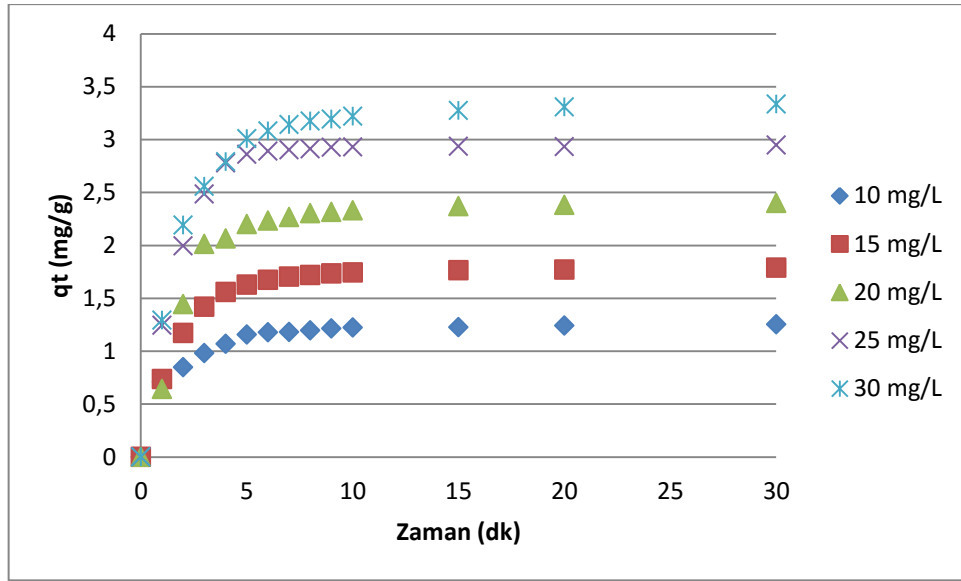
değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki boyar maddelerin adsorpsiyon reaksiyonları incelenmiştir.

Tüm boyar maddeler için incelenen konsantrasyonlarda %100'e yakın adsorpsiyon gözlenmiştir. Boyar maddelerin başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyona olan etkisi $q_t - t$ grafikleri Şekil 6. 28– Şekil 6. 32'de verilmiştir.

BY için 10 - 25 mg.L⁻¹ aralığında dört farklı konsantrasyon denemesi gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon oranlarının 30 dakika içinde %100'e yaklaştığı görülmüştür. Bu da XAD-7'nin BY adsorpsiyonu için kapasitesinin çok daha yüksek olduğu ve daha yüksek konsantrasyonların da denenebileceği anlamına gelmektedir.

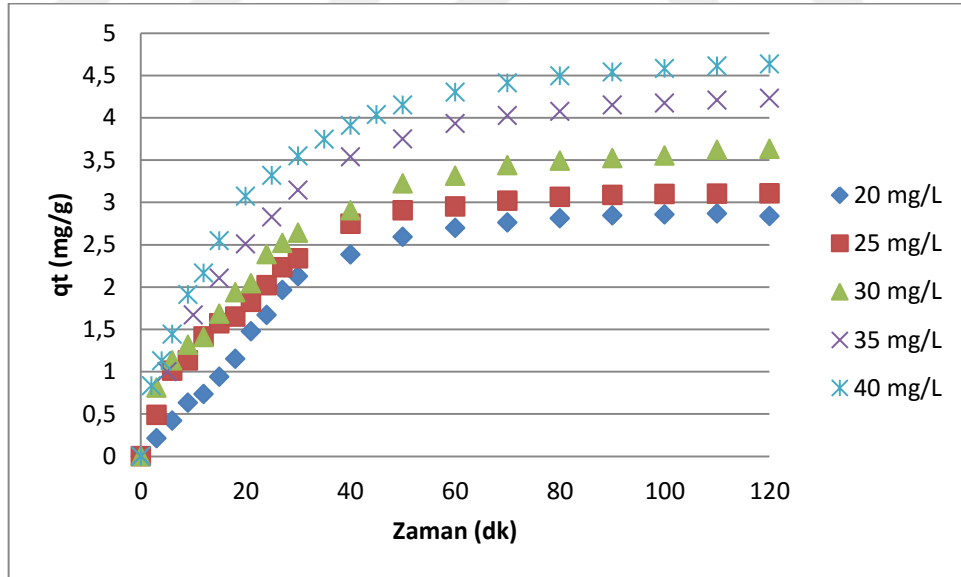


Şekil 6. 28 BY başlangıç konsantrasyonunun XAD-7 üzerine adsorpsiyona etkisi



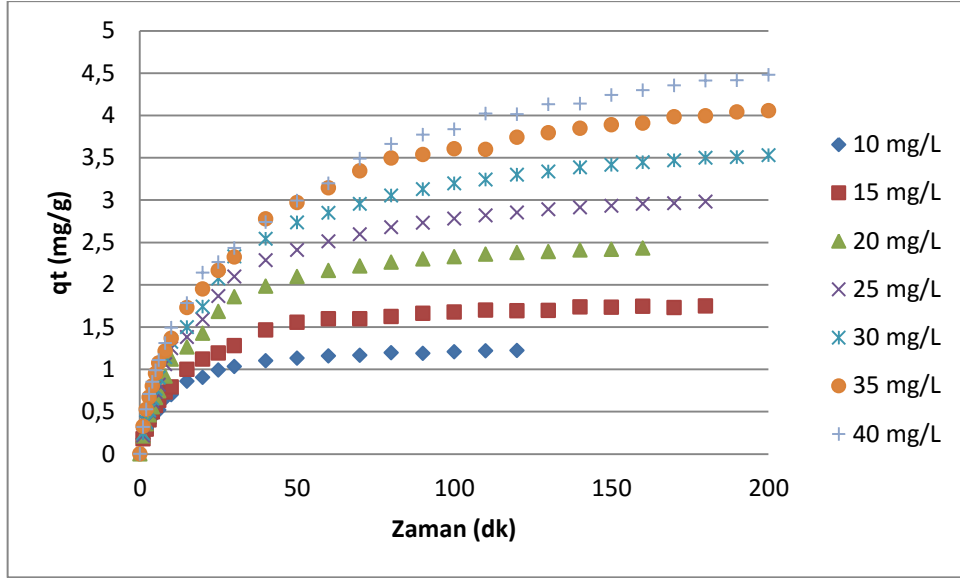
Şekil 6. 29 AM başlangıç konsantrasyonunun XAD-7 üzerine adsorpsiyona etkisi

AM için 10 - 30 mg.L⁻¹ aralığında beş farklı başlangıç konsantrasyonu denenmiştir. Oldukça hızlı gerçekleşen reaksiyonda, incelenen konsantrasyon değerleri için dengeye ulaşma sürelerinde anlamlı bir değişim gözlemlenememiştir. Tüm konsantrasyonlar için yaklaşık 10 dakikada dengeye ulaşıldığı görülmüştür.



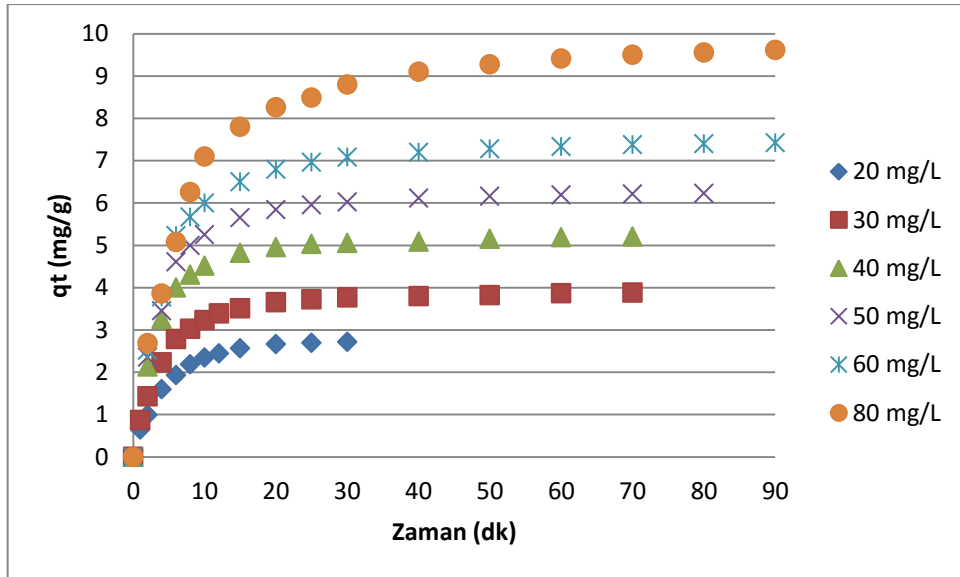
Şekil 6. 30 MY başlangıç konsantrasyonunun XAD-7 üzerine adsorpsiyona etkisi

MY için adsorpsiyonun ilk 120 dakikasındaki değerler grafiğe geçirilmiştir. Bu sürede sadece 20 - 40 mg.L⁻¹ arasındaki beş farklı konsantrasyon için de dengeye ulaşıldığı söylenebilir. Konsantrasyon arttıkça denge süreleri az da olsa artmıştır.



Şekil 6. 31 KK başlangıç konsantrasyonunun XAD-7 üzerine adsorpsiyona etkisi

KK'nın XAD-7 üzerine adsorpsiyonunda 10 - 40 mg.L⁻¹ arasında değişen yedi farklı başlangıç konsantrasyonu denenmiş ve ilk 200 dakikaya ait q_t değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 10 mg.L⁻¹ olduğunda 60 dakikada dengeye ulaşılırken konsantrasyon 40 mg.L⁻¹'ye çıkarıldığında bu süre 240 dakikaya yükselmektedir.



Şekil 6. 32 BKM başlangıç konsantrasyonunun XAD-7 üzerine adsorpsiyona etkisi

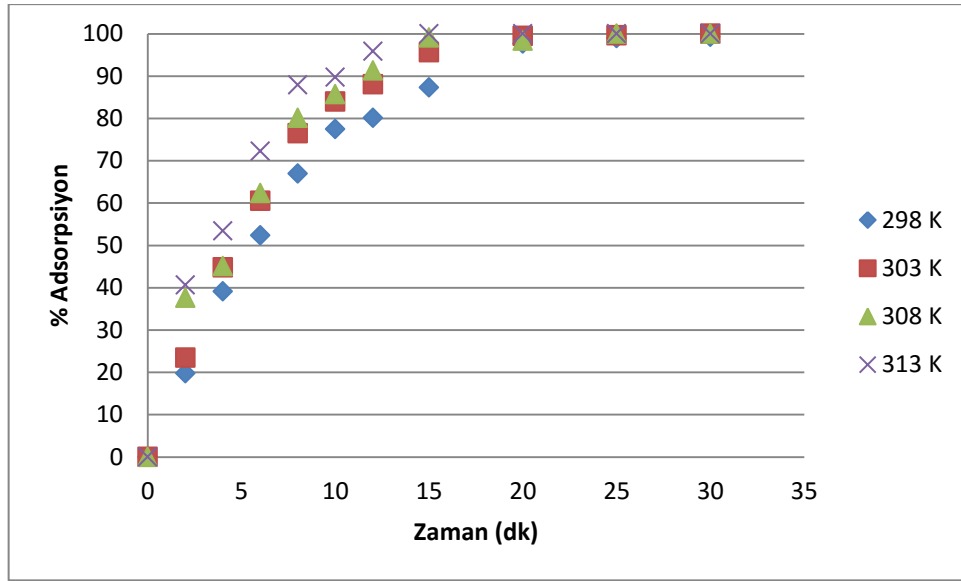
BKM'nin XAD-7 üzerine adsorpsiyonu için 20 – 80 mg.L⁻¹ aralığında altı farklı konsantrasyon denenmiştir. Denge süreleri düşük konsantrasyonlar için hemen hemen aynı olsa da 80 mg.L⁻¹ için bir artış gözlenmiştir.

Genel olarak, tüm boyar maddelerin incelenen konsantrasyon aralıklarında tamamına yakınının XAD-7 tarafından tutulduğu söylenebilir. Dengeye ulaşma süreleri açısından bakıldığında en hızlı reaksiyonun AM ile, en yavaş reaksiyonun ise KK ile gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (q_t) değeri 80 mg.L⁻¹'lik BKM'ye aittir ve bu değer 9,73 mg.g⁻¹'dir.

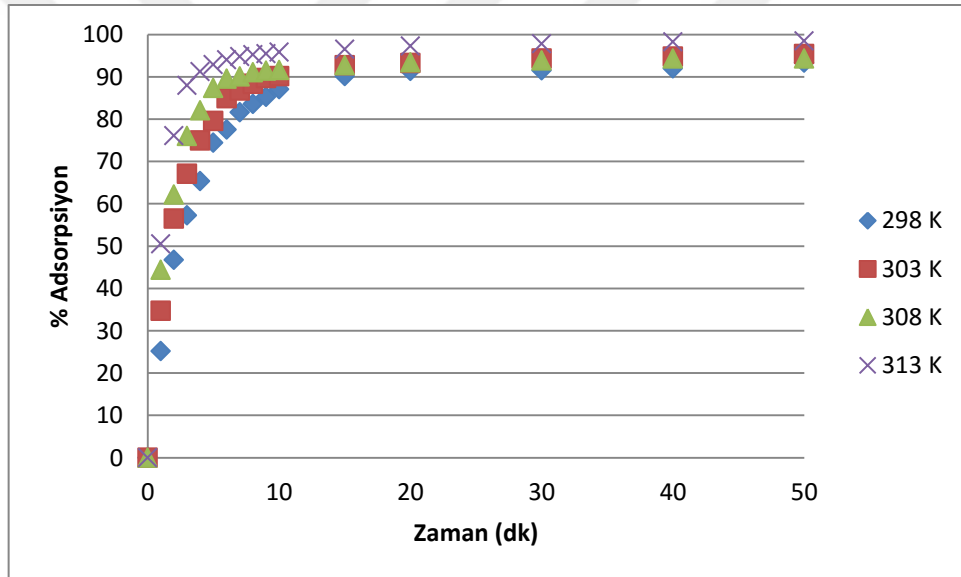
6.2.4 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin belirlenebilmesi için denemeler 298 - 333 K aralığındaki dört farklı sıcaklık için tekrarlanmıştır. Beş boyar madde için de başlangıç konsantrasyonu 20 mg.L⁻¹, optimum adsorban miktarı ise 0,2 g/ 25 mL olarak alınmıştır. Boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyonlarının sıcaklığa etkisini gösteren % Ads. – zaman grafikleri Şekil 6. 33 – 6. 37'de verilmiştir.

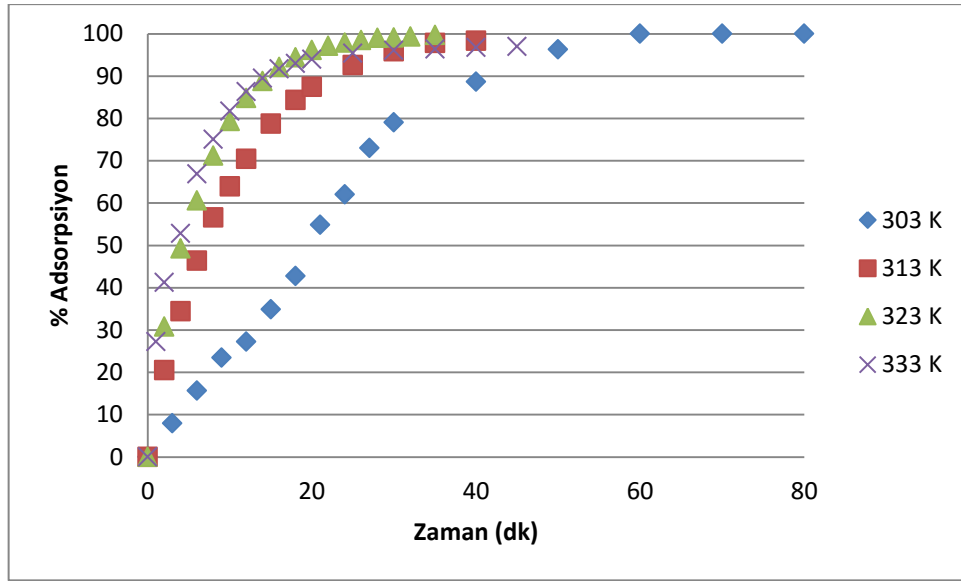
İncelenen tüm boyar maddeler için adsorpsiyon etkinliğinin incelenen sıcaklık aralığında anlamlı bir değişiklik göstermediği ancak az da olsa arttığı görülmüştür. Bunun boyar madde moleküllerinin enerjisi ve hızlarının sıcaklıkla birlikte artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dengeye ulaşma süresi yüksek sıcaklıklarda daha kısa olsa da bu değişiklik de çok büyük miktarda değildir. Bu sebeple, enerji kaybını önlemek adına optimum sıcaklık 303 K olarak belirlenmiştir.



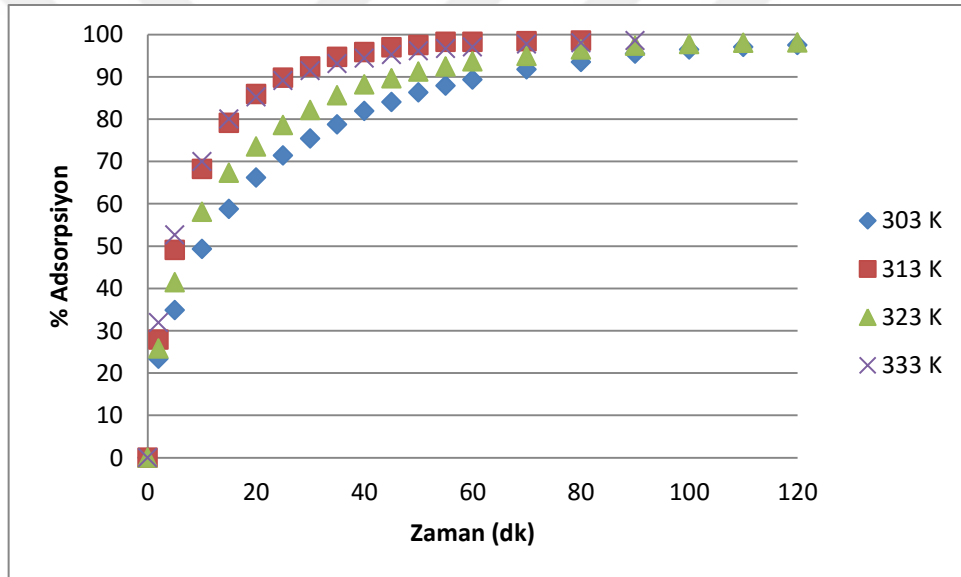
Şekil 6. 33 XAD-7 üzerine BY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi



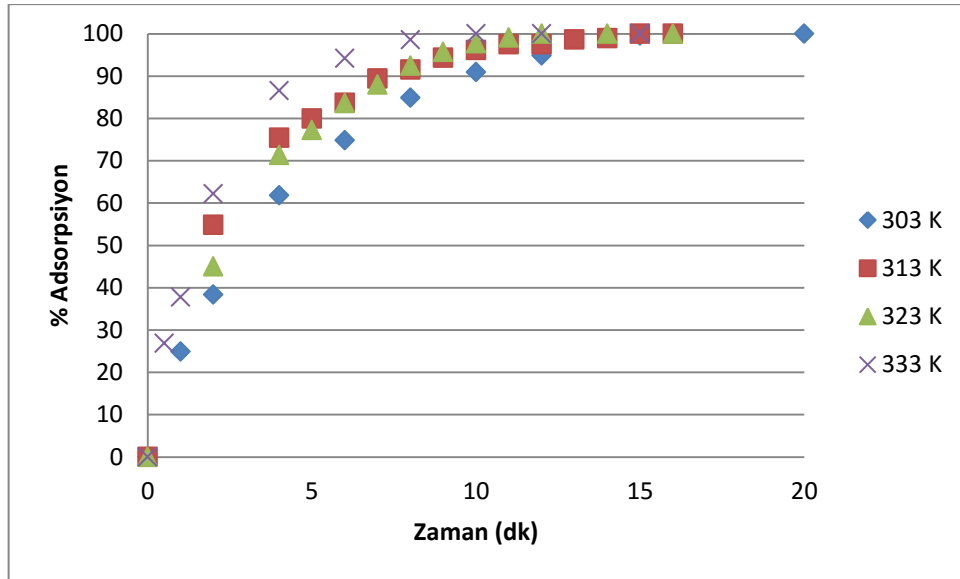
Şekil 6. 34 XAD-7 üzerine AM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi



Şekil 6. 35 XAD-7 üzerine MY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi



Şekil 6. 36 XAD-7 üzerine KK adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi



Şekil 6. 37 XAD-7 üzerine BKM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen denemelerden elde edilen veriler (2.20), (2.21) ve (2.22) eşitliklerinde yerlerine konularak termodinamik parametreler, ΔG° , ΔH° ve ΔS° hesaplanmıştır. 303 K için hesaplanan veriler Çizelge 6. 6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6. 6 Boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler

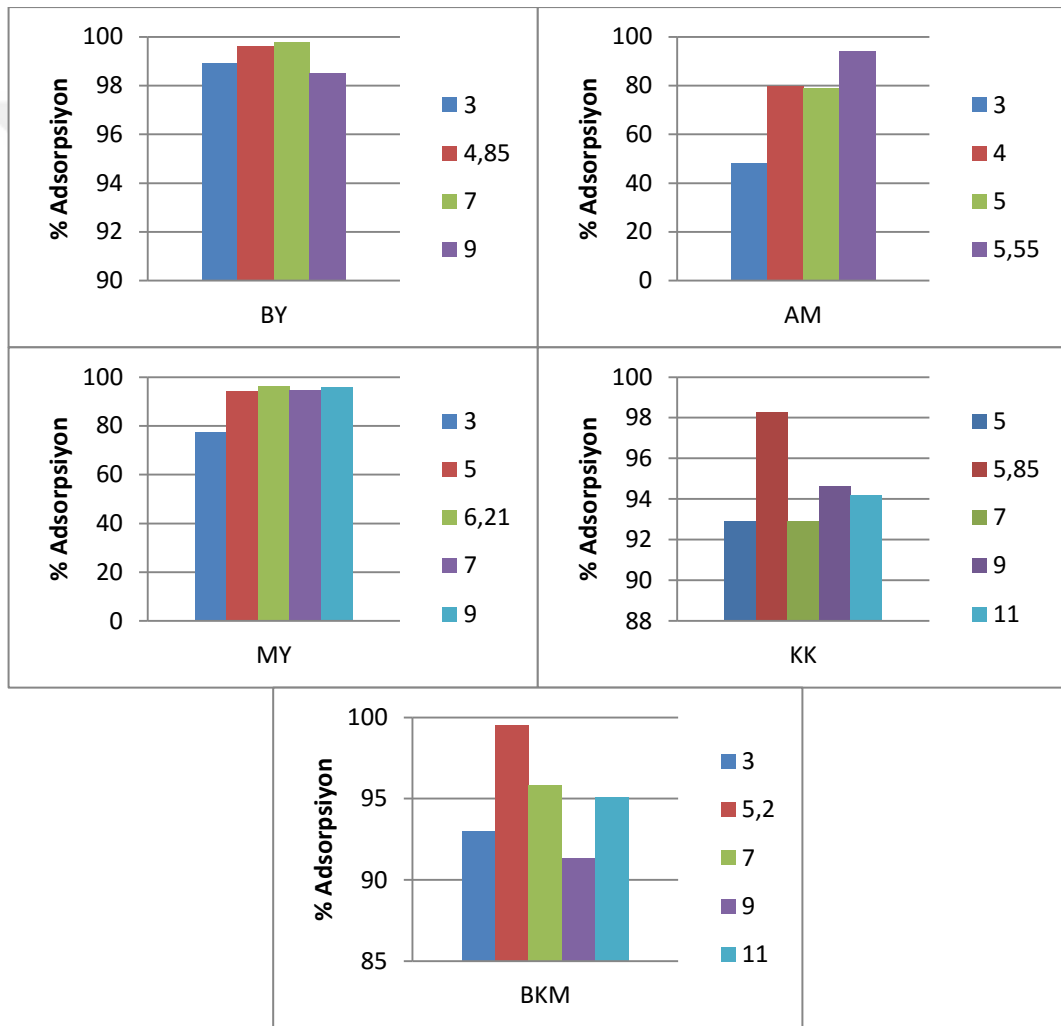
Boyar Madde	ΔG° (J.mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
BY	-8120,3	56817	214,31
AM	-3564,6	59094	206,79
MY	-3140,0	60239	209,17
KK	-2738,0	29080	105,01
BKM	-1717,9	21204	75,65

Çizelge 6. 6'ya göre tüm boyar maddeler için Gibbs serbest enerjisi, ΔG° , negatif bulunmuştur. Bu durum, tüm boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini belirtmektedir. ΔH° değerlerinin pozitif bulunması işlemlerin endotermik olduğuna işaret etmektedir. Bu da deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon etkinliğinin sıcaklıkla artmasını açıklamaktadır. Tüm boyar maddeler için entropinin pozitif değerde olması ise boyar madde moleküllerinin XAD-7 üzerinde rastgele biçimde dağıldığını göstermektedir.

6.2.5 pH Etkisi

pH'ın boyar maddelerin XAD-7 reçinesi üzerine adsorpsiyonuna olan etkisinin incelenmesi için farklı pH değerlerinde 25 mL 20 mg.L⁻¹ boyar madde çözeltisi 0,2 g XAD-7 üzerine eklenmiş ve 303 K'deki adsorpsiyon reaksiyonları incelenmiştir.

pH ayarlamaları 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyonların hesaplanabilmesi için kullanılan kalibrasyon çözeltileri de, ilgili pH'da hazırlanmıştır. XAD-7 üzerine adsorpsiyonu incelenen beş boyar maddenin farklı pH'lardaki 60. dakikada gerçekleşen adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 6. 38'de verilmiştir.



Şekil 6. 38 XAD-7 üzerine boyar madde adsorpsiyonunda pH etkisi

BY için incelenen 3 – 9 aralığında asidik ve bazik bölgede adsorpsiyonun çok az değiştiği gözlemlenmiştir. Çözeltinin kendi pH değerinde ise en yüksek adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

6 ve üzeri pH değerlerinde AM pH 6 ve üzerinde $\lambda_{\max}$ değeri olan 610 nm’de incelenememiştir. Bu yüzden doğal pH değeri olan 5,6 ve bunun altındaki değerlerde ölçüm yapılmıştır. pH 3 değeri için adsorpsiyon yüzdesi bir saat içinde %48’ken pH 4 ve 5 için %80 ve pH 5,5 için %95 civarında bulunmuştur. Bunun sebebinin AM yapısındaki sülfonat gruplarının asidik ortamda protonlanarak boyar maddenin yüzey yükünün azalması olduğu düşünülmektedir.

MY doğal pH değeri olan 6,2’nin dışında pH 3, 5, 7 ve 9 için incelenmiştir. En asidik pH olan 3 değerinde adsorpsiyonun çok düşük olduğu, en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin ise doğal pH’da elde edildiği görülmüştür.

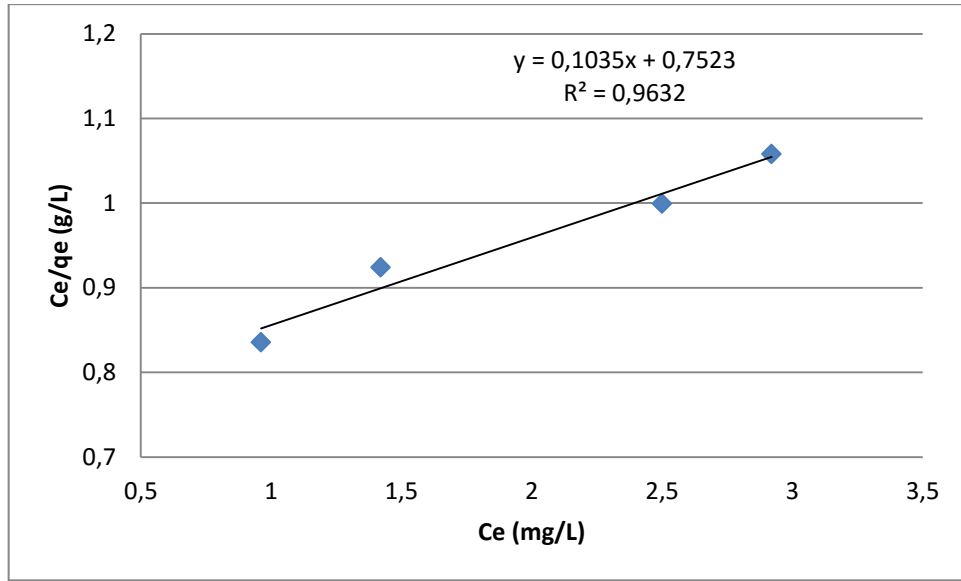
BKM’nin farklı pH’lardaki adsorpsiyonu pH 3 - 11 arasında incelenmiştir. Tüm pH değerleri için %90 - %99 arasında adsorpsiyon gerçekleştiğinden BKM’nin XAD-7 üzerine adsorpsiyonunun farklı pH değerlerindeki uygulamalar için uygun olduğu söylenebilir. KK için de benzer bir durum söz konusudur.

Tüm boyar maddeler için doğal pH değerlerinde oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlenmesi sebebiyle tüm denemeler boyar maddelerin doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

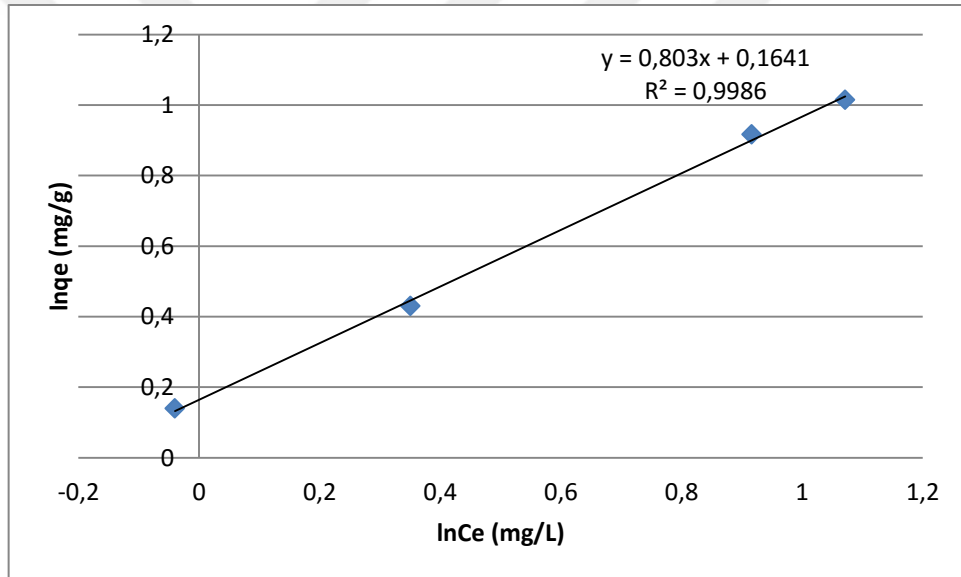
6.2.6 Adsorpsiyon İzotermi

Seçilen boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada, en sık kullanılan iki model olan Langmuir ve Freundlich izotermine başvurulmuştur.

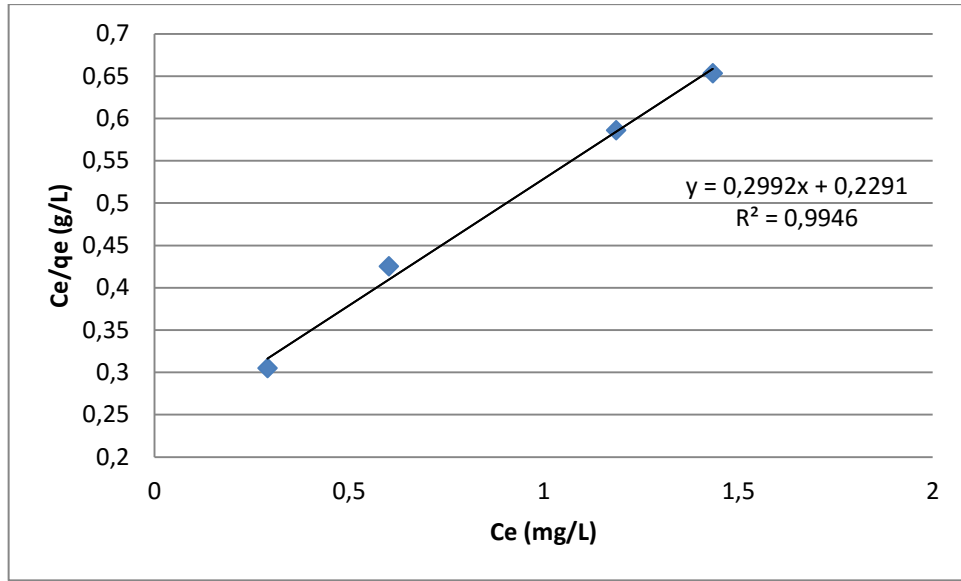
Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri kullanılarak 303 K için çizilen grafikler Şekil 6. 39 – 6. 48’de verilmiştir. İzotermiilerden elde edilen veriler sonucu bulunan değerler BY, AM, MY, KK ve BKM boyar maddeleri için Çizelge 6. 7’de verilmiştir.



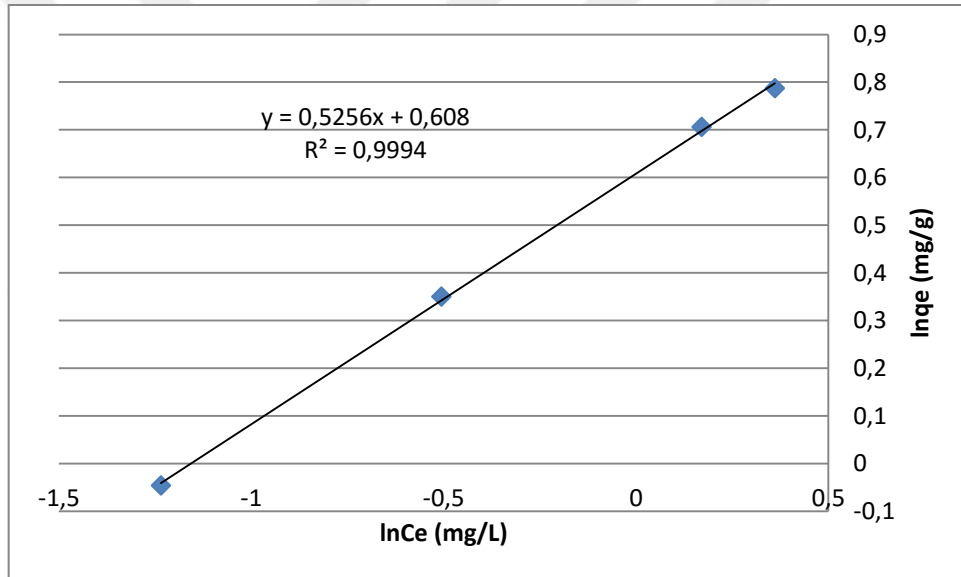
Şekil 6. 39 XAD-7 üzerine BY adsorpsiyonu Langmuir izotermi



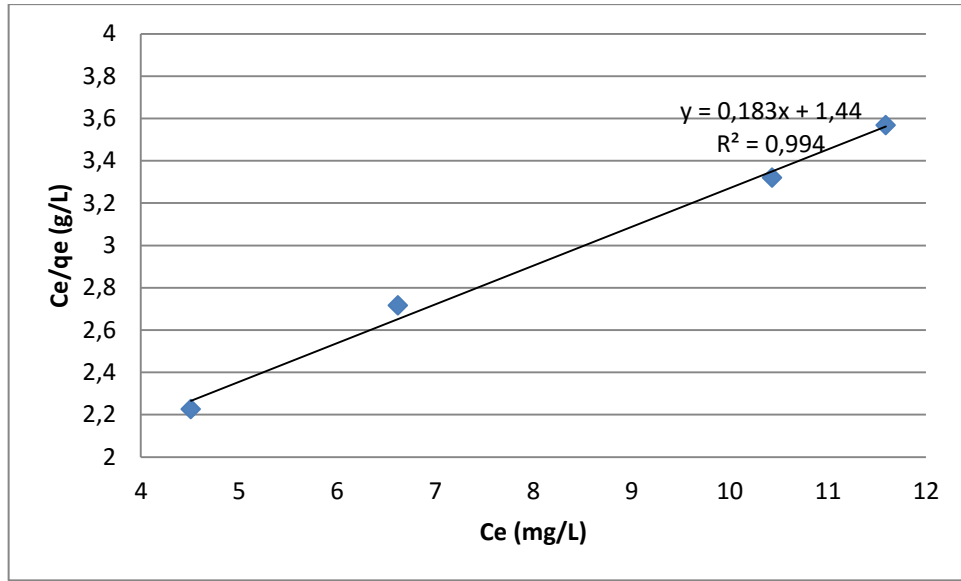
Şekil 6. 40 XAD-7 üzerine BY adsorpsiyonu Freundlich izotermi



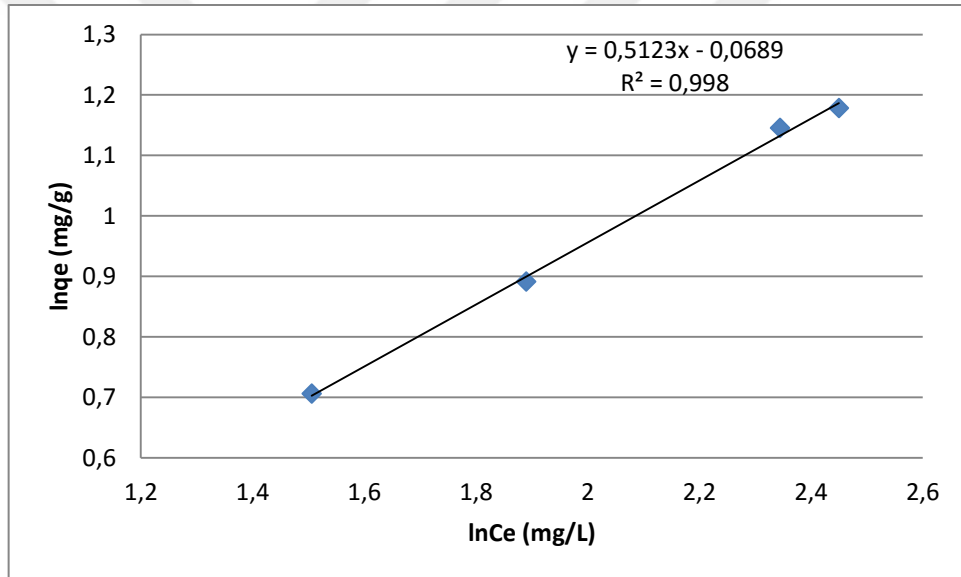
Şekil 6. 41 XAD-7 üzerine AM adsorpsiyonu Langmuir izotermi



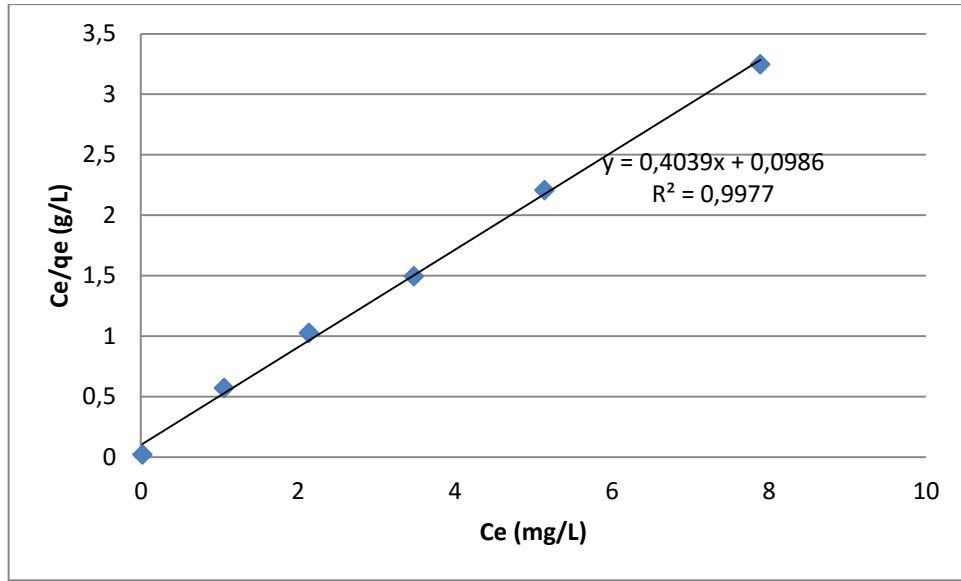
Şekil 6. 42 XAD-7 üzerine AM adsorpsiyonu Freundlich izotermi



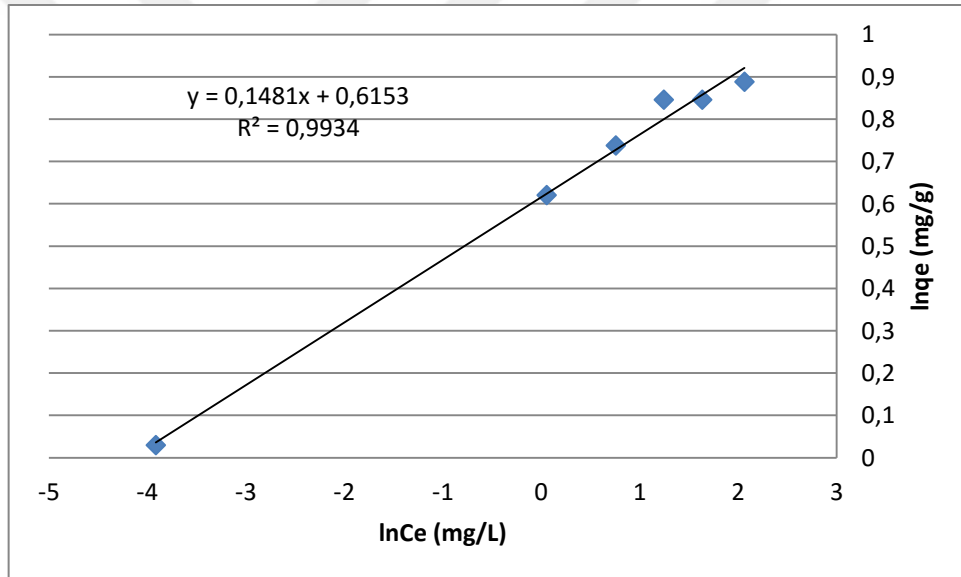
Şekil 6. 43 XAD-7 üzerine MY adsorpsiyonu Langmuir izotermi



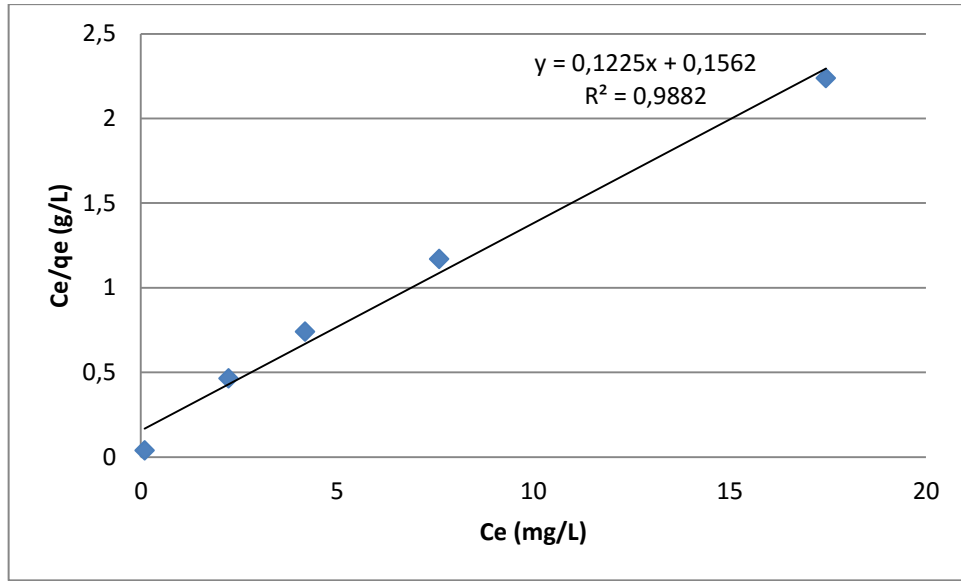
Şekil 6. 44 XAD-7 üzerine MY adsorpsiyonu Freundlich izotermi



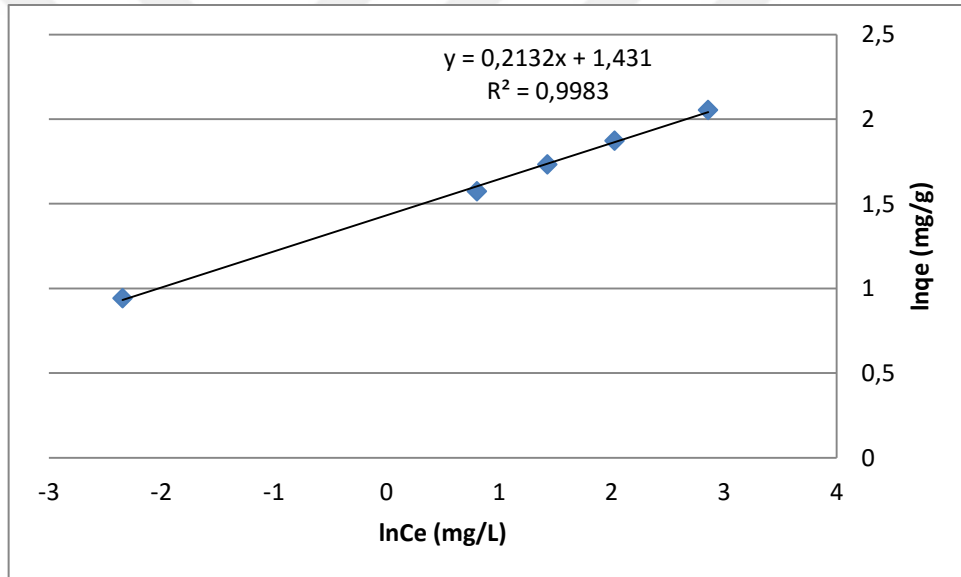
Şekil 6. 45 XAD-7 üzerine KK adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 6. 46 XAD-7 üzerine KK adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 6. 47 XAD-7 üzerine BKM adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 6. 48 XAD-7 üzerine BKM adsorpsiyonu Freundlich izotermi

Çizelge 6. 7 Boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

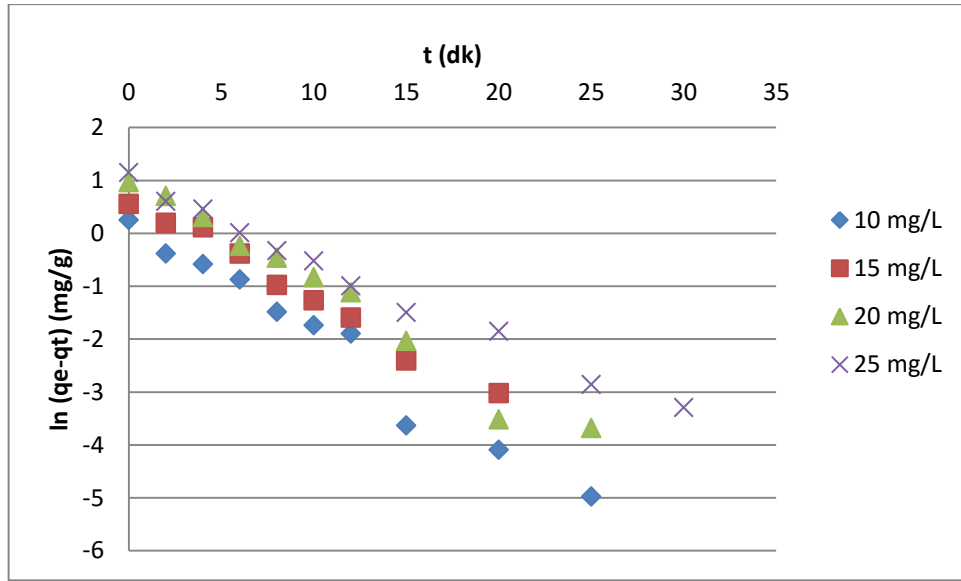
İzoterm	Parametreler	BY	AM	MY	KK	BKM
Langmuir	q_m	9,662	3,342	5,465	2,476	8,163
	K_L	0,138	1,306	0,127	4,096	0,784
	R^2	0,963	0,995	0,994	0,998	0,988
Freundlich	K_f	1,178	1,837	0,933	1,850	3,074
	n	1,245	1,903	1,952	6,752	4,691
	R^2	0,999	0,999	0,998	0,993	0,998

XAD-7 üzerine adsorpsiyon için hangi boyar maddenin hangi izoterm uygunluk gösterdiğine karar verilmesinde R^2 değerleri incelenmiştir. Buna göre incelenen beş boyar maddenin adsorpsiyonunun da Freundlich izotermine uygun olduğu görülmektedir. Ayrıca MY, KK ve AM'nin Langmuir'e de uygunluk gösterdiği söylenebilmektedir. $1/n$ değerleri tüm boyar maddeler için olması gerektiği gibi 0 – 1 aralığında bulunmuştur. En yüksek n değerine sahip olan KK ve BKM'nin adsorban yüzeyindeki heterojenliğinin diğer boyar maddelere göre daha büyük olduğu söylenebilir.

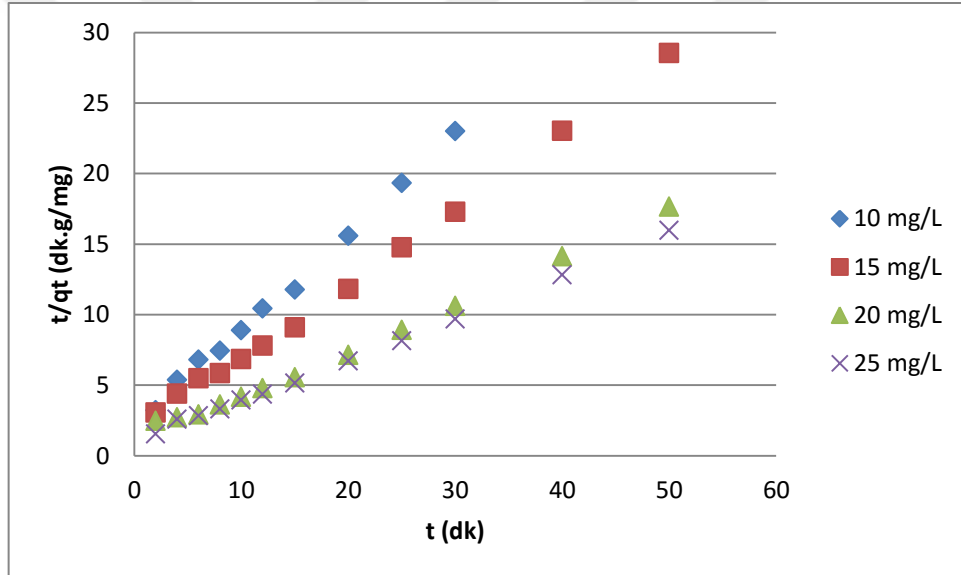
6.2.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Boyar maddelerin XAD-7 yüzeyine adsorpsiyonu sırasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirleyebilmek amacıyla yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelleri kullanılmıştır. Bu iki denklemden yararlanılarak deneysel veriler yorumlanmış ve kinetik parametreler belirlenerek Çizelge 6. 8'de verilmiştir.

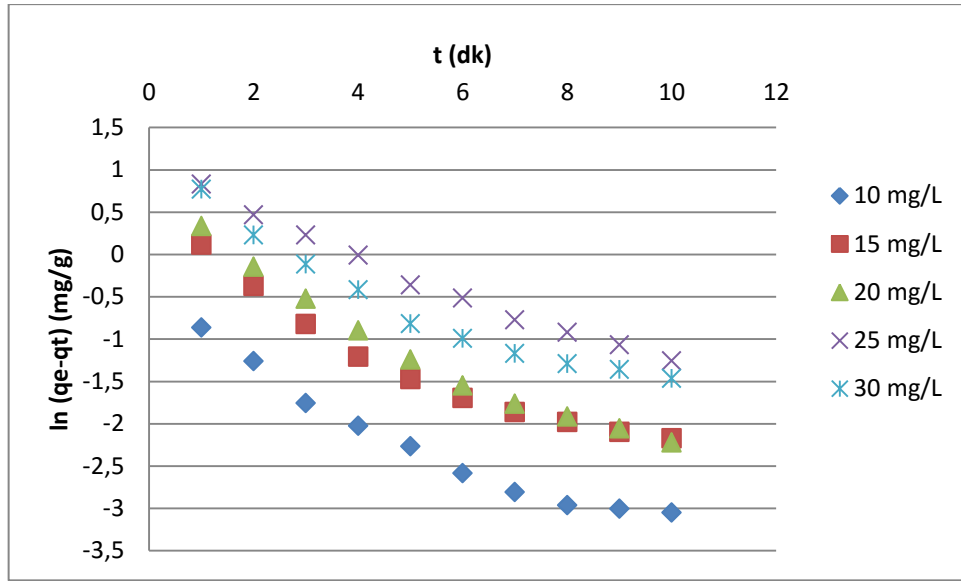
Boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyonu için çizilen yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik grafikleri Şekil 6. 49 – 6. 58'de gösterilmiştir.



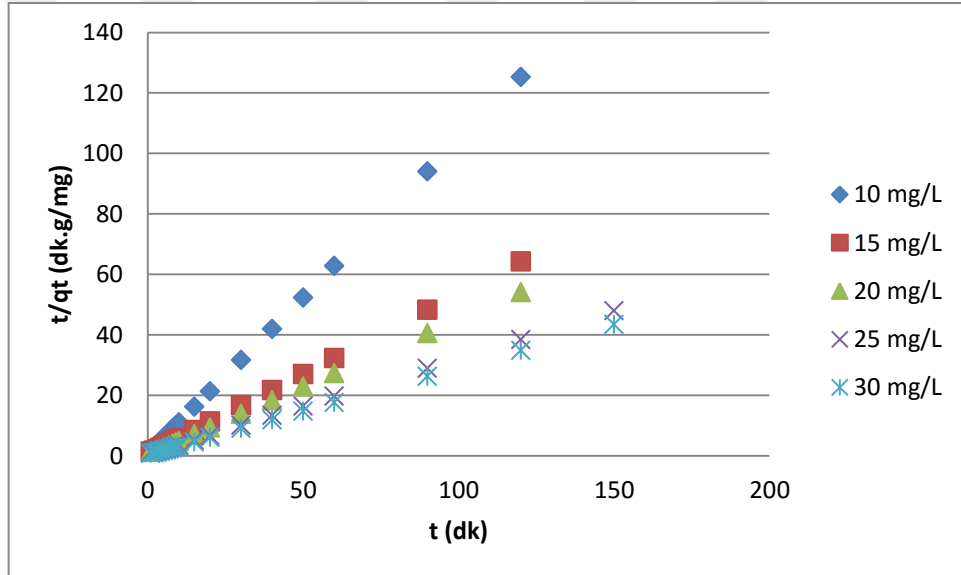
Şekil 6. 49 XAD-7 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği



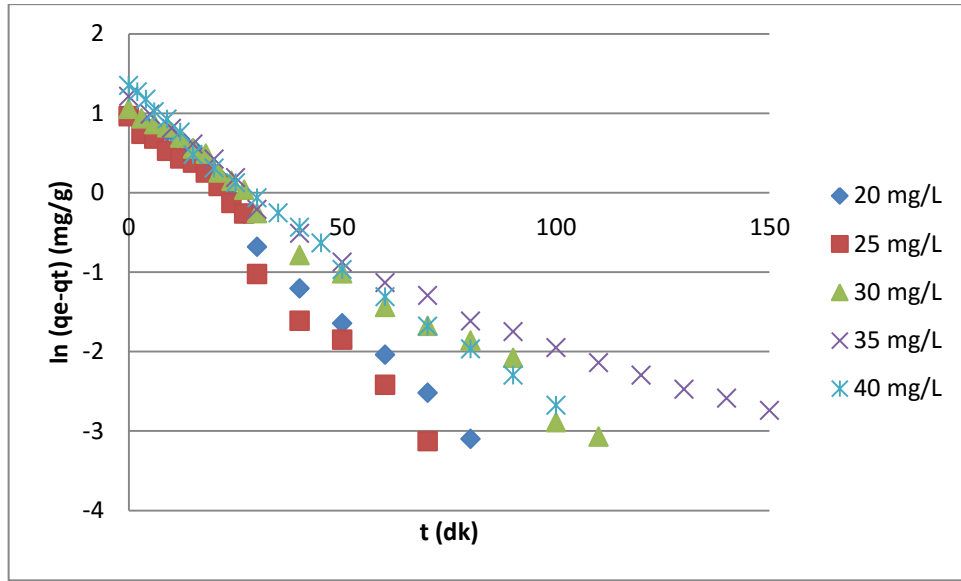
Şekil 6. 50 XAD-7 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği



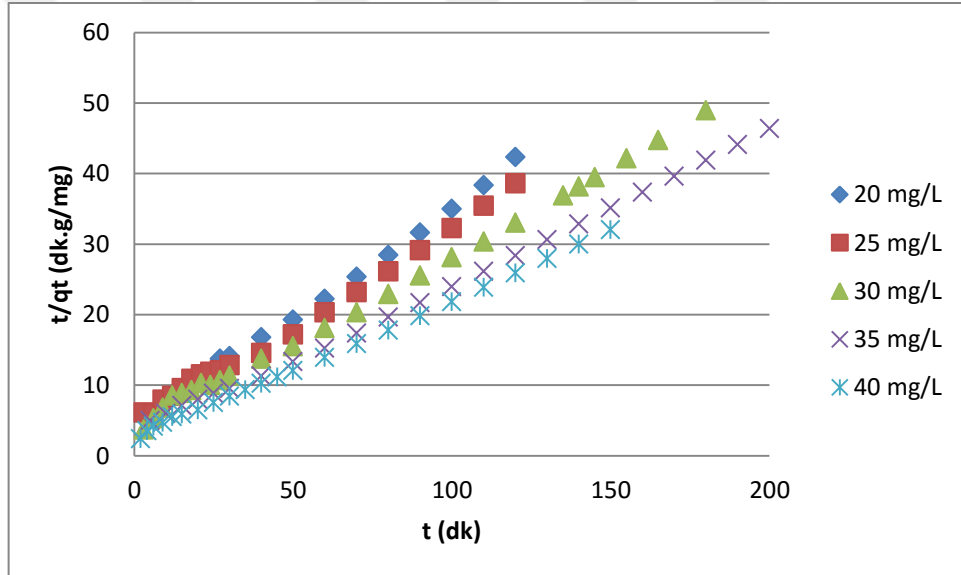
Şekil 6. 51 XAD-7 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetiği



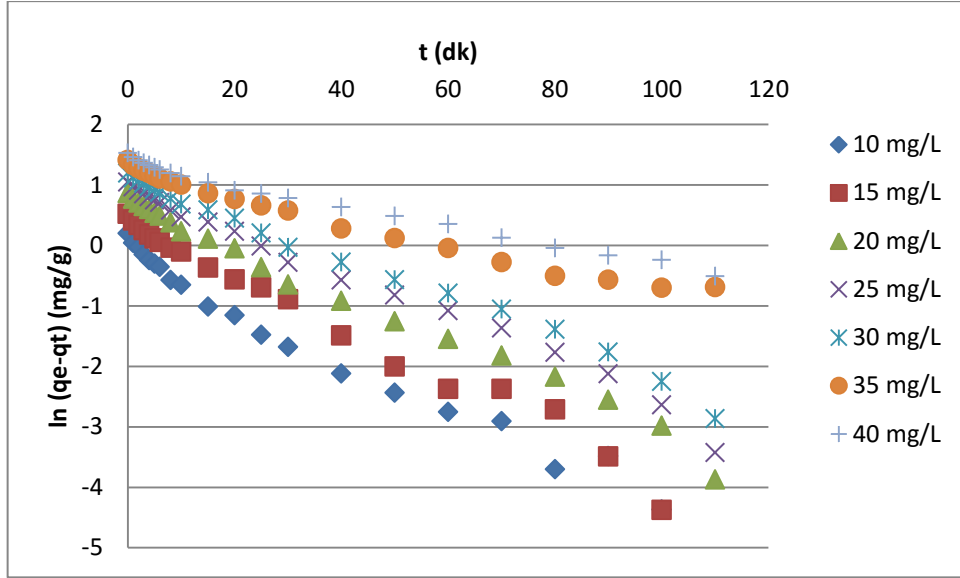
Şekil 6. 52 XAD-7 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetiği



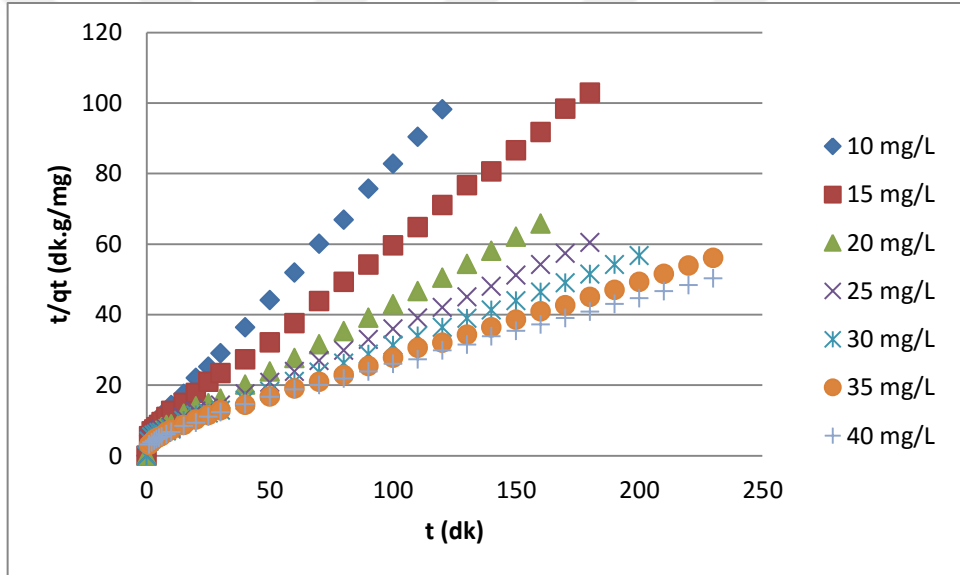
Şekil 6. 53 XAD-7 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetiği



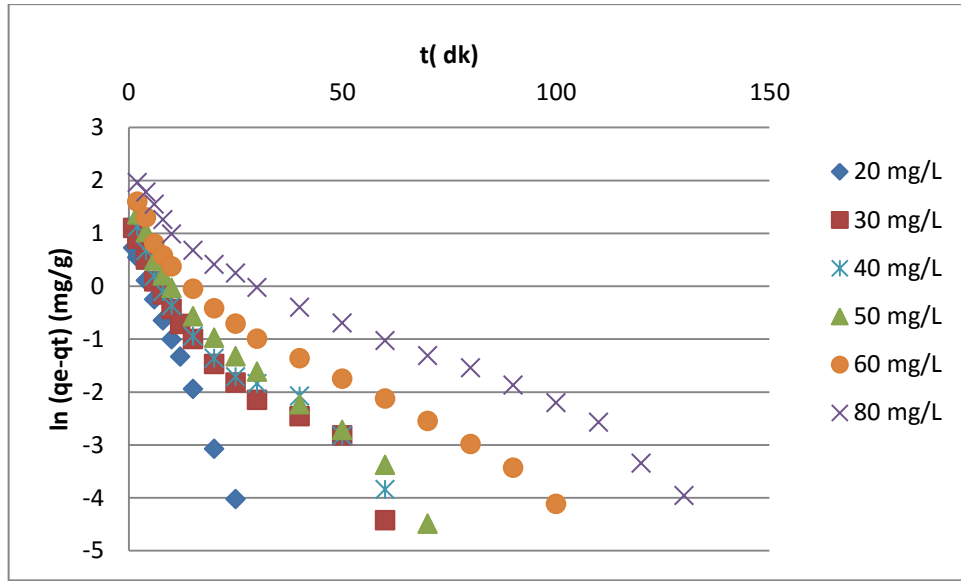
Şekil 6. 54 XAD-7 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetiği



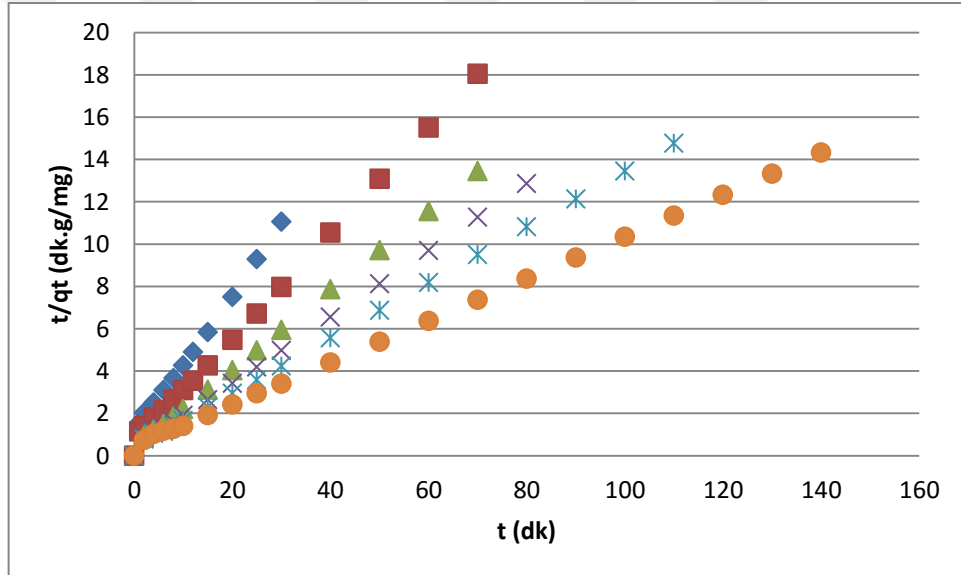
Şekil 6. 55 XAD-7 üzerine KK adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetiği



Şekil 6. 56 XAD-7 üzerine KK adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetiği



Şekil 6. 57 XAD-7 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetiği



Şekil 6. 58 XAD-7 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetiği

Çizelge 6. 8 Boyar maddelerin XAD-7 üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

			Yalancı Birinci Mertebe			Yalancı İkinci Mertebe		
Boyar Madde	C ₀	q _{deneyse} (mg.g ⁻¹)	q ₁ (mg.g ⁻¹)	k ₁ (dk ⁻¹)	R ₁ ²	q ₂ (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	R ₂ ²
BY	10	1,404	1,281	0,2147	0,973	1,463	0,2160	0,997
	15	1,751	1,900	0,1891	0,988	1,897	0,1585	0,998
	20	2,893	2,926	0,2024	0,979	3,097	0,0959	0,995
	25	3,231	2,548	0,1472	0,989	3,386	0,0911	0,998
AM	10	0,957	0,405	0,2462	0,936	0,964	1,6700	0,999
	15	1,865	0,997	0,2462	0,921	1,882	0,5480	0,999
	20	2,216	1,409	0,2801	0,960	2,235	0,4739	0,999
	25	3,131	2,512	0,2289	0,984	3,134	0,2838	0,999
	30	3,452	1,926	0,2397	0,925	3,470	0,1896	0,999
MY	20	2,963	3,038	0,0599	0,977	3,165	0,0409	0,996
	25	3,142	3,233	0,0539	0,989	3,291	0,0347	0,995
	30	3,769	2,855	0,0382	0,986	3,815	0,0311	0,998
	35	4,416	3,376	0,0404	0,994	4,554	0,0289	0,999
	40	4,961	1,880	0,0225	0,958	5,168	0,0142	0,999
KK	10	1,221	0,958	0,0423	0,977	1,305	0,0956	0,999
	15	1,699	1,451	0,0437	0,986	1,865	0,0456	0,999
	20	2,851	2,015	0,0371	0,993	2,657	0,0263	0,999
	25	3,302	2,510	0,0345	0,995	3,266	0,0176	0,999
	30	4,013	2,956	0,0322	0,995	3,873	0,0126	0,999
	35	4,621	3,494	0,0212	0,987	4,454	0,0104	0,998
	40	5,103	3,944	0,0173	0,984	4,973	0,0080	0,997
BKM	20	2,715	2,573	0,1976	0,999	2,982	0,1216	0,989
	30	3,889	1,777	0,0802	0,908	4,026	0,1017	0,999
	40	5,213	2,664	0,0819	0,947	5,382	0,0865	0,999
	50	6,228	1,818	0,0754	0,904	6,406	0,0730	0,999
	60	7,451	2,786	0,0539	0,947	7,634	0,0503	0,999
	80	9,778	4,483	0,0397	0,955	10,091	0,0223	0,999

Doğrusal regresyon katsayıları (R²) göz önüne alındığında incelenen beş boyar maddenin de XAD-7 üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uygunluk gösterdiği söylenebilir. Deneyssel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (q) değerlerinin yalancı ikinci mertebe modeli ile hesaplanmış olan q₂ değerlerine olan uygunluğu da bunu doğrulamaktadır. Tüm boyar maddeler için konsantrasyon arttıkça

reaksiyonun hız sabitinin azaldığı gözlemlenmiştir. Hız sabitleri incelendiğinde XAD-7 üzerine en yavaş adsorpsiyonun KK ve MY için gerçekleştiği söylenebilir. Bu da deneysel verilerle uyumludur.

6.3 XAD-16 ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

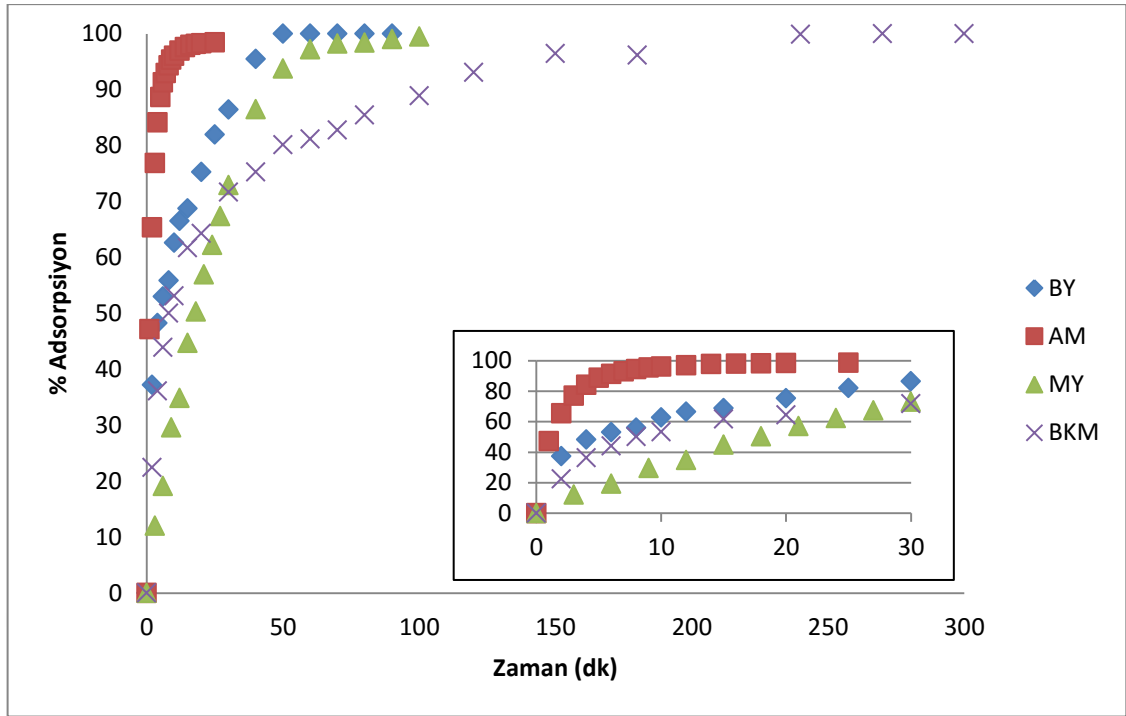
Bu bölümde BY, AM, MY ve BKM boyar maddelerinin, polistiren divinil benzen türevi XAD-16 reçinesi üzerine adsorpsiyon reaksiyonları incelenmiştir. Negatif yüklü diazo boyar madde olan KK'nın ise apolar XAD-16 reçinesi üzerine neredeyse hiç tutunmadığı görülmüştür. Bu sebeple XAD-16 ile KK adsorpsiyonu denemeleri ve hesapları yapılamamıştır.

6.3.1 Temas Süresi Etkisi

Reaksiyon süresinin belirlenebilmesi için adsorpsiyon dengesine ulaşılan dek reaksiyon devam ettirilmiş ve belirli aralıklarla örnekler alınmıştır. Bu amaçla 20 mg.L⁻¹ konsantrasyonlu boyar madde çözeltisinden 25 mL alınarak 150 mL'lik erlene konmuş ve üzerine 0,2 g XAD-16 reçinesi eklenmiştir. Erlen daha sonra sıcaklığı 30°C'ye ayarlanmış çalkalamalı su banyosuna alınmış ve dakikada 120 kez çalkalanarak adsorpsiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır.

Şekil 6. 59'da dört boyar maddenin XAD-16 üzerine adsorpsiyonu zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekildeki iç set, başlangıçtaki adsorpsiyonun daha iyi yorumlanabilmesi açısından eklenmiş olup boyar maddelerin adsorpsiyonundaki ilk 30 dakikayı göstermektedir. Buna göre en hızlı AM'nin dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Dengeye en son ulaşılan boyar madde ise BKM'dir. BKM için adsorpsiyon işlemi 360 dakika boyunca devam ettirilmiş olup 240 dakikada dengeye ulaştığı görülmüştür. İlk 30 dakika incelendiğinde ise MY adsorpsiyonun BKM'den daha yavaş olduğu görülmüştür.

Dengeye ulaşma süreleri göz önünde bulundurulduğunda XAD-16 üzerine adsorpsiyonun sırasıyla AM> BY> MY> BKM şeklinde sıralandığı görülmüştür.



Şekil 6. 59 XAD-16 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonunda temas süresi etkisi

6.3.2 Adsorban Miktarı Etkisi

Başlangıç adsorban miktarının belirlenebilmesinde 0,05; 0,1; 0,15 ve 0,2 g/25 mL olmak üzere dört farklı adsorban miktarı için 25 mL, 20 mg.L⁻¹ boyar maddenin çözeltiden XAD-16 üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Su banyosunun sıcaklığı 30°C’de, çalkalama hızı ise 120 rpm’de sabit tutulmuştur.

Karşılaştırma yapılabilmesi açısından Çizelge 6. 9’da boyar maddelerin farklı XAD-16 miktarları üzerine belirli sürelerdeki adsorpsiyon yüzdeleri verilmiştir.

Tüm boyar maddeler için reçine miktarı arttıkça adsorpsiyon hızının arttığı görülmüştür. Adsorban miktarı değiştikçe adsorpsiyon etkinliğindeki artış BY ve BKM için çok daha belirgindir. Örn, BY için 120 dakika sonunda 0,05 g XAD-16 ile %52 oranında adsorpsiyon gerçekleşirken reçine miktarı 0,2 grama çıkarıldığında adsorpsiyon oranı neredeyse %100’e ulaşmıştır. Başlangıç adsorban miktarından daha az etkilenen AM içinse XAD-16 miktarı dört katına çıkarıldığında adsorpsiyon etkinliğinde yaklaşık %30’luk bir değişim görülmüştür.

Tüm boyar maddelerin kısa sürede adsorpsiyonunun gerçekleştirilebilmesi ve kıyaslama yapılabilmesi açısından tüm denemelerde başlangıç adsorban miktarı olarak 0,2 g/ 25 mL seçilmiştir.

Çizelge 6. 9 Farklı miktar XAD-16 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyon yüzdeleri

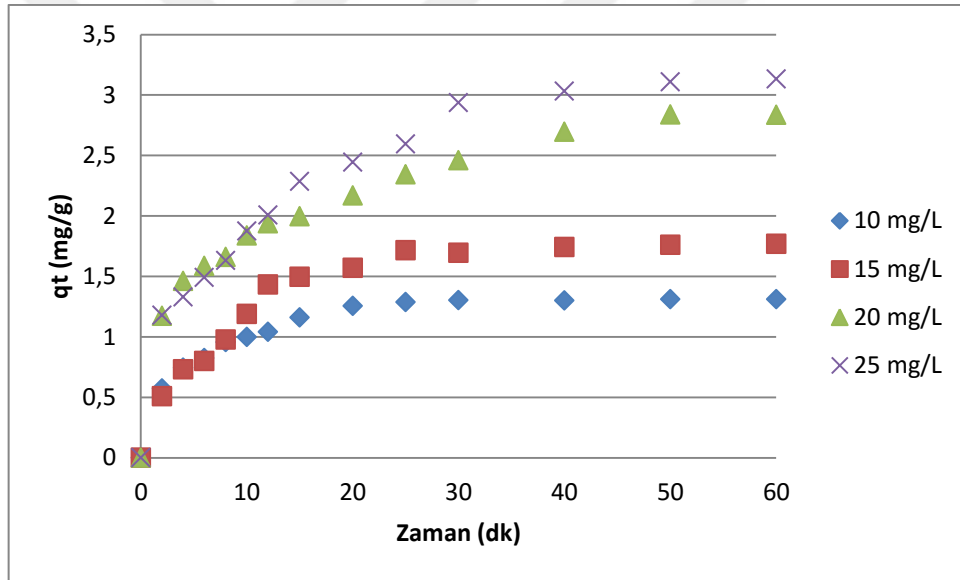
XAD-16 Miktarı (g)		BY	AM	MY	BKM
0,05	10. dk	2,34	55,24	9,75	17,81
	30. dk	11,94	61,20	37,73	32,98
	60. dk	23,98	63,29	63,42	40,79
	120. dk	52,46	69,54	91,76	46,58
0,1	10. dk	3,56	68,75	25,98	32,45
	30. dk	16,02	76,01	68,28	44,30
	60. dk	33,88	80,08	98,33	51,58
	120. dk	73,33	82,86	99,46	57,81
0,15	10. dk	18,36	75,81	31,75	44,74
	30. dk	42,43	83,26	70,63	55,09
	60. dk	73,36	85,64	98,11	63,16
	120. dk	99,20	92,59	99,12	70,88
0,2	10. dk	62,66	96,03	34,85	53,12
	30. dk	86,46	98,18	71,36	71,70
	60. dk	99,96	98,41	97,23	81,18
	120. dk	99,68	98,44	99,61	93,07

6.3.3 Kirletici Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

Kirletici başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon etkinliği üzerine olan etkisinin incelenmesi için 30°C sıcaklık ve 0,2 g/ 25 mL reçine ile 10 - 80 mg.L⁻¹ arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarında kirleticilerin 120 rpm çalkalama hızında gerçekleşen adsorpsiyon reaksiyonları incelenmiştir.

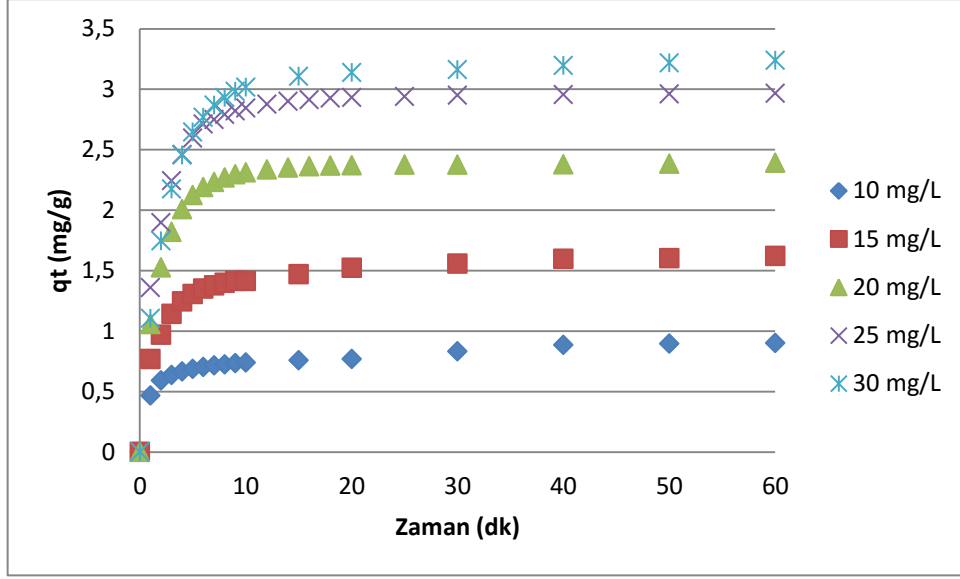
XAD-16 üzerine adsorpsiyonu incelenen tüm boyar maddeler için %100'e yakın oranda adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu da XAD-16'nın daha yüksek boyar madde konsantrasyonlarında bile etkili olabileceği ve kapasitesinin oldukça yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

Boyar maddelerin başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyona olan etkisinin incelenebilmesi için çizilen $q_t - t$ grafikleri Şekil 6. 60 – Şekil 6. 63'de verilmiştir.



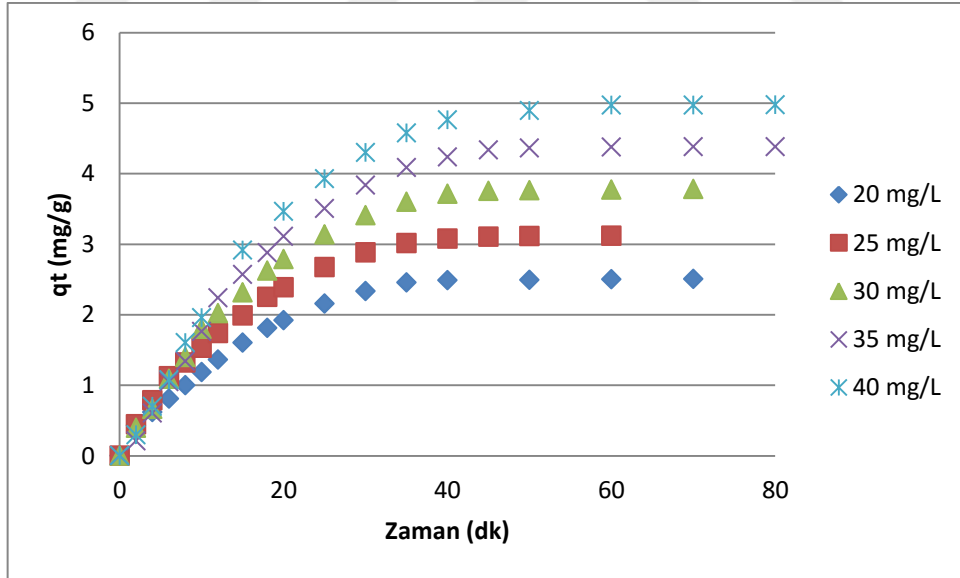
Şekil 6. 60 BY başlangıç konsantrasyonunun XAD-16 üzerine adsorpsiyona etkisi

BY boyar maddesinin dört farklı başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneme sonuçlarına göre 30 dakikalık süre sonucunda dengeye ulaşılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 10 mg.L⁻¹'den 25 mg.L⁻¹'ye çıkarıldığında q_t değerlerinde belirgin bir artış gözlenmektedir.



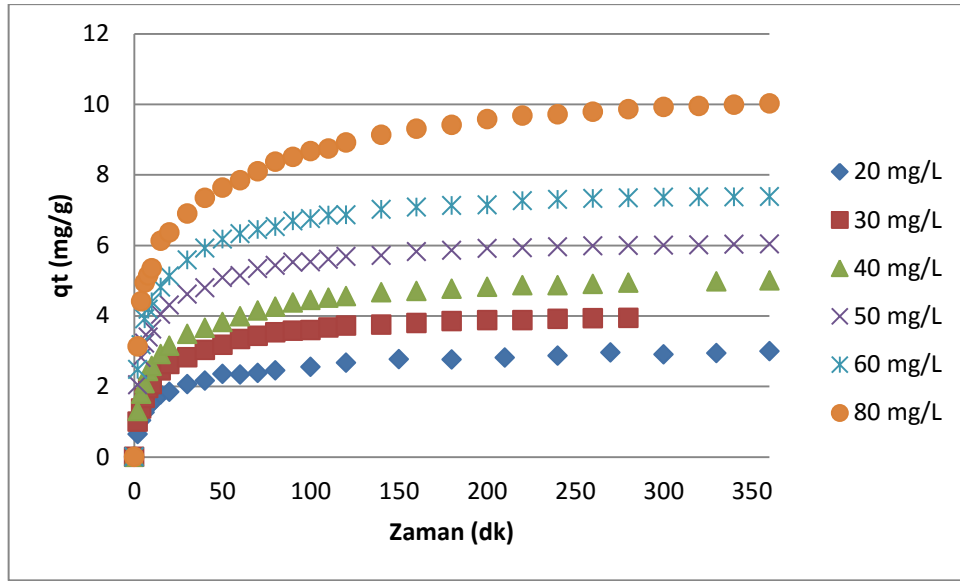
Şekil 6. 61 AM başlangıç konsantrasyonunun XAD-16 üzerine adsorpsiyona etkisi

AM için incelenen 10 - 30 mg.L⁻¹ aralığı için dengeye ulaşma sürelerinde anlamlı bir değişim gözlemlenmemiştir. Reaksiyonun tüm konsantrasyonlar için başlangıçta oldukça hızlı gerçekleştiği ve incelenen başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak 10 – 20 dk arasında dengeye ulaştığı görülmüştür.



Şekil 6. 62 MY başlangıç konsantrasyonunun XAD-16 üzerine adsorpsiyona etkisi

MY için incelenen 20 - 40 mg.L⁻¹ aralığında XAD-16 üzerine adsorpsiyonun ilk 60 dakikada dengeye eriştiği görülmüştür. Buna göre MY'nin XAD-16 üzerine adsorpsiyonunun oldukça kısa sürede gerçekleştiği söylenebilir.



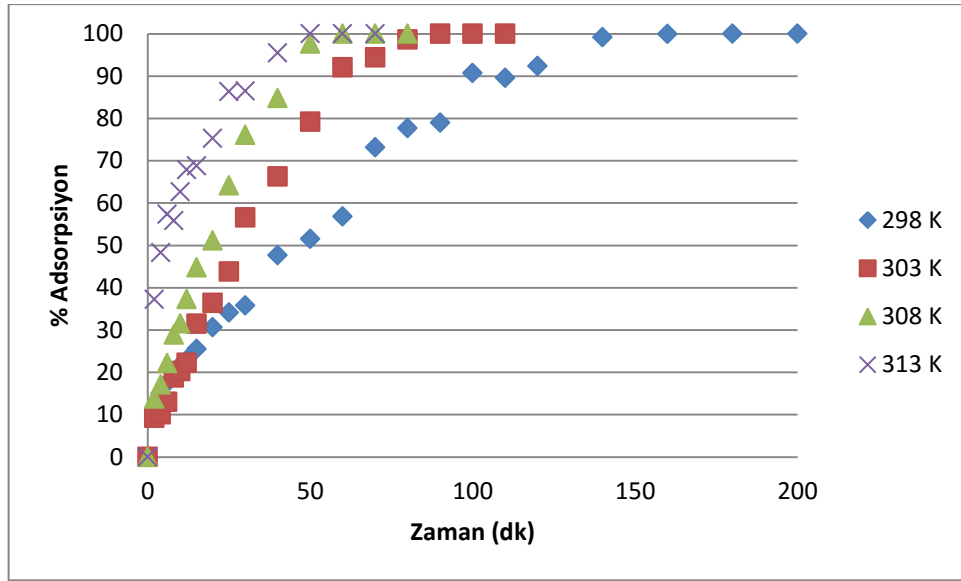
Şekil 6. 63 BKM başlangıç konsantrasyonunun XAD-16 üzerine adsorpsiyona etkisi

BKM için $20 - 80 \text{ mg.L}^{-1}$ aralığında altı farklı konsantrasyon denenmiştir. Konsantrasyon dört katına çıkarılmasına rağmen boyar maddenin tamamının XAD-16 üzerine adsorbe olduğu görülmüştür. Diğer boyar maddelere göre daha yüksek bir konsantrasyon olan 80 mg.L^{-1} 'de dahi adsorpsiyon %100'e yakındır. Bu durum adsorpsiyon kapasitesi (q_t) değerlerinin diğer boyar maddelere göre daha yüksek olmasına sebep olmaktadır.

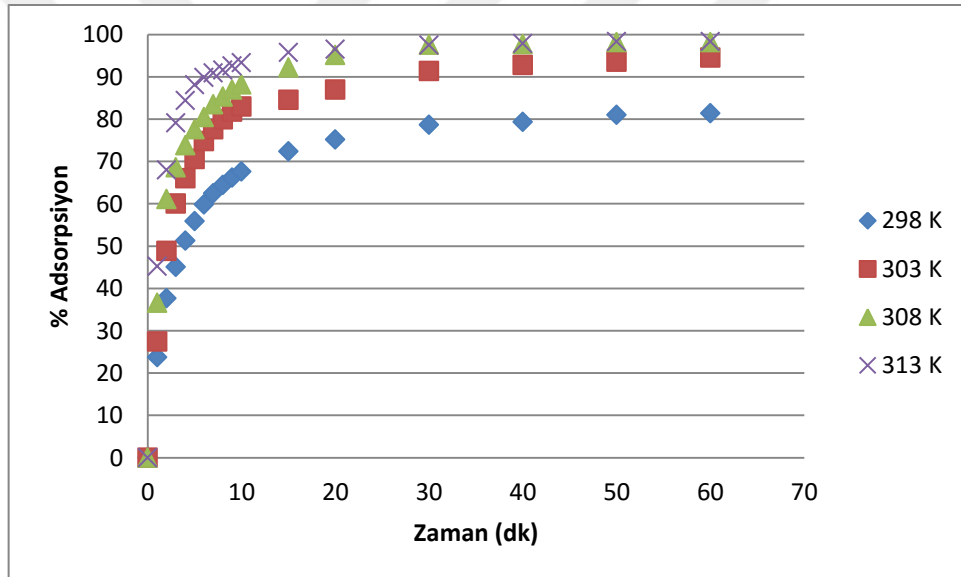
6.3.4 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin belirlenebilmesi için denemeler $298 - 333 \text{ K}$ aralığındaki dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Dört boyar madde için de başlangıç konsantrasyonu 20 mg.L^{-1} , optimum adsorban miktarı ise $0,2 \text{ g/ 25 mL}$ olarak alınmış ve doğal pH değerlerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

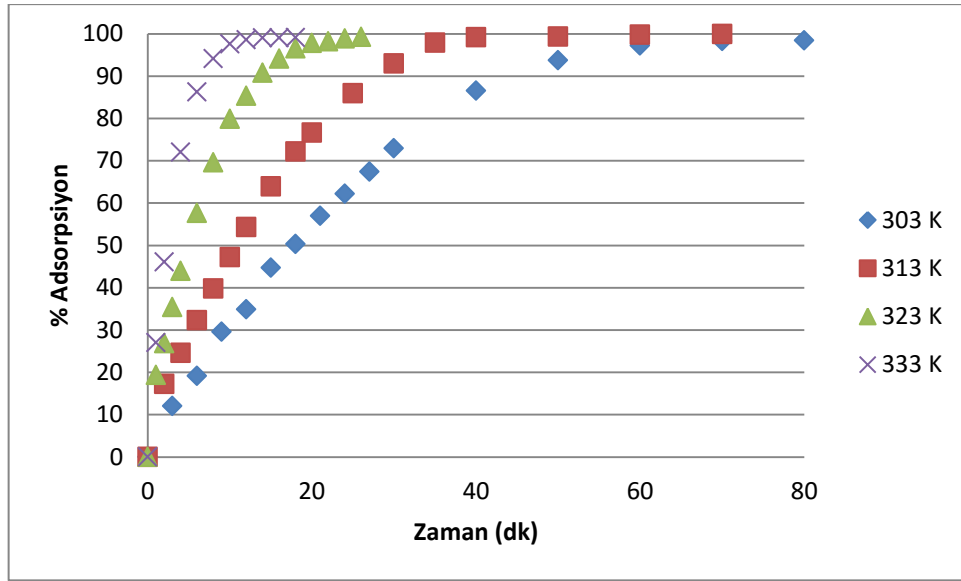
Seçilen boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenebilmesi için çizilen %Ads. – t grafikleri Şekil 6. 64 – 6. 67'de verilmiştir.



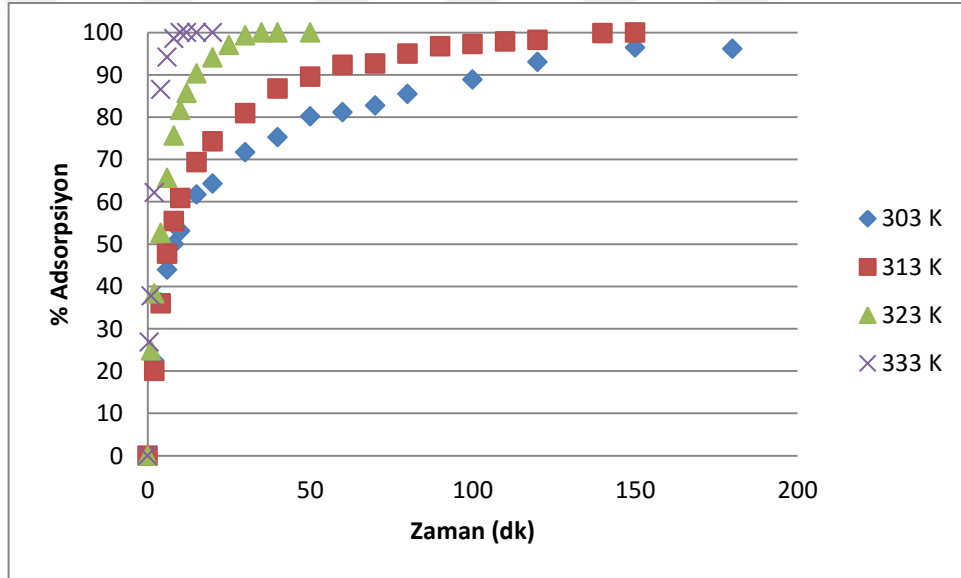
Şekil 6. 64 XAD-16 üzerine BY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi



Şekil 6. 65 XAD-16 üzerine AM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi



Şekil 6. 66 XAD-16 üzerine MY adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi



Şekil 6. 67 XAD-16 üzerine BKM adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

Tüm boyar maddeler için farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denemeleri sonucunda XAD-16 üzerine adsorpsiyonun sıcaklıkla doğrusal olarak arttığı görülmüştür. AM dışındaki diğer üç boyar madde için dört farklı sıcaklık değerinde de adsorpsiyon % 100 oranında gerçekleşmektedir. AM içinse sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yüzdesinde de belirgin bir artış gözlenmiştir.

Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen denemelerde elde edilen veriler (2.20), (2.21) ve (2.22) eşitliklerinde yerlerine konularak termodinamik parametreler, ΔG° , ΔH° ve ΔS° hesaplanmıştır. 303 K için elde edilen veriler Çizelge 6. 10'da gösterilmiştir.

Çizelge 6. 10 Boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler

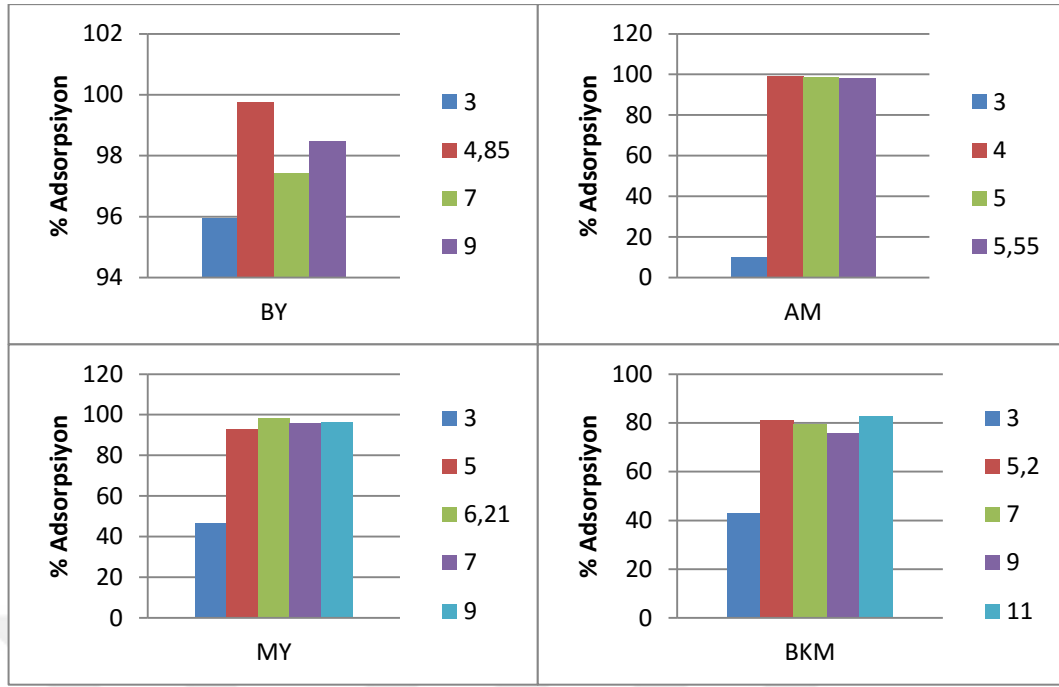
Boyar Madde	ΔG° (J.mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
BY	-1370,4	54239	183,53
AM	-1435,9	60205	203,44
MY	-4042,5	35863	131,70
BKM	-1856,4	51106	174,79

Çizelge 6. 10'a göre tüm boyar maddeler için Gibbs serbest enerjisi, ΔG° , negatif bulunmuştur. Bu, tüm boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini belirtmektedir. ΔH° değerlerinin pozitif bulunması işlemlerin endotermik olduğuna işaret etmektedir. Bu da deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon etkinliğinin sıcaklıkla artmasını açıklamaktadır. Tüm boyar maddeler için pozitif olarak elde edilen entropi değeri ise boyar madde moleküllerinin XAD-16 üzerinde rastgele biçimde dağıldığını göstermektedir.

6.3.5 pH Etkisi

pH'ın boyar maddelerin XAD-16 reçinesi üzerine etkisinin incelenmesi için farklı pH değerlerinde 25 mL 20 mg.L⁻¹ boyar madde çözeltisi 0,2 g XAD-16 üzerine eklenmiş ve 303 K'deki adsorpsiyon reaksiyonları incelenmiştir.

pH ayarlamaları 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyonların hesaplanabilmesi için kullanılan kalibrasyon çözeltileri de, ilgili pH'da hazırlanmıştır. Boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonuna pH'ın etkisi Şekil 6. 68'de verilmiştir.



Şekil 6. 68 XAD-16 üzerine boyar madde adsorpsiyonunda pH etkisi

BY için incelenen 3 – 9 aralığında asidik ve bazik bölgede adsorpsiyonun çok fazla değişmediği gözlemlenmiştir. Çözeltinin kendi pH değerinde ise en yüksek adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

Doğal pH değeri olan 5,6 ve bunun altındaki değerlerde incelenen AM için asidik ortamdaki adsorpsiyon yüzdesi oldukça düşüktür. pH 3 değeri için bir saat içinde sadece % 10 boyar madde adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Bunun sebebinin AM yapısındaki sülfonat gruplarının asidik ortamda protonlanarak boyar maddenin yüzey yükünün azalması olduğu düşünülmektedir.

MY doğal pH değeri olan 6,2'nin dışında pH 3, 5, 7 ve 9 için incelenmiştir. En asidik pH olan 3 değerinde adsorpsiyonun % 46 olduğu, en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin ise doğal pH'da elde edildiği görülmüştür.

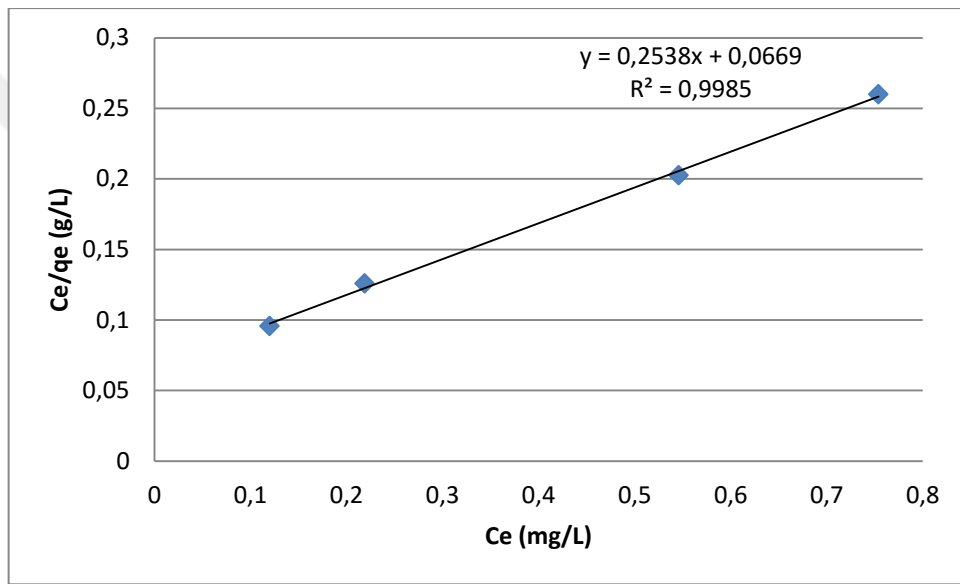
Boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonunda incelenen pH'lar arasında BKM dışında çözeltilerin doğal pH değerlerinde adsorpsiyon etkinliğinin en fazla olduğu gözlemlenmiştir. BKM'de de bu fark %1 kadardır. İncelenen tüm boyar maddelerin asidik ortamdan (Ör; pH=3) adsorpsiyonu düşük miktarlarda gerçekleşmiştir. İncelenen diğer pH değerlerinde adsorpsiyon yüzdesi bakımından çok büyük bir fark

gözlenmemiştir. Bu sebeple tüm denemeler boya maddelerin doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

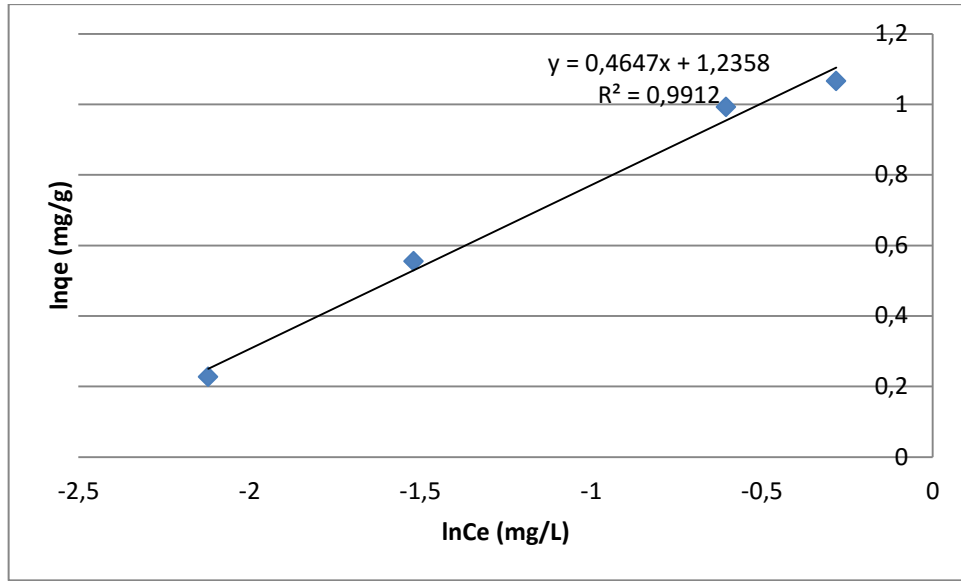
6.3.6 Adsorpsiyon İzotermi

Seçilen boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada, en sık kullanılan iki model olan Langmuir ve Freundlich izotermelerinden yararlanılmıştır.

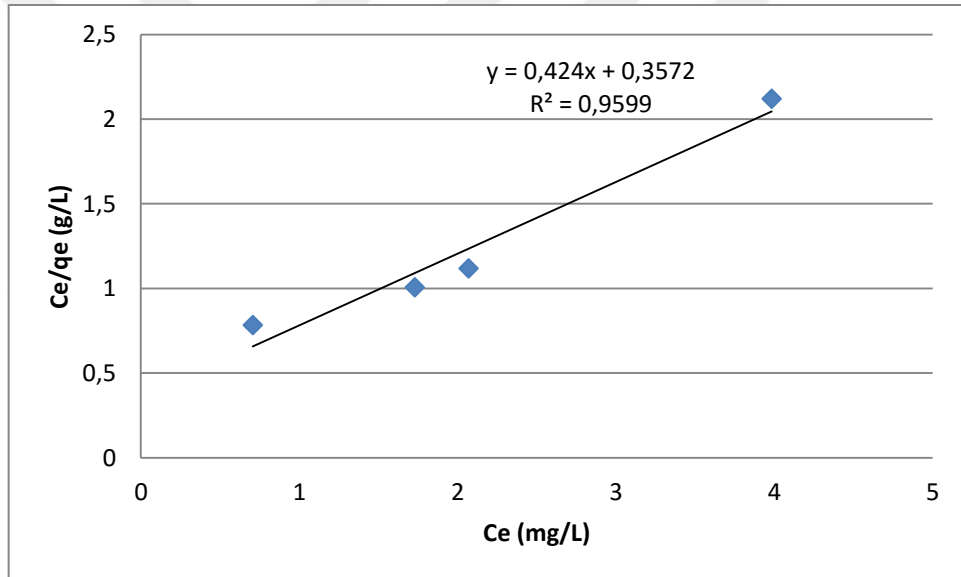
Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri kullanılarak 303 K için çizilen grafikler Şekil 6. 69 – 6. 76’da verilmiştir. Çizilen izotermelerden elde edilen parametreler BY, AM, MY ve BKM boyar maddeleri için Çizelge 6. 11’de verilmiştir.



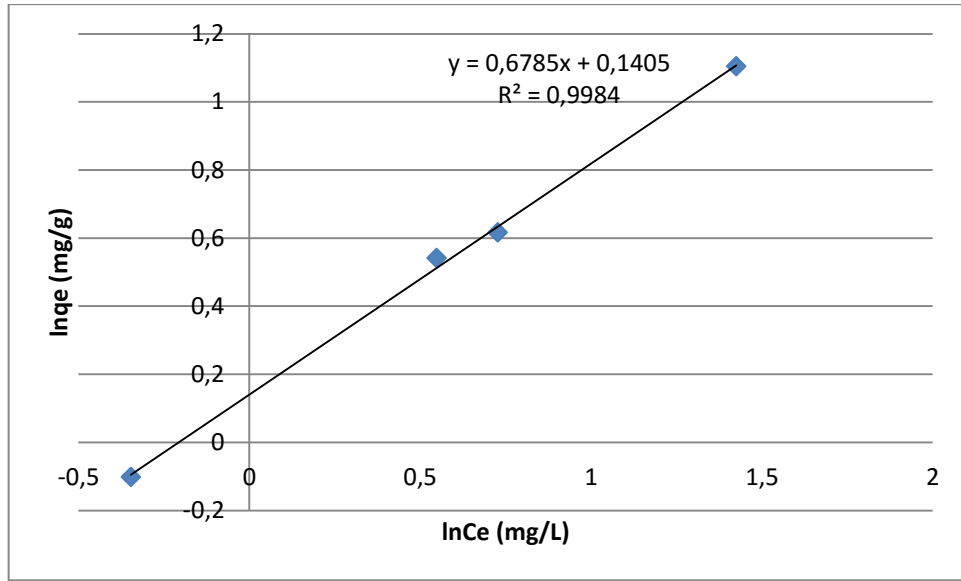
Şekil 6. 69 XAD-16 üzerine BY adsorpsiyonu Langmuir izotermi



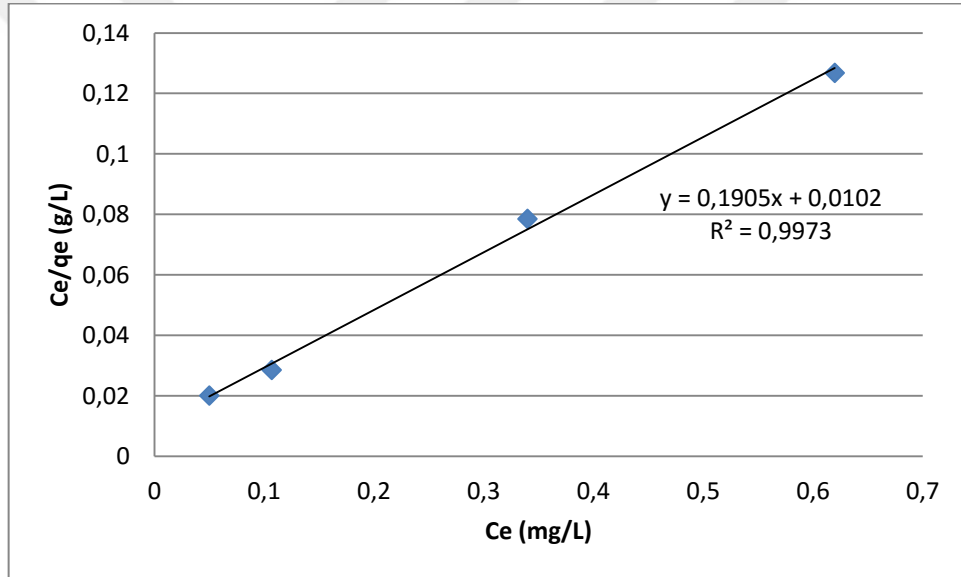
Şekil 6. 70 XAD-16 üzerine BY adsorpsiyonu Freundlich izotermi



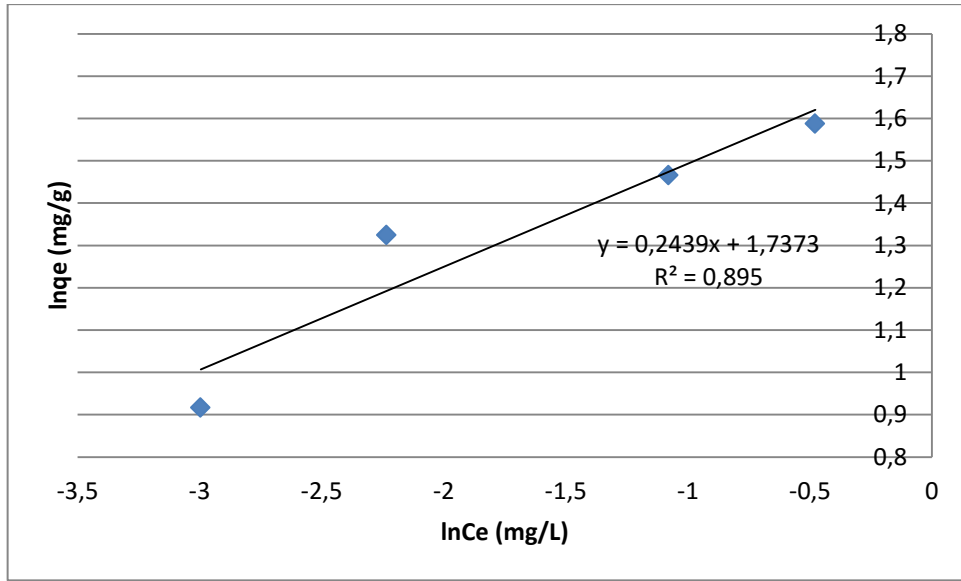
Şekil 6. 71 XAD-16 üzerine AM adsorpsiyonu Langmuir izotermi



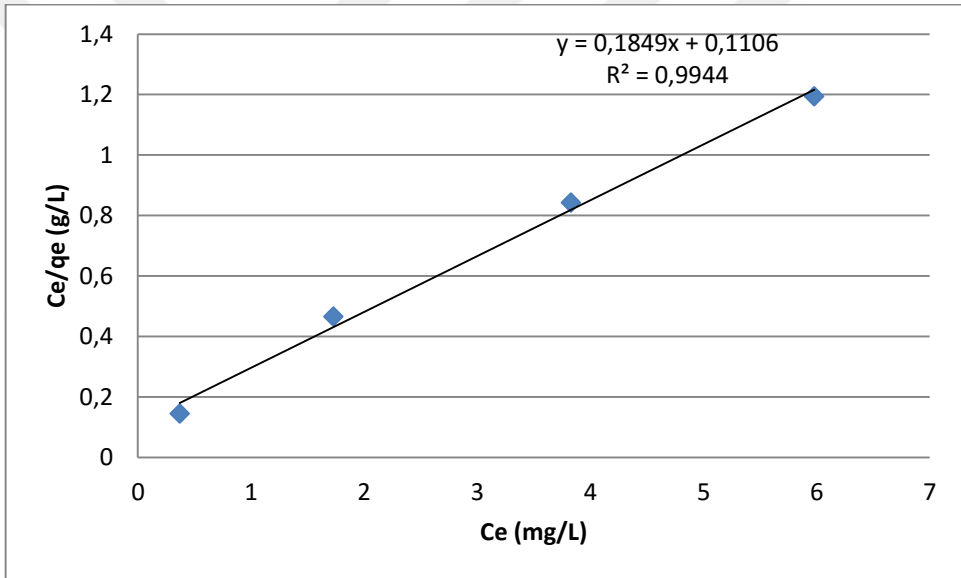
Şekil 6. 72 XAD-16 üzerine AM adsorpsiyonu Freundlich izotermi



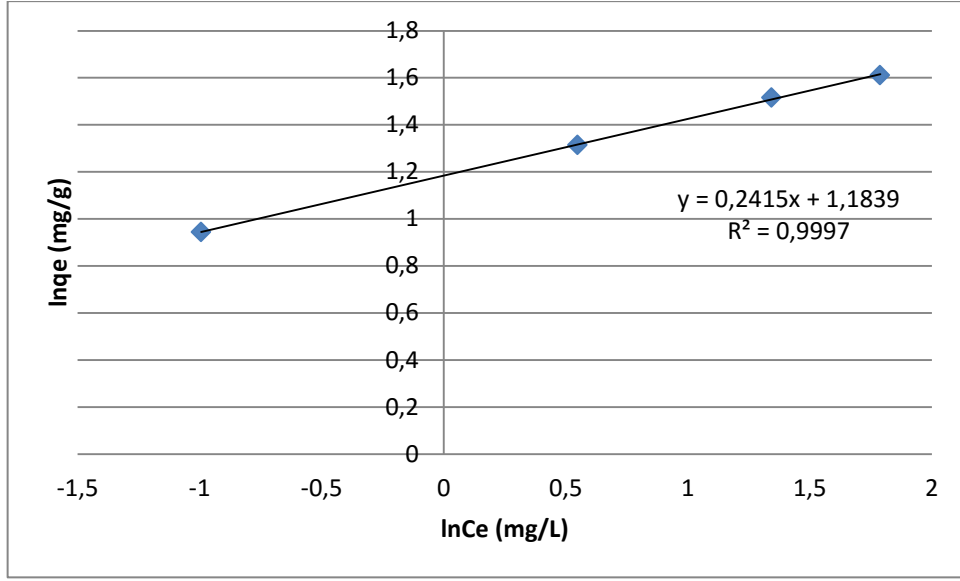
Şekil 6. 73 XAD-16 üzerine MY adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 6. 74 XAD-16 üzerine MY adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 6. 75 XAD-16 üzerine BKM adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 6. 76 XAD-16 üzerine BKM adsorpsiyonu Freundlich izoterminin

Çizelge 6. 11 Boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

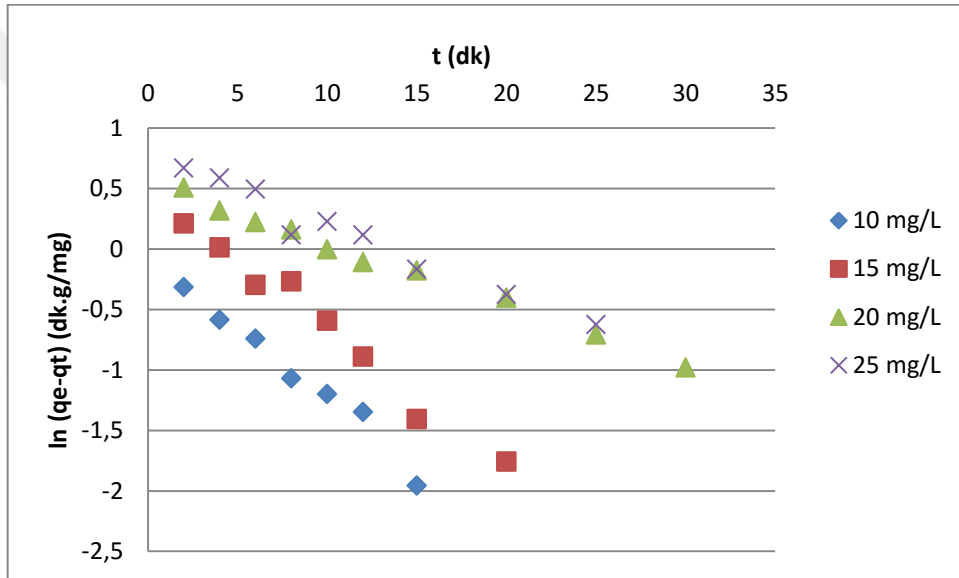
İzoterm	Parametreler	BY	AM	MY	BKM
Langmuir	q_m	3,940	2,358	5,249	5,409
	K_L	3,793	1,187	8,676	1,672
	R^2	0,999	0,959	0,997	0,994
Freundlich	K_f	3,441	1,151	5,682	3,270
	n	2,152	1,474	4,100	4,141
	R^2	0,991	0,998	0,895	0,999

XAD-16 üzerine adsorpsiyon için hangi boyar maddenin hangi izoterme uygunluk gösterdiğine karar verilmesinde R^2 değerleri incelenmiştir. Buna göre BY ve BKM'nin

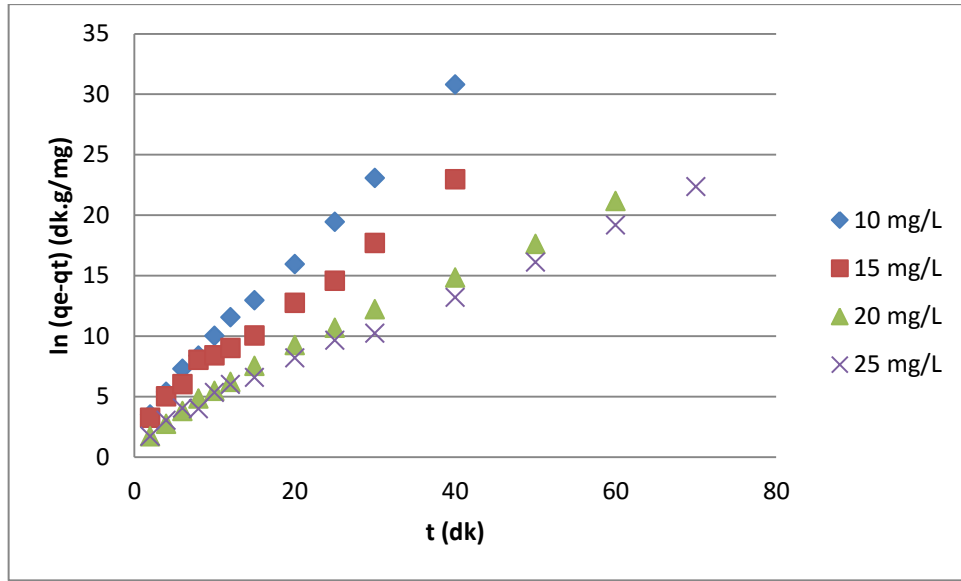
hem Langmuir hem Freundlich'e; MY'nin Langmuir'e AM'nin ise Freundlich izotermine uygun olduğu gör÷lmektedir.

6.3.7 Adsorpsiyon Kinetiği

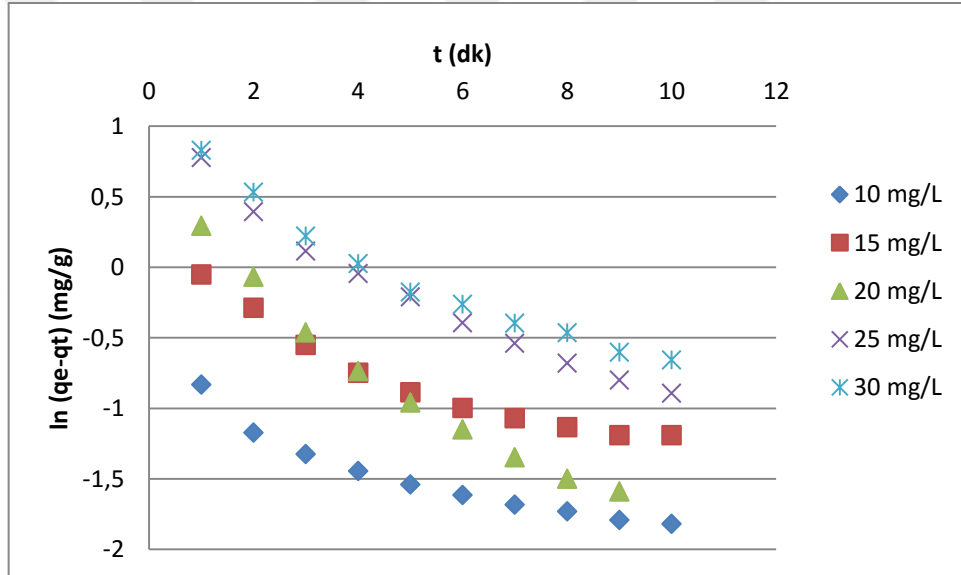
Boyar maddelerin XAD-16 yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla iki farklı kinetik model kullanılmıştır. Bunlar, yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe modelleridir. Boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe grafikleri Şekil 6. 77 – 6. 84'de gör÷lmektedir. Bu iki modelden yararlanılarak belirlenmiş olan kinetik parametreler Çizelge 6. 12'de verilmiştir.



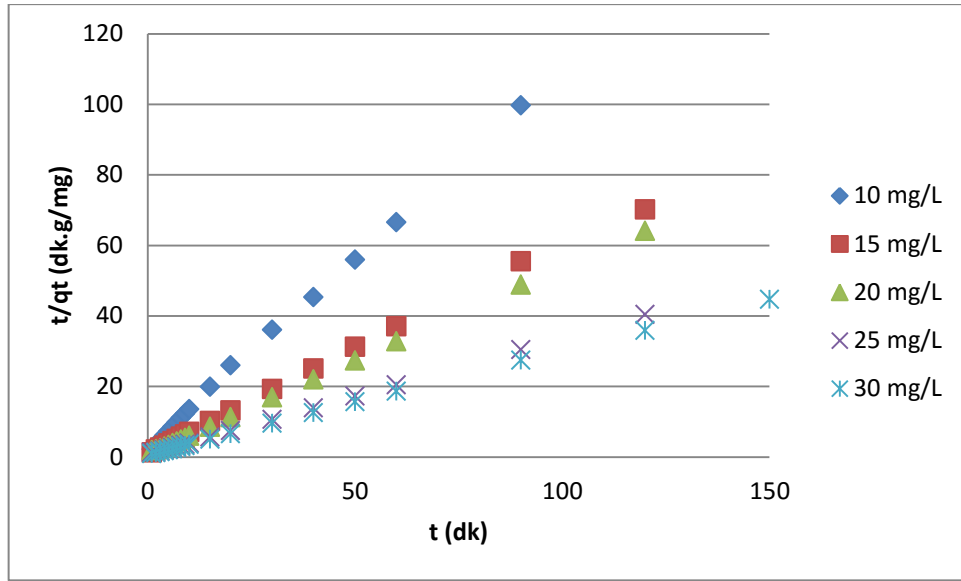
Şekil 6. 77 XAD-16 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği



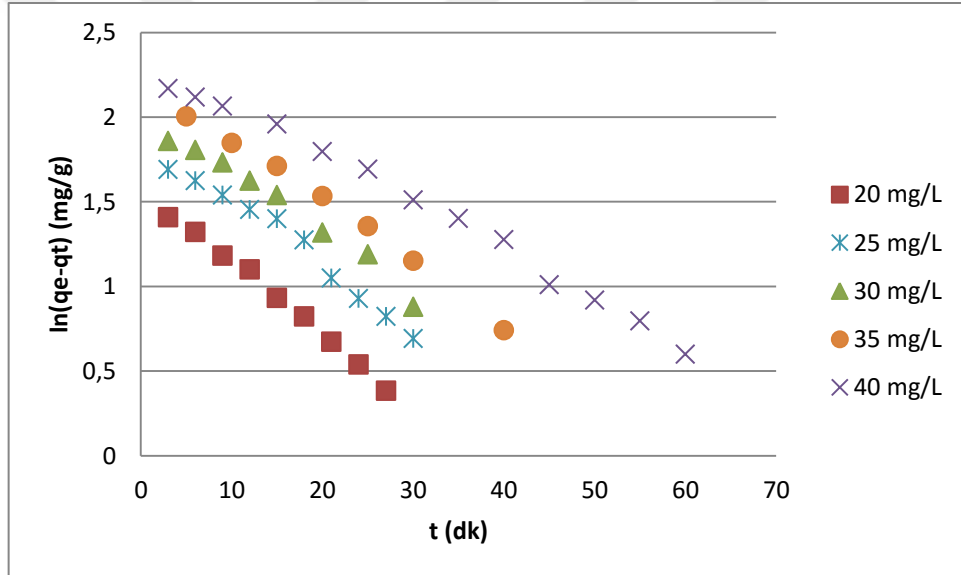
Şekil 6. 78 XAD-16 üzerine BY adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetiği



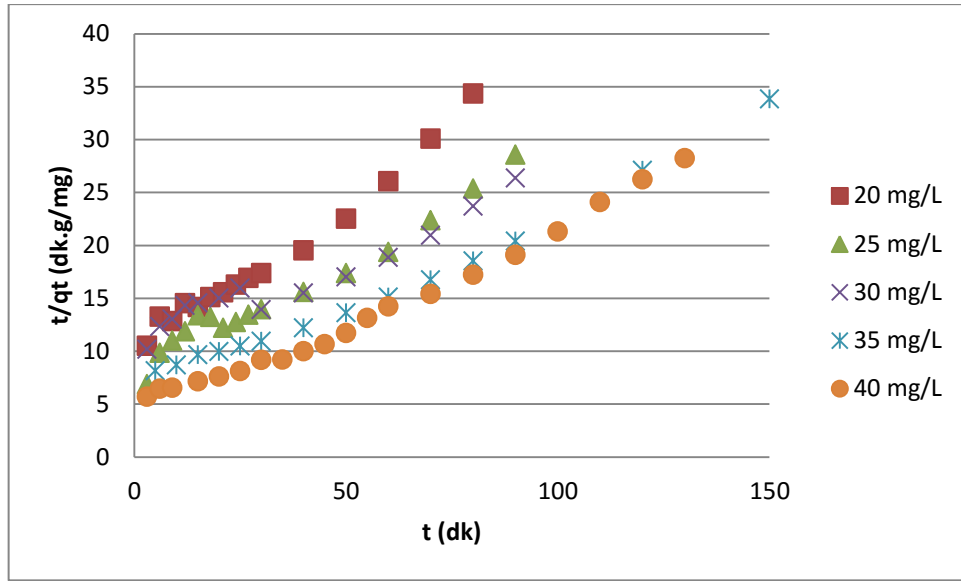
Şekil 6. 79 XAD-16 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetiği



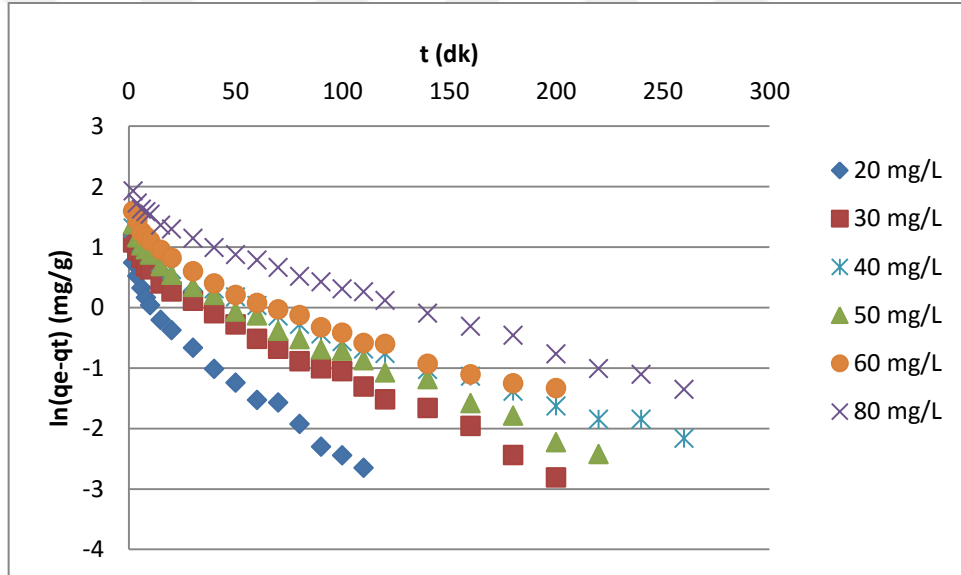
Şekil 6. 80 XAD-16 üzerine AM adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği



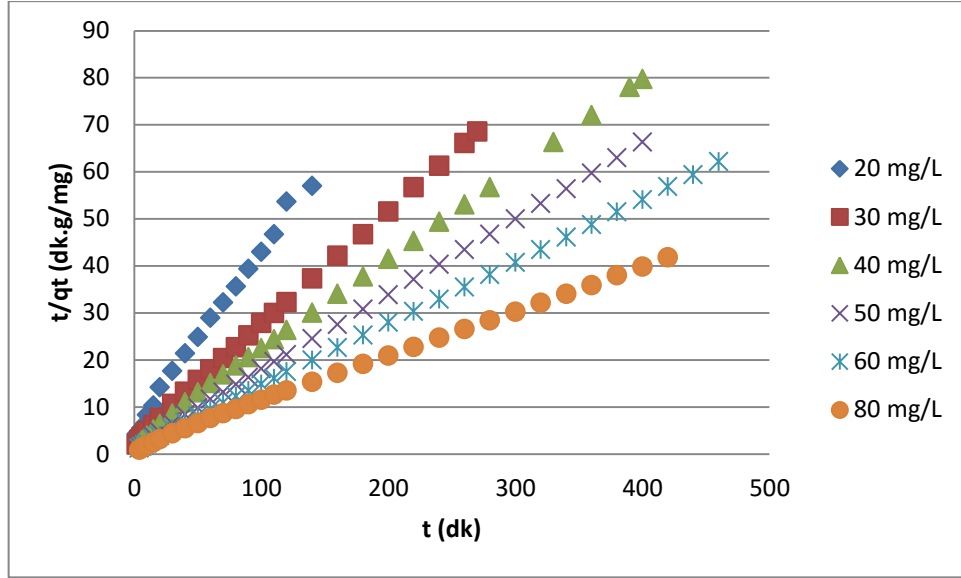
Şekil 6. 81 XAD-16 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetiği



Şekil 6. 82 XAD-16 üzerine MY adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetiği



Şekil 6. 83 XAD-16 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetiği



Şekil 6. 84 XAD-16 üzerine BKM adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetiği

Doğrusal regresyon katsayıları göz önüne alındığında BY, AM ve BKM boyar maddelerinin XAD-16 üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uygunluk gösterdiği söylenebilir. MY ise incelenen konsantrasyon aralığı için yalancı birinci mertebe kinetik modelini izlemektedir. Hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q) değerleri ile deneysel q değerlerinin uyumluluğu açısından bakıldığında da aynı sonuca varılmaktadır. Bu sonuçlar XAD-4 üzerine adsorpsiyon ile de benzerdir.

XAD-16 üzerine en yavaş adsorpsiyonun MY ve BKM için gerçekleştiği söylenebilir. Diğer boyar maddelere kıyasla AM'nin XAD-16 üzerine adsorpsiyonunun oldukça hızlı gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 6. 12 Boyar maddelerin XAD-16 üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

			Yalancı Birinci Mertebe			Yalancı İkinci Mertebe		
Boyar Madde	C ₀	q _{deneysel} (mg.g ⁻¹)	q ₁ (mg.g ⁻¹)	k ₁ (dk ⁻¹)	R ₁ ²	q ₂ (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	R ₂ ²
BY	10	1,299	1,073	0,1180	0,977	1,451	0,1759	0,997
	15	1,942	1,608	0,1142	0,978	2,129	0,0621	0,997
	20	2,936	1,728	0,0503	0,993	3,102	0,0500	0,995
	25	3,232	2,148	0,0573	0,965	3,483	0,0407	0,996
AM	10	0,903	0,383	0,0972	0,891	0,922	0,5325	0,999
	15	1,718	0,883	0,1246	0,902	1,696	0,3099	0,999
	20	1,878	1,397	0,2337	0,963	1,887	0,3508	0,999
	25	2,978	2,097	0,1760	0,965	3,026	0,1616	0,999
	30	3,362	2,171	0,1581	0,940	3,386	0,1433	0,999
MY	20	2,330	2,415	0,0530	0,995	1,793	0,0255	0,976
	25	3,152	3,280	0,0484	0,996	2,484	0,0194	0,961
	30	3,438	3,861	0,0471	0,989	3,041	0,0189	0,919
	35	4,431	4,819	0,0455	0,994	3,874	0,0205	0,978
	40	4,696	5,121	0,0385	0,992	4,138	0,0172	0,983
BKM	20	2,634	1,487	0,0294	0,973	2,751	0,0451	0,995
	30	3,948	2,145	0,0182	0,981	4,075	0,0223	0,999
	40	5,024	2,519	0,0128	0,970	5,165	0,0139	0,999
	50	6,023	2,637	0,0162	0,976	6,211	0,0104	0,999
	60	7,411	3,233	0,0145	0,946	7,572	0,0093	0,999
	80	10,048	4,910	0,0118	0,984	10,352	0,0065	0,999

6.4 Sürekli Sistem (Kolon) Çalışmaları

Bu bölümde sürekli sistemde (kolonda) gerçekleştirilen çalışmalar özetlenmiştir. Kolon çalışmaları için kesikli sistemde tüm boyar maddeler için en yüksek kapasiteye sahip olduğu belirlenen XAD-7 reçinesi seçilerek incelenmiştir.

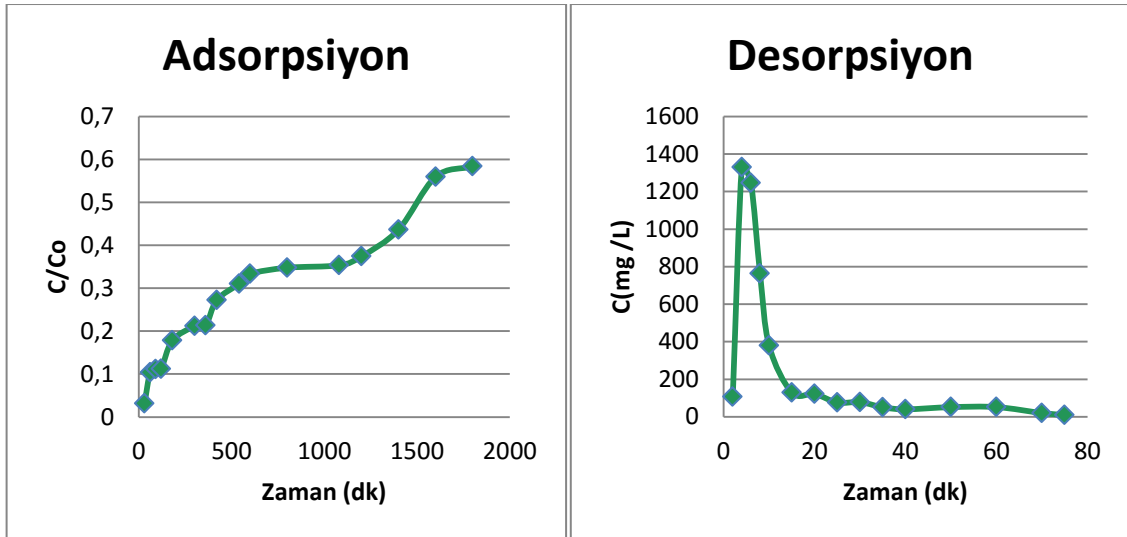
Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarının tümünde özel yapım cam kolonlara destek maddesi olarak bir miktar cam yünü konulmuş, üzerine 0,5 g reçine ilave edilmiştir. Kolondaki kuru reçinenin şişirilmesi amacıyla 1 saat bidestile su içinde bekletilmiştir. İlgili boyar maddelerden alınan 20 mg.L⁻¹'lik çözelti 1 mL.dk⁻¹ akış hızında ve yer çekimi etkisi altında kolondan geçirilmiştir.

Adsorbe edilmiş boyar maddelerin absorban maddemiz olan XAD-7 reçinesinden ayrılabilmesi, yani desorpsiyonu için 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Her iki çözelti de %50 etil alkol-su kullanılarak hazırlanmıştır. Anyonik esaslı olan KK ve AM boyar maddelerinin desorpsiyonu için 0,1 M NaOH çözeltisi, katyonik esaslı boyar maddeler olan BY, MY ve BKM boyarmaddeleri için de 0,1 M HCl çözeltisi desorpsiyon işlemlerinde kullanılmıştır.

Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları 5 çevrimde tekrarlanmıştır. Bu çevrimlerde sürekli sistem için reçinenin adsorpsiyon kapasitesinde anlamlı bir değişim gözlenmemiştir. Beş çevrim sonucunda adsorpsiyon yüzdesindeki azalma miktarı en fazla %5 olarak bulunmuştur. Bu da XAD-7 reçinesinin seçilen boyar maddeler için kolon adsorpsiyon çalışmalarında tekrar tekrar kullanılabilirliğinin göstergesidir.

6.4.1 BY Kolon Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları

Bir trifenil esaslı katyonik boya olan BY'nin kolon adsorpsiyonu sonuçları Şekil 6. 85'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşmasından sonra kolon önce bidistile saf su ile yıkanmış sonra kolonda desorpsiyon çalışmalarına başlanmıştır. Desorpsiyon işlemine ait sonuçlar Şekil 6. 85'da verilmiştir.



Şekil 6. 85 BY'nin sürekli sistemde gerçekleştirilen 1. adsorpsiyon-desorpsiyonu

0,5 g XAD-7 reçinesi içeren kolondan 20 mg.L⁻¹ konsantrasyondaki BY 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirilmiş, belirli zaman aralıkları ile alınan örneklerin konsantrasyon

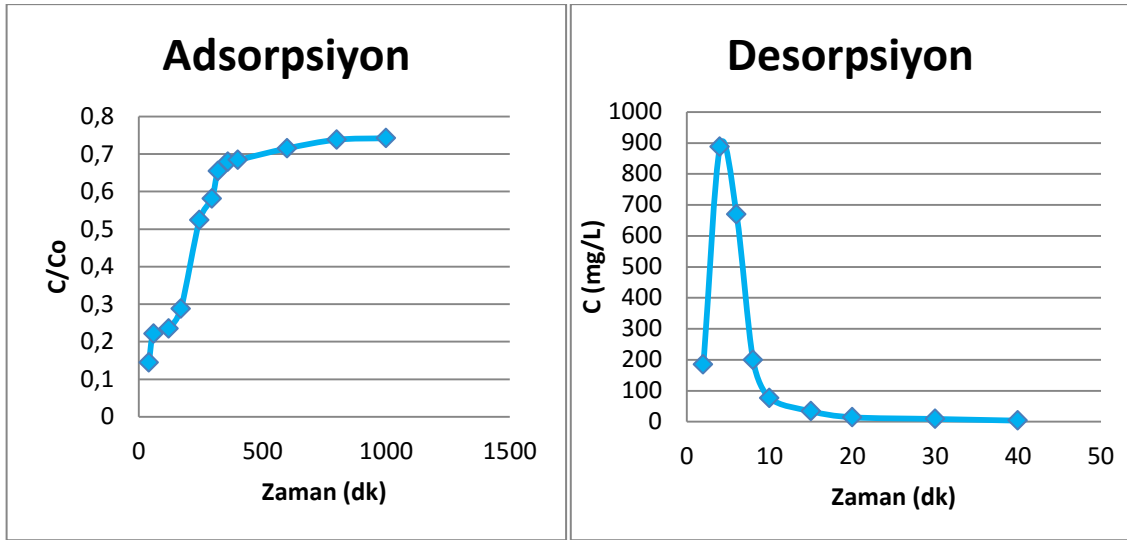
değerleri UV-Vis spektrofotometre ile takip edilmiştir. Toplam 1600 mL çözelti kolondan geçirildiğinde maddemizin %42'lik kısmının tutulduğu bulunmuştur. Kolondan 200 mL çözelti daha geçirildiğinde değişim olmadığı görülerek sistemin dengeye ulaştığı kabul edilmiştir. Kolona sürekli taze çözelti gönderildiğinden reçinenin öncelikle çözelti ile temas eden bölgeleri dolmaya başlamaktadır. Kolonun alt tarafında bulunan reçineye taze çözelti ulaştığında yüzeyleri dolmamış aktif merkezler bulunacağından kolonda adsorpsiyon işleminin adsorpsiyon kapasitesi, süresiz sisteme göre daha fazla olmaktadır. BY boyar maddesinin 1800 dakikalık işlem sonundaki q değeri $29,98 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Kolonda gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminden sonra reçine üzerinde tutunmadan kalmış olabilecek boyar madde kalıntılarını gidermek için kolon yaklaşık 40 mL bidestile su ile yıkanmıştır. Daha sonra katyonik esaslı BY'nin desorpsiyonu amacıyla kolondan %50 etil alkol-su içinde hazırlanmış olan 0,1 M HCl çözeltisi 1 mL.dk^{-1} akış hızı ile geçirilmiştir. Kolondan alınan örnekler çok yoğun boya içerdiğinden uygun seyreltme işlemi yapıldıktan sonra kullanılan desorpsiyon çözeltisine göre kalibre edilmiş UV-Vis spektrofotometre ile absorbans değerleri okunmuştur. Konsantrasyon değerlerine geçebilmek için kullanılan kalibrasyon çözeltileri de desorpsiyon çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır.

Desorpsiyon işlemi sırasında kolondan alınan örneklerde Şekil 6. 85'de görüldüğü gibi desorpsiyonun büyük kısmı 20 mL çözelti kullanılarak tamamlanmıştır. Kolondan geçirilen desorpsiyon çözeltisinin hacmi 80 mL oluncaya kadar işleme devam edilmiştir. Daha sonra kolon tekrar saf su ile yıkanarak diğer çevrim için hazır hale getirilmiştir.

6.4.2 AM Kolon Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları

Bir trifenil esaslı anyonik boya olan AM'nin kolon adsorpsiyonu sonuçları Şekil 6. 86'da gösterilmiştir. Adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşmasından sonra kolon önce bidestile saf su ile yıkanmış sonra kolonda desorpsiyon çalışmalarına başlanmıştır. Desorpsiyon işlemine ait sonuçlar da Şekil 6. 86'da verilmiştir.



Şekil 6. 86 AM'nin sürekli sistemde gerçekleştirilen 1. adsorpsiyon-desorpsiyonu

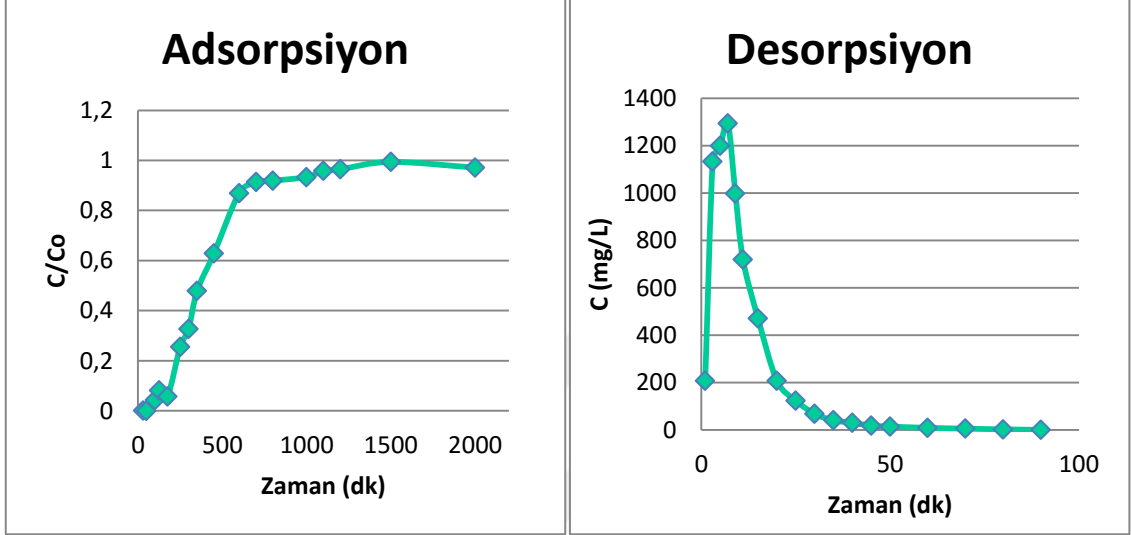
AM boyarmaddesi 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondaki 0,5 g XAD-7 reçinesi üzerinden geçirilmiştir. AM boyarmaddesinin sürekli sistem adsorpsiyonuna 1000 dakika boyunca devam edilmiştir. 360. dakikaya kadar adsorpsiyon hızlı olarak gerçekleşirken, bu dakikadan sonra adsorpsiyon işleminin hızı azalmıştır. C/C₀ oranı 0,75'e ulaştığından ve adsorpsiyon artış hızı çok düşük olduğundan sistemin dengeye ulaştığı kabul edilmiştir. Bu 1000 dakikalık süre sonunda kolonda bulunan reçine üzerine adsorbe olmuş AM miktarı 10,32 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon işleminden sonra kolondaki aktif merkezlere tutunamayan boyaların uzaklaştırılması amacıyla kolon yaklaşık 40 mL bidestile su yıkanmıştır. Desorpsiyon işlemi için AM bir anyonik boya olduğundan %50 etil alkol-su içinde hazırlanmış olan 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon işleminin ilk 10 dakikasında reçinenin aktif merkezlerine tutunmuş olan AM boyasının tamamı alınmıştır. Kolonda bulunan reçinenin tamamen desorbe olması için işleme 40 dakika boyunca devam edilmiştir. Desorpsiyon işleminden sonra kolon tekrar bidestile saf su ile yıkanarak diğer çevrim için hazır hale getirilmiştir.

6.4.3 MY Kolon Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları

Malakit yeşili boyar maddesi yapısında suda çözünmeyi kolaylaştıran okalat grubu bulunduran bir katyonik esaslı trifenil boyar maddesidir. Sürekli sistem çalışması için MY'den 20 mg.L⁻¹ lik çözelti hazırlanmış, kolona ise 0,5 g XAD-7 reçinesi

doldurulmuştur. MY boyar maddesinin kolondan 1 mL.dk⁻¹ sabit akış hızı ile geçmesi sağlanmıştır. Kolon adsorpsiyonu için çizilen grafik Şekil 6. 87’de gösterilmiştir. Kolon adsorpsiyonu tamamlandıktan sonra kolon yaklaşık 40 mL bidestile saf su ile yıkanmıştır. Desorpsiyon işlemi %50 etil alkol-su içinde hazırlanmış 0,1 M HCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işlemine ait grafik de Şekil 6. 87’de gösterilmiştir.



Şekil 6. 87 MY’nin sürekli sistemde gerçekleştirilen 1. adsorpsiyon-desorpsiyonu

Şekil 6. 87’den de görüldüğü gibi adsorpsiyon işlemine 2000 dakika boyunca, C/C₀ oranı 1’e yaklaşıncaya kadar devam edilmiştir. Sürekli sistem adsorpsiyonu ilk 600. Dakikaya kadar oldukça hızlı olarak meydana gelmiştir. Daha sonra kolonun alt kısımlarında bulunan adsorbanın da aktif merkezleri dolmaya başladığından adsorpsiyon verimi azalmıştır. 2000 mL’lik MY çözeltisi kolondan geçirildiğinde reçine üzerinde toplanan miktar 28,34 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur.

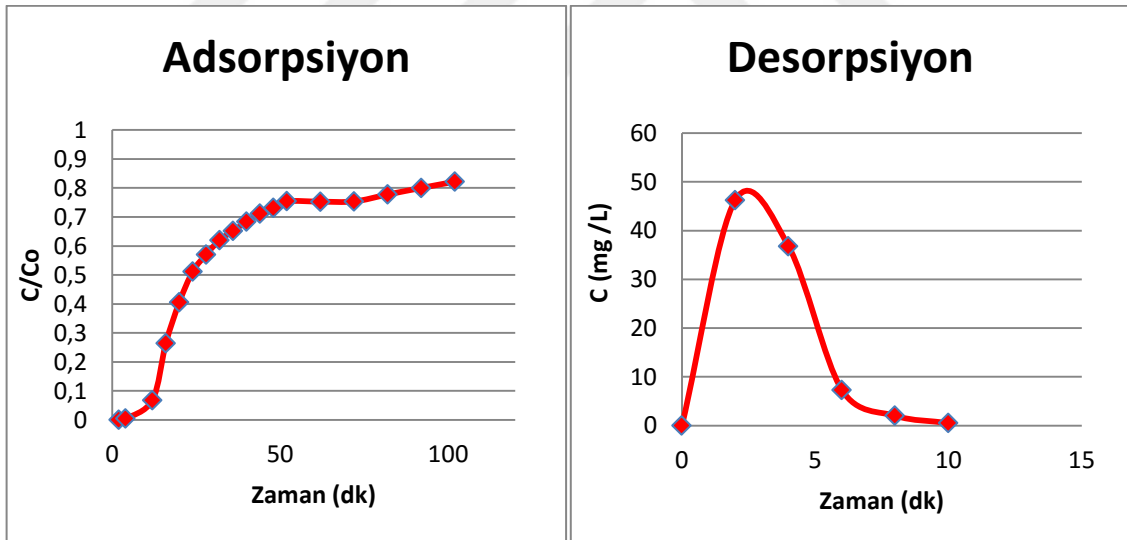
Reçine üzerinde adsorbe olan MY’nin miktarı oldukça büyük bir değer olduğundan desorpsiyon işleminde kolondan çıkan desorpsiyon çözeltisi yüksek renk yoğunluğuna sahiptir. Bu yüzden UV-Vis spektrofotometrede ölçüm yapılmadan önce ölçüm için uygun seyreltme işlemleri yapılmıştır. Desorpsiyon çözeltisinin ilk 30 mL’si kolondan geçirildiğinde tutunan boyanın büyük bir kısmı geri kazanılmıştır. Ancak kolonda bulunan reçine tekrar adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinde kullanılacağından desorpsiyon işlemi, hacim 90 mL oluncaya kadar devam ettirilmiştir.

6.4.4 KK Kolon Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları

Kongo kırmızısı anyonik esaslı bir diazo boyar maddedir. Molekül yapısından kaynaklanan rezonans özelliği sebebiyle KK'nın reçine üzerine aktif merkezlere bağlanması diğer boyar maddelere göre daha zordur. Sürekli sistem çalışmalarında KK'nın başlangıç konsantrasyonu diğer boyar maddelerden farklı olarak 50 mg.L^{-1} olarak alınmış ve 1,0 g reçine üzerinden geçirilmiştir. Adsorbat çözeltisi kolondan $0,5 \text{ mL.dk}^{-1}$ sabit akış hızı ile geçirilmiştir. KK boyar maddesinin sürekli sistem adsorpsiyonuna ait grafik Şekil 6. 88'de gösterilmiştir.

Şekil 6. 88'den de görüldüğü gibi XAD-7 adsorbanı üzerinden 200 mL KK çözeltisi geçirildiğinde adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Bu süre içerisinde reçine üzerinde adsorbe olmuş KK miktarı $0,89 \text{ mg.g}^{-1}$ kadar olmuştur.

Kongo kırmızısının desorpsiyon işlemleri de anyonik esaslı olduğundan %50 etil alkol-su içinde hazırlanmış olan 0,1 M NaOH çözeltisi ile yapılmıştır. Desorpsiyon işlemine ait grafik Şekil 6. 88'de verilmiştir.



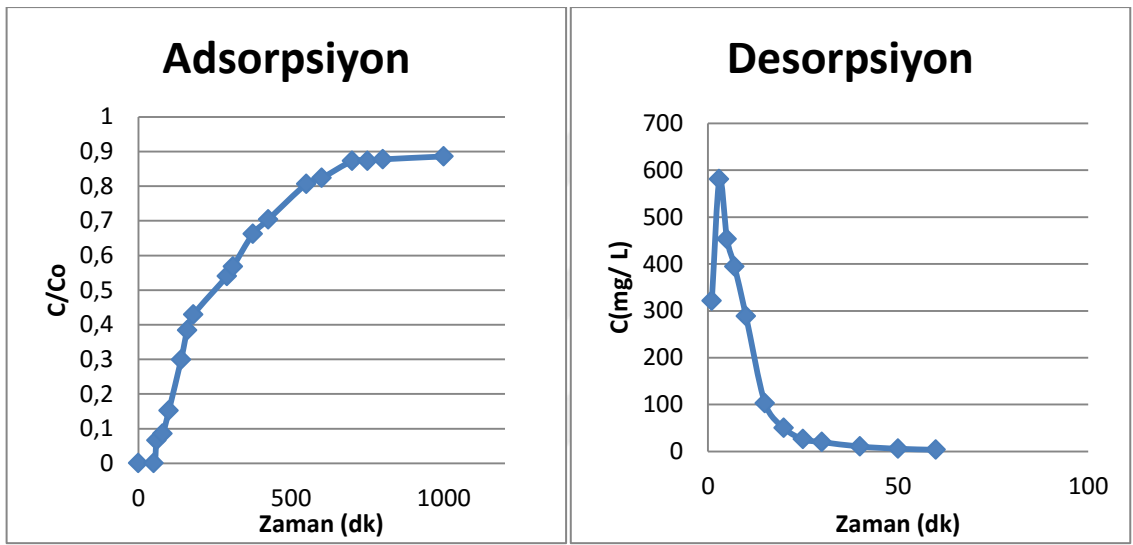
Şekil 6. 88 KK'nın sürekli sistemde gerçekleştirilen 1. adsorpsiyon-desorpsiyonu

Şekil 6. 88'den de görüldüğü gibi XAD-7 reçinesi üzerinde biriken KK miktarı oldukça düşük olduğundan 20 mL'lik desorpsiyon çözeltisi ile reçine üzerinde adsorbe olmuş KK'nın tamamı alınabilmektedir. Kolon daha sonra tekrar kullanılmak üzere bidestile su ile yıkanmıştır.

6.4.5 BKM Kolon Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları

BKM boyar maddesi katyonik yapıdadır ve bir oksazin türevidir. Bu boyar maddenin sürekli sistem adsorpsiyonu için 0,5 g XAD-7 reçinesi kullanılmıştır. Akış hızı 1 mL.dk⁻¹ olarak sabitlenmiş ve adsorpsiyon işlemine 800 mL çözelti kolondan geçinceye kadar devam edilmiştir. Bu süre sonunda sistemin dengeye ulaştığı görülmüştür. Sürekli sistem adsorpsiyonuna ait grafikler Şekil 6. 89’da gösterilmiştir.

Desorpsiyon işlemi %50 etil alkol-su içinde hazırlanmış olan 0,1 M HCl çözeltisi ile yapılmıştır. Desorpsiyon grafiği Şekil 6. 89’da verilmiştir.



Şekil 6. 89 BKM’nin sürekli sistemde gerçekleştirilen 1. adsorpsiyon-desorpsiyonu

Adsorpsiyon işlemi sonunda reçine üzerinde biriken BKM miktarı 3,92 g.mg⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Desorpsiyon işleminde kolondan geçirilen desorpsiyon çözeltisinin hacmi 40 mL olduğunda hemen hemen reçine üzerindeki boyanın tamamı alınmıştır ama reçine tekrar kullanılacağından desorpsiyon çözeltisi toplam 60 dakika boyunca kolondan geçirilmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, endüstride kullanılan ve suların kirlenmesine sebep olan Brilliant Yeşili (BY), Anilin Mavisi (AM), Malakit Yeşili (MY), Kongo Kırmızısı (KK) ve Brilliant Krezil Mavisi (BKM) boyar maddelerinin Amberlite XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 ticari reçineleri üzerine sulu ortamdan adsorpsiyonu kesikli ve sürekli sistemde incelenmiştir.

Adsorbanların etkinliğini belirlemek ve seçilen boyar maddelerin adsorpsiyon mekanizmalarını aydınlatmak için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş ve izotermilere ait katsayılar hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenebilmesi için ise yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe modelleri uygulanarak elde edilen kinetik parametreler değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi ve kinetiğinin incelenmesinin yanında reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu da yapılmıştır. Optimizasyon amacıyla kirlenici başlangıç konsantrasyonu, reçine miktarı, sıcaklık, temas süresi ve pH değerleri deneysel olarak değiştirilerek en etkin olanının bulunması amaçlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan denemelerden yararlanılarak reaksiyonlara ait termodinamik veriler hesaplanmış ve reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenmiştir.

Sürekli sistem (kolon) kullanılarak boyar maddelerin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra uygun çözücü sistemleri kullanılarak boyar maddelerin desorpsiyonu ve adsorbanın rejenerasyonu incelenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

I. Denge süresi:

Üç reçine kendi arasında değerlendirilecek olursa, boyar maddelerin dengeye ulaşma süreleri açısından yapılan kıyaslamada XAD-7 reçinesinin tüm boyar maddeler için en etkin adsorban olduğu bulunmuştur. XAD-4 ve XAD-16 reçinelerinin yüzey alanlarının XAD-7'ye göre daha yüksek olmasına rağmen XAD-7 reçinesinin daha etkin olmasının sebebi XAD-7 reçinesinin diğer reçinelere kıyasla daha polar karakterli olması ve sulu ortamda yüklü hale geçen boyar maddeler ile etkileşiminin daha fazla olmasıdır.

Çizelge 7. 1 Adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşma süreleri

Dengeye Ulaşma Süreleri (dk)					
	BY	AM	MY	KK	BKM
XAD-4	100	10	60	-	550
XAD-7	20	10	90	150	15
XAD-16	50	14	70	-	240

Çizelge 7. 1'den de görüldüğü gibi AM boyar maddesinin her üç reçine ile dengeye ulaşma süresi oldukça kısadır. Bu madde için seçilen üç reçine de iyi birer adsorbandır. KK'nın apolar reçineler olan XAD-4 ve XAD-16 üzerine adsorpsiyonu diğer boyar maddelerle kıyaslanamayacak kadar yavaştır. Reçineye göre adsorpsiyon hızının çok değiştiği bir diğer boyar madde de BKM'dir. BKM'nin XAD-4 üzerine adsorpsiyonu 550 dakikada dengeye ulaşırken XAD-7 ile bu süre 15 dk'ya inmiştir. Buna göre BKM adsorpsiyonunun reçinenin polarlığından oldukça etkilendiği söylenebilir.

II. Adsorban miktarı:

Adsorban miktarı etkisinin belirlenebilmesi için 0,05; 0,1; 0,15 ve 0,2 g/25 mL reçine alınarak 25 mL, 20 mg.L⁻¹ boyar maddenin çözeltiden adsorpsiyonu 30°C'de incelenmiştir. Tüm boyar maddeler için adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon hızının arttığı görülmüştür. Bu artış adsorban maddenin yüzey alanının artması ile

açıklanabilmektedir. Tüm denemelerde optimum adsorban miktarı olarak 0,2 g/ 25 mL seçilmiştir.

III. Boyar madde başlangıç konsantrasyonu:

Boyar maddelerin reçineler üzerine adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu etkisinin belirlenebilmesi için 10 – 80 mg.L⁻¹ arasındaki konsantrasyonlarda denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde optimum adsorban miktarı olarak 0,2 g/ 25 mL, sıcaklık olarak 30°C alınmış ve doğal pH değerlerinde çalışılmıştır. Boyar maddelerin kendi aralarında kıyaslanabilmesi açısından ve adsorpsiyon işleminin kısa sürede gerçekleştirilebilmesi amacıyla daha sonra yapılan denemelerde başlangıç konsantrasyonu olarak 20 mg.L⁻¹ seçilmiştir.

IV. pH etkisi:

pH denemeleri herbir boyar maddenin $\lambda_{\max}$ değerinin değişmediği aralıklarda incelenmiştir. Boyar maddelerin çözeltideki pH değerleri ve incelenen pH aralıkları Çizelge 7. 2’de gösterilmiştir. Tüm boyar maddeler ve reçineler için en yüksek adsorpsiyon yüzdesi doğal pH değerleri için elde edildiğinden tüm denemeler boyar maddelerin çözeltideki doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7. 2 Boyar madde çözelti pH değerleri

Boyar Madde	Çözelti pH değeri	İncelenen pH aralığı
BY	4,85	3 - 9
AM	5,55	3 – 5,55
MY	6,21	3 - 9
KK	5,85	5 -11
BKM	5,20	3 - 11

V. Sıcaklık etkisi:

Sıcaklık etkisinin belirlenmesi için tüm reçinelerin üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonu 298 – 333 K aralığındaki dört değerde gerçekleştirilmiştir. Tüm boyar

maddeler için sıcaklık artışıyla adsorpsiyon dengesine ulaşma sürelerinin azaldığı görülmüştür. Bu da adsorpsiyon etkinliğinin arttığını ifade etmektedir. Farklı sıcaklıkta yapılan denemeler sonucunda elde edilen termodinamik parametreler de bu bulguyu desteklemektedir.

VI. İzoterm verileri:

İzoterm verileri en sık kullanılmakta olan Langmuir ve Freundlich modelleri ile incelenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen veriler Çizelge 7. 3 – 7. 4’de özetlenmiştir.

Çizelge 7. 3 Langmuir izoterm parametreleri

	BY			AM			MY			KK			BKM		
	q_m	K_L	R^2	q_m	K_L	R^2	q_m	K_L	R^2	q_m	K_L	R^2	q_m	K_L	R^2
XAD-4	2,948	2,858	0,983	4,757	0,485	0,982	1,848	1,649	0,995	-	-	-	1,616	0,349	0,989
XAD-7	9,662	0,138	0,963	3,342	1,306	0,995	5,465	0,127	0,994	2,476	4,096	0,998	8,163	0,784	0,988
XAD-16	3,940	3,793	0,999	2,358	1,187	0,959	5,249	8,676	0,997	-	-	-	5,409	1,672	0,994

Çizelge 7. 4 Freundlich izoterm parametreleri

	BY			AM			MY			KK			BKM		
	K_f	n	R^2	K_f	n	R^2	K_f	n	R^2	K_f	n	R^2	K_f	n	R^2
XAD-4	1,931	4,202	0,988	2,194	1,627	0,997	0,926	1,124	0,957	-	-	-	3,074	7,645	0,584
XAD-7	1,178	1,245	0,999	1,837	1,903	0,999	0,933	1,952	0,998	1,850	6,752	0,993	3,074	4,691	0,998
XAD-16	3,441	2,152	0,991	1,151	1,474	0,998	5,682	4,100	0,895	-	-	-	3,270	4,141	0,999

Freundlich modeline göre adsorpsiyon işleminin tercih edilebilirliği $1/n$ değerinin 0 – 1 aralığında olması ile belirlenmektedir. Çizelge 7. 4’de görüldüğü üzere tüm boyar maddeler için üç reçine üzerindeki adsorpsiyon işlemi sonucunda çizilen izoterm grafiklerinden $1/n$ değerinin 0 – 1 aralığında bulunmuştur. $1/n$ değerleri daha düşük olan BKM ve KK için adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde gerçekleştiği söylenebilir. AM’nin $1/n$ değeri ise üç adsorban için de 1’e daha yakındır. Bu sebeple adsorpsiyon işleminin daha homojen yüzeyde gerçekleştiği söylenebilmektedir.

R^2 değerleri incelendiğinde Langmuir ve Freundlich arasında çok kesin ayrımlar görülememiştir. İstisnalar dışında tüm R^2 değerlerinin 0,96'nın üzerinde olduğu görülmüştür. Bu da üç reçine için de tanecik boyutunun 0,25 – 0,84 mm aralığında değişken olmasından kaynaklanır.

VII. Kinetik veriler:

Adsorpsiyon işlemini kinetik açıdan inceleyebilmek için yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik hız modelleri kullanılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 7. 5'de özetlenmiştir.

Çizelge 7. 5 Kinetik model parametreleri

				Yalancı Birinci Mertebe			Yalancı İkinci Mertebe		
Boyar Madde	C_0	q_{deneysel} (mg.g ⁻¹)		q_1 (mg.g ⁻¹)	k_1 (dk ⁻¹)	R_1^2	q_2 (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	R_2^2
BY	XAD-4	10	1,279	1,094	0,0650	0,988	1,457	0,0934	0,992
		15	1,738	1,660	0,0451	0,978	1,915	0,0801	0,997
		20	2,639	1,496	0,0393	0,990	2,889	0,0670	0,989
		25	3,132	2,225	0,0411	0,986	3,545	0,0589	0,991
	XAD-7	10	1,404	1,281	0,2147	0,973	1,463	0,2160	0,997
		15	1,751	1,900	0,1891	0,988	1,897	0,1585	0,998
		20	2,893	2,926	0,2024	0,979	3,097	0,0959	0,995
		25	3,231	2,548	0,1472	0,989	3,386	0,0911	0,998
	XAD-16	10	1,299	1,073	0,1180	0,977	1,451	0,1759	0,997
		15	1,942	1,608	0,1142	0,978	2,129	0,0621	0,997
		20	2,936	1,728	0,0503	0,993	3,102	0,0500	0,995
		25	3,232	2,148	0,0573	0,965	3,483	0,0407	0,996
AM	XAD-4	10	0,845	0,432	0,3614	0,987	0,861	1,6737	0,999
		15	1,785	0,969	0,2158	0,932	1,771	0,5115	0,999
		20	2,367	1,063	0,2399	0,952	2,402	0,5630	0,999
		25	2,748	1,021	0,2156	0,914	2,798	0,5697	0,999
		30	3,014	2,128	0,2252	0,975	3,043	0,2470	0,999
	XAD-7	10	0,957	0,405	0,2462	0,936	0,964	1,6700	0,999
		15	1,865	0,997	0,2462	0,921	1,882	0,5480	0,999
		20	2,216	1,409	0,2801	0,960	2,235	0,4739	0,999
		25	3,131	2,512	0,2289	0,984	3,134	0,2838	0,999
		30	3,452	1,926	0,2397	0,925	3,470	0,1896	0,999

Çizelge 7. 5 Kinetik model parametreleri (devamı)

	XAD-16	10	0,903	0,383	0,0972	0,891	0,922	0,5325	0,999
		15	1,718	0,883	0,1246	0,902	1,696	0,3099	0,999
		20	1,878	1,397	0,2337	0,963	1,887	0,3508	0,999
		25	2,978	2,097	0,1760	0,965	3,026	0,1616	0,999
		30	3,362	2,171	0,1581	0,940	3,386	0,1433	0,999
MY	XAD-4	20	2,852	2,812	0,0730	0,996	3,328	0,0187	0,993
		25	3,178	3,142	0,0501	0,998	3,435	0,0109	0,919
		30	3,646	3,557	0,0398	0,997	3,566	0,0074	0,828
		35	4,442	4,398	0,0326	0,995	5,076	0,0039	0,794
	XAD-7	20	2,963	3,038	0,0599	0,977	3,165	0,0409	0,996
		25	3,142	3,233	0,0539	0,989	3,291	0,0347	0,995
		30	3,769	2,855	0,0382	0,986	3,815	0,0311	0,998
		35	4,416	3,376	0,0404	0,994	4,554	0,0289	0,999
		40	4,961	1,880	0,0225	0,958	5,168	0,0142	0,999
	XAD-16	20	2,330	2,415	0,0530	0,995	1,793	0,0255	0,976
		25	3,152	3,280	0,0484	0,996	2,484	0,0194	0,961
		30	3,438	3,861	0,0471	0,989	3,041	0,0189	0,919
		35	4,431	4,819	0,0455	0,994	3,874	0,0205	0,978
		40	4,696	5,121	0,0385	0,992	4,138	0,0172	0,983
KK	XAD-7	10	1,221	0,958	0,0423	0,977	1,305	0,0956	0,999
		15	1,699	1,451	0,0437	0,986	1,865	0,0456	0,999
		20	2,851	2,015	0,0371	0,993	2,657	0,0263	0,999
		25	3,302	2,510	0,0345	0,995	3,266	0,0176	0,999
		30	4,013	2,956	0,0322	0,995	3,873	0,0126	0,999
		35	4,621	3,494	0,0212	0,987	4,454	0,0104	0,998
		40	5,103	3,944	0,0173	0,984	4,973	0,0080	0,997
BKM	XAD-4	20	2,211	1,823	0,0091	0,973	2,536	0,0060	0,988
		30	2,539	2,319	0,0087	0,993	2,933	0,0041	0,995
		40	2,112	1,843	0,0093	0,985	2,298	0,0071	0,996
		50	1,765	1,893	0,0130	0,991	1,988	0,0082	0,998
	XAD-7	20	2,715	2,573	0,1976	0,999	2,982	0,1216	0,989
		30	3,889	1,777	0,0802	0,908	4,026	0,1017	0,999
		40	5,213	2,664	0,0819	0,947	5,382	0,0865	0,999
		50	6,228	1,818	0,0754	0,904	6,406	0,0730	0,999
		60	7,451	2,786	0,0539	0,947	7,634	0,0503	0,999
		80	9,778	4,483	0,0397	0,955	10,091	0,0223	0,999

Çizelge 7. 5 Kinetik model parametreleri (devamı)

	XAD-16	20	2,634	1,487	0,0294	0,973	2,751	0,0451	0,995
		30	3,948	2,145	0,0182	0,981	4,075	0,0223	0,999
		40	5,024	2,519	0,0128	0,970	5,165	0,0139	0,999
		50	6,023	2,637	0,0162	0,976	6,211	0,0104	0,999
		60	7,411	3,233	0,0145	0,946	7,572	0,0093	0,999
		80	10,048	4,910	0,0118	0,984	10,352	0,0065	0,999

MY dışındaki dört boyar maddenin de tüm reçineler üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modelini izlediği bulunmuştur. Hem R^2 değerlerinin 1'e yakın olması hem de kinetik modelden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (q) değerlerinin deneysel olarak bulunmuş olan adsorpsiyon kapasitesi değerlerine olan yakınlığı bu bulguyu desteklemektedir. MY ise XAD-4 ve XAD-16 üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe kinetik model izlerken XAD-7 üzerine adsorpsiyonunda yalancı ikinci mertebe kinetik modelini izlemektedir.

20 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonu için elde edilen kinetik veriler karşılaştırıldığında hız açısından sıralama yapılırsa;

- XAD-4 için AM>MY=BY>BKM
- XAD-7 için AM>BKM>BY=MY>KK
- XAD-16 için AM>BY=MY>BKM

Buna göre üç reçine için de AM adsorpsiyonu diğer boyar maddelerden daha hızlı gerçekleşmiştir. Kimyasal yapıları benzer olan BY ve MY'nin reçineler üzerine adsorpsiyon hızlarının da yakın olduğu görülmüştür. KK kinetik açıdan en yavaş adsorplanan boyar maddedir. BKM ise XAD-7 üzerine XAD-4 ve XAD-16'ya kıyasla daha hızlı adsorplanmaktadır. Bu sonuçlar deneysel olarak elde edilen verilerle de uyumludur.

Adsorpsiyon işleminin genel olarak yalancı ikinci mertebe modeline uyması adsorpsiyon işleminin heterojen yüzeylerde gerçekleştiğinin göstergesidir.

VIII. Termodinamik veriler:

Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen denemelerde elde edilen veriler (2.20), (2.21) ve (2.22) eşitliklerinde yerlerine konularak termodinamik parametreler, ΔG° , ΔH° ve ΔS° hesaplanmıştır. 303 K için elde edilen veriler Çizelge 7. 6'da gösterilmiştir.

Çizelge 7. 6 Termodinamik parametreler

		Termodinamik Parametreler		
Boyar Madde	Reçine	ΔG° (J.mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
BY	XAD-4	-3607,9	56796	199,35
	XAD-7	-8120,3	56817	214,31
	XAD-16	-1370,4	54239	183,53
AM	XAD-4	-1756,8	72666	245,62
	XAD-7	-3564,6	59094	206,79
	XAD-16	-1435,9	60205	203,44
MY	XAD-4	-1963,1	60667	206,71
	XAD-7	-3140,0	60239	209,17
	XAD-16	-4042,5	35863	131,70
KK	XAD-7	-2738,0	29080	105,01
BKM	XAD-4	-5400,8	45894	169,29
	XAD-7	-1717,9	21204	75,65
	XAD-16	-1856,4	51106	174,79

Tüm boyar maddeler ve reçineler için ΔG° değerleri negatif olarak bulunmuştur. Bu da beş boyar maddenin üç reçine üzerine adsorpsiyonunun da kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir. ΔH° ve ΔS° değerleri tüm boyar maddeler için pozitif bulunmuştur. ΔH° değerlerinin pozitif elde edilmiş olması işlemin endotermik olduğunun göstergesidir. Bu değerlerin 21 – 73 kJ.mol⁻¹ aralığında bulunması adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu gösterir. Pozitif ΔS° değerleri de boyar

madde moleküllerinin adsorban reçine yüzeyinde heterojen olarak dağıldığına işaret eder.

IX. Sürekli sistem:

Kolon çalışmaları için kesikli sistemde tüm boyar maddeler için en yüksek kapasiteye sahip olduğu belirlenen XAD-7 seçilerek incelenmiştir. Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarının tümünde özel yapım cam kolonlara destek maddesi olarak bir miktar cam yünü konulmuş, üzerine 0,5 g reçine ilave edilmiştir. İlgili boyar maddelerden alınan 20 mg.L⁻¹'lik çözelti 1 mL.dk⁻¹ akış hızında ve yer çekimi etkisi altında kolondan geçirilmiştir.

Sürekli sistem çalışmaları sonucunda beş boyar madde için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (q) değerleri Çizelge 7. 7'de verilmiştir.

Çizelge 7. 7 Sürekli ve kesikli sistem adsorpsiyon kapasiteleri

Boyarsan Madde	Sürekli Sistem	Kesikli Sistem
	Adsorpsiyon Kapasitesi q (mg.g ⁻¹)	Adsorpsiyon Kapasitesi q (mg.g ⁻¹)
BY	29,98	3,09
AM	10,32	2,24
MY	28,34	3,17
KK	0,89	2,66
BKM	3,92	2,98

Çizelge 7. 7'de görüldüğü gibi sürekli sistemde elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri KK dışında kesikli sisteme göre bir artış göstermiştir. Özellikle trifenil esaslı BY, MY ve AM için bu artış çok daha belirgindir. KK'nın sürekli sistem çalışmasında kapasitesinin düşük çıkması adsorban adsorbat arasındaki temas süresinin kesikli sisteme göre daha kısa olmasından kaynaklanmaktadır. Eğer kolon akış hızı azaltılırsa elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin de artacağı düşünülmektedir. BKM

boyar maddesinin kesikli ve sürekli sistem arasındaki q değerindeki artış diğer üç boyar maddeye kıyasla oldukça azdır. Bu da oksazin türevi olan BKM boyar maddesinin yapısından kaynaklanmaktadır.

Kolonda tutunmuş olan boyar maddelerin desorpsiyonu düşük konsantrasyonlardaki HCl ya da NaOH çözeltileri kullanılarak kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Asit ve baz çözeltilerinin polarlığını arttırabilmek amacıyla %50 etil alkol – su çözeltisi içinde hazırlanmıştır.

Sürekli sistemde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri beş döngüde tekrarlanmıştır. Kullanılan reçinelerin incelenen beş döngüde de adsorpsiyon etkinliklerinde en fazla %5'lik bir azalma görülmüştür. Bu da reçinelerin boyar madde adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilir özellik gösterdiğini ifade eder.

Bu çalışma XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçinelerinin kesikli ve sürekli sistemde boyar madde adsorpsiyonu için kullanılabileceğini göstermiştir. Reçinelerin rejenere edilebilmesi ve tekrar kullanılabilmesi de onları ekonomik açıdan da uygun hale getirmektedir. İzoterm, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenerek adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması ile gelecek çalışmalar açısından faydalı olunmuş ve bu şekilde tezin amacı yerine getirilmiştir. Gelecekte gerçekleştirilmesi planlanan çalışmalardan belki de en önemlisi reçinelerin adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılması yönündedir. Bu amaçla deneysel koşullar değiştirilebileceği gibi reçinelerin uygun fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmesi ile boyar maddelere olan ilgilerinin arttırılması da gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kanjilal, T., Bhattacharjee, C. ve Datta, S., (2015). "Bio-Degradation of Acetamiprid from Wetland Wastewater Using İndigenous *Micrococcus Luteus* Strain SC 1204: Optimization, Evaluation of Kinetic Parameter and Toxicity", *Journal of Water Process Engineering*, 6: 21-31.
- [2] Chen, Z., Luo, J., Chen, X., Hang, X., Shen, F., ve Wan, Y., (2016). "Fully Recycling Dairy Wastewater by an Integrated Isoelectric Precipitation–Nanofiltration–Anaerobic Fermentation Process", *Chemical Engineering Journal*, 283: 476-485.
- [3] Pathak, V.V., Kothari, R., Chopra, A.K. ve Singh, D.P., (2015). "Experimental and Kinetic Studies for Phycoremediation and Dye Removal by *Chlorella Pyrenoidosa* From Textile Wastewater", *J Environ Manage*, 163: 270-277.
- [4] Wilde, M.L., Montipó, S., ve Martins, A.F., (2014). "Degradation of B-Blockers in Hospital Wastewater By Means of Ozonation and Fe^{2+} /Ozonation", *Water Research*, 48: 280-295.
- [5] Van Aken, P., Van Den Broeck, R., Degreè, J. ve Dewil, R., (2015). "The Effect of Ozonation on the Toxicity and Biodegradability of 2,4-Dichlorophenol-Containing Wastewater", *Chemical Engineering Journal*, 280: 728-736.
- [6] Barndöck, H., Blanco, L., Hermosilla, D. ve Blanco, Á., (2016). "Heterogeneous Photo-Fenton Processes Using Zero Valent Iron Microspheres for The Treatment of Wastewaters Contaminated with 1,4-Dioxane", *Chemical Engineering Journal*, 284: 112-121.
- [7] Zhou, M. ve Lei, L., (2006). "An Improved UV/ Fe^{3+} Process by Combination with Electrocatalysis for P-Nitrophenol Degradation", *Chemosphere*, 63: 1032-1040.
- [8] Rajeev, B., Yesodharan, S. ve Yesodharan, E.P., (2015). "Application of Solar Energy in Wastewater Treatment: Photocatalytic Degradation of A-Methylstyrene in Water in Presence Of ZnO ", *Journal Of Water Process Engineering*, 8: 108-118.

- [9] Hou, B., Han, H., Zhuang, H., Xu, P., Jia, S. ve Li, K., (2015). "A Novel Integration of Three-Dimensional Electro-Fenton and Biological Activated Carbon and its Application in the Advanced Treatment of Biologically Pretreated Lurgi Coal Gasification Wastewater", *Bioresour Technol*, 196: 721-725.
- [10] Zagklis, D.P., Vavouraki, A.I., Kornaros, M.E. ve Paraskeva, C.A., (2015). "Purification of Olive Mill Wastewater Phenols Through Membrane Filtration and Resin Adsorption/Desorption", *J Hazard Mater*, 285: 69-76.
- [11] Sen, T.K., Afroze, S. ve Ang, H.M., (2010). "Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pine Cone Biomass of *Pinus Radiata*", *Water, Air, & Soil Pollution*, 218: 499-515.
- [12] Yagub, M.T., Sen, T.K. ve Ang, H.M., (2012). "Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves", *Water, Air, & Soil Pollution*, 223: 5267-5282.
- [13] Bulut, E., Ozacar, M. ve Sengil, I.A., (2008). "Equilibrium and Kinetic Data and Process Design for Adsorption of Congo Red Onto Bentonite", *Journal Of Hazardous Materials*, 154: 613-622.
- [14] Forgacs, E., Cserhati, T. ve Oros, G., (2004). "Removal of Synthetic Dyes From Wastewaters: A Review", *Environ Int*, 30: 953-971.
- [15] Gupta, G.S., Prasad, G. ve Singh, V.N., (1990). "Removal of Chrome Dye From Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal", *Water Research*, 24: 45-50.
- [16] Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. ve Marchant, R., (1996). "Microbial Decolorization of Textile-Dyecontaining Effluents: A Review", *Bioresource Technology*, 58: 217-227.
- [17] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P., (2001). "Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative", *Bioresource Technology*, 77: 247-255.
- [18] Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S. ve Ang, H.M., (2014). "Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review", *Advances In Colloid And Interface Science*, 209: 172-184.
- [19] Fu, Y. ve Viraraghavan, T., (2001). "Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review", *Bioresource Technology*, 79: 251-262.
- [20] Lazar, T., (2005). "Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments, 3rd Revised Edition", *Color Research & Application*, 30: 313-314.
- [21] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N. ve Pattabhi, S., (2003). "Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions", *Bioresource Technology*, 87: 129-132.

- [22] Gupta, V.K. ve Suhas, (2009). "Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review", *J Environ Manage*, 90: 2313-2342.
- [23] Cheremisinoff, N.P., (2002). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies.*, Boston: Butterworth-Heinemann.
- [24] Bourgeois, J.C., Walsh, M.E. ve Gagnon, G.A., (2004). "Treatment of Drinking Water Residuals: Comparing Sedimentation and Dissolved Air Flotation Performance with Optimal Cation Ratios", *Water Research*, 38: 1173-1182.
- [25] Al-Bastaki, N., (2004). "Removal of Methyl Orange Dye and Na₂SO₄ Salt from Synthetic Waste Water Using Reverse Osmosis", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43: 1561-1567.
- [26] Pan, S.-F., Zhu, M.-P., Chen, J.P., Yuan, Z.-H., Zhong, L.-B. ve Zheng, Y.-M., (2015). "Separation of Tetracycline from Wastewater Using Forward Osmosis Process with Thin Film Composite Membrane – Implications for Antibiotics Recovery", *Separation and Purification Technology*, 153: 76-83.
- [27] Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C. ve Tang, H., (2007). "Removal of Direct Dyes by Coagulation: The Performance of Preformed Polymeric Aluminum Species", *J Hazard Mater*, 143: 567-574.
- [28] Lee, J.-W., Choi, S.-P., Thiruvengkatachari, R., Shim, W.-G. ve Moon, H., (2006). "Evaluation of the Performance of Adsorption and Coagulation Processes for the Maximum Removal of Reactive Dyes", *Dyes and Pigments*, 69: 196-203.
- [29] Hai, F.I., Yamamoto, K. ve Fukushi, K., (2007). "Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37: 315-377.
- [30] Dong, T., Yang, L., Zhu, M., Liu, Z., Sun, X., Yu, J. ve Liu, H., (2015). "Removal of Cadmium(II) from Wastewater with Gas-Assisted Magnetic Separation", *Chemical Engineering Journal*, 280: 426-432.
- [31] Lu, H., Zou, W., Chai, P., Wang, J. ve Bazinet, L., (2015). "Feasibility of Antibiotic and Sulfate Ions Separation from Wastewater Using Electrodialysis with Ultrafiltration Membrane", *Journal of Cleaner Production*.
- [32] Kul, M. ve Oskay, K.O., (2015). "Separation and Recovery of Valuable Metals from Real Mix Electroplating Wastewater by Solvent Extraction", *Hydrometallurgy*, 155: 153-160.
- [33] Karimi, M., Mohsen-Nia, M. ve Akbari, A., (2014). "Electro-Separation of Synthetic Azo Dyes from a Simulated Wastewater Using Polypyrrole/ Polyacrylonitrile Conductive Membranes", *Journal of Water Process Engineering*, 4: 6-11.
- [34] Wu, X., Liu, Y., Huo, T., Chen, Z., Liu, Y., Di, D., Guo, M. ve Zhao, L., (2015). "Multiple Interactions on Macroporous Adsorption Resins Modified with Ionic Liquid", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 487: 35-41.

- [35] Shen, H.-M., Zhu, G.-Y., Yu, W.-B., Wu, H.-K., Ji, H.-B., Shi, H.-X., Se, Y.-B. ve Zheng, Y.-F., (2015). "Fast Adsorption of p-Nitrophenol from Aqueous Solution Using B-Cyclodextrin Grafted Silica Gel", *Applied Surface Science*, 356: 1155-1167.
- [36] Rehman, M.A., Yusoff, I. ve Alias, Y., (2015). "Fluoride Adsorption by Doped and Un-Doped Magnetic Ferrites Cu₂Fe₂O₄: Preparation, Characterization, Optimization and Modeling for Effectual Remediation Technologies", *J Hazard Mater*, 299: 316-324.
- [37] Srilakshmi, C. ve Saraf, R., (2016). "Ag-Doped Hydroxyapatite as Efficient Adsorbent for Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution: Synthesis, Kinetic and Equilibrium Adsorption Isotherm Analysis", *Microporous and Mesoporous Materials*, 219: 134-144.
- [38] Díez, N., Álvarez, P., Granda, M., Blanco, C., Santamaría, R. ve Menéndez, R., (2015). "CO₂ Adsorption Capacity and Kinetics in Nitrogen-Enriched Activated Carbon Fibers Prepared by Different Methods", *Chemical Engineering Journal*, 281: 704-712.
- [39] Guo, Y., Li, Y., Zhu, T., Wang, J. ve Ye, M., (2016). "Modeling of Dioxin Adsorption on Activated Carbon", *Chemical Engineering Journal*, 283: 1210-1215.
- [40] Zietzschmann, F., Altmann, J., Hannemann, C. ve Jekel, M., (2015). "Lab-Testing, Predicting, and Modeling Multi-Stage Activated Carbon Adsorption of Organic Micro-Pollutants from Treated Wastewater", *Water Res*, 83: 52-60.
- [41] Dawood, S. ve Sen, T.K., (2012). "Removal of Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solution by Raw Pine and Acid-Treated Pine Cone Powder as Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic, Kinetics, Mechanism and Process Design", *Water Res*, 46: 1933-1946.
- [42] Dogan, M., Abak, H. ve Alkan, M., (2009). "Adsorption of Methylene Blue Onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism and Activation Parameters", *J Hazard Mater*, 164: 172-181.
- [43] Hou, H.J., Zhou, R.H., Wu, P. ve Wu, L., (2012). "Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution with Hydroxyapatite/Chitosan Composite", *Chemical Engineering Journal*, 211: 336-342.
- [44] Vidhyadevi, T., Murugesan, A., Kirupha, S.D., Baskaralingam, P., Ravikumar, L. ve Sivanesan, S., (2013). "Adsorption of Congo Red Dye Over Pendant Chlorobenzylidene Rings Present on Polythioamide Resin: Kinetic and Equilibrium Studies", *Separation Science and Technology*, 48: 1450-1458.
- [45] Al-Rashed, S.M. ve Al-Gaid, A.A., (2012). "Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption Behavior of Rhodamine B Dye on Duolite C-20 Resin", *Journal of Saudi Chemical Society*, 16: 209-215.
- [46] Aldegs, Y., Elbarghouthi, M., Elsheikh, A. ve Walker, G., (2008). "Effect of Solution pH, Ionic Strength, and Temperature on Adsorption Behavior of Reactive Dyes on Activated Carbon", *Dyes and Pigments*, 77: 16-23.

- [47] Kante, K., Nieto-Delgado, C., Rangel-Mendez, J.R. ve Bandosz, T.J., (2012). "Spent Coffee-Based Activated Carbon: Specific Surface Features and Their Importance for H₂S Separation Process", *J Hazard Mater*, 201-202: 141-147.
- [48] Lorenc-Grabowska, E. ve Gryglewicz, G., (2007). "Adsorption Characteristics of Congo Red on Coal-Based Mesoporous Activated Carbon", *Dyes and Pigments*, 74: 34-40.
- [49] Zenasni, M.A., Meroufel, B., Merlin, A. ve George, B., (2014). "Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution Using CTAB-Kaolin From Bechar Algeria", *Journal of Surface Engineered Materials And Advanced Technology*, 04: 332-341.
- [50] R.T., Yang (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [51] Zhang, W., Hong, C., Pan, B., Xu, Z., Zhang, Q. ve Zhang, Q., (2008). "A Comparative Study of the Adsorption Properties of 1-Naphthylamine by XAD-4 and NDA-150 Polymer Resins", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 331: 257-262.
- [52] Zhang, X., Li, A., Jiang, Z. ve Zhang, Q., (2006). "Adsorption of Dyes and Phenol from Water on Resin Adsorbents: Effect of Adsorbate Size and Pore Size Distribution", *J Hazard Mater*, 137: 1115-1122.
- [53] Elmas, A., (2014). Çinkonun Perlit Ve Kitosan Modifiye Perlit İle Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [54] Ma, X. ve Bruckard, W.J., (2010). "The Effect of pH and Ionic Strength on Starch–Kaolinite Interactions", *International Journal of Mineral Processing*, 94: 111-114.
- [55] Luo, R. ve Li, H., (2009). "Simulation Analysis of Effect of Ionic Strength on Physiochemical and Mechanical Characteristics of Glucose-Sensitive Hydrogels", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 635: 83-92.
- [56] Hu, Y., Guo, T., Ye, X., Li, Q., Guo, M., Liu, H. ve Wu, Z., (2013). "Dye Adsorption by Resins: Effect of Ionic Strength on Hydrophobic and Electrostatic Interactions", *Chemical Engineering Journal*, 228: 392-397.
- [57] Giles, C., Macewan, T., Nakhwa, S. ve Smith, D., (1960). "786. Studies In Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, And its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas Of Solids", *Journal Of The Chemical Society (Resumed)*: 3973-3993.
- [58] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W. ve Saint, C., (2010). "Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review", *Water Res*, 44: 2997-3027.
- [59] Walter J. Weber ve Morris, J.C., (1963). "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution", *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89: 31-60.

- [60] Tang, H., Zhou, W. ve Zhang, L., (2012). "Adsorption Isotherms and Kinetics Studies of Malachite Green on Chitin Hydrogels", *J Hazard Mater*, 209-210: 218-225.
- [61] Kiran, I., Akar, T., Ozcan, A.S., Ozcan, A. ve Tunali, S., (2006). "Biosorption Kinetics and Isotherm Studies of Acid Red 57 by Dried *Cephalosporium Aphidicola* Cells from Aqueous Solutions", *Biochemical Engineering Journal*, 31: 197-203.
- [62] Hameed, B.H. ve El-Khaiary, M.I., (2008). "Malachite Green Adsorption by Rattan Sawdust: Isotherm, Kinetic and Mechanism Modeling", *J Hazard Mater*, 159: 574-579.
- [63] Zeldowitsch, J., (1934). "Über Den Mechanismus Der Katalytischen Oxydation Von CO An MnO_2 ", *Acta Physicochim. URSS*, 1: 364-449.
- [64] Ong, S.T., Lee, W.N., Keng, P.S., Lee, S.L., Hung, Y.T. ve Ha, S.T., (2010). "Equilibrium Studies and Kinetics Mechanism for the Removal of Basic and Reactive Dyes in Both Single and Binary Systems Using EDTA Modified Rice Husk", *International Journal of the Physical Sciences*, 5: 582-595.
- [65] Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K. ve Mishra, I.M., (2005). "Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses", *Chemosphere*, 61: 492-501.
- [66] Toor, M. ve Jin, B., (2012). "Adsorption Characteristics, Isotherm, Kinetics, and Diffusion of Modified Natural Bentonite for Removing Diazo Dye", *Chemical Engineering Journal*, 187: 79-88.
- [67] Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A. ve Gupta, V.K., (2009). "Adsorptive Removal of Hazardous Anionic Dye "Congo Red" from Wastewater Using Waste Materials and Recovery by Desorption", *J Colloid Interface Sci*, 340: 16-26.
- [68] Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K. ve Saint, C., (2009). "Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials", *Chemical Engineering Journal*, 148: 354-364.
- [69] Ahmad, R., (2009). "Studies on Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Onto Coniferous Pinus Bark Powder (CPBP)", *J Hazard Mater*, 171: 767-773.
- [70] Hu, Z.H., Chen, H., Ji, F. ve Yuan, S.J., (2010). "Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Cattail Root", *Journal of Hazardous Materials*, 173: 292-297.
- [71] Purkait, M.K., Maiti, A., Dasgupta, S. ve De, S., (2007). "Removal of Congo Red Using Activated Carbon and Its Regeneration", *Journal of Hazardous Materials*, 145: 287-295.
- [72] Karunarathne, H.D.S.S. ve Amarasinghe, B.M.W.P.K., (2013). "Fixed Bed Adsorption Column Studies for the Removal of Aqueous Phenol from Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse", *Energy Procedia*, 34: 83-90.

- [73] Perrard, A. ve Descorme, C., (2015). "Static and Dynamic Adsorption Studies of Polychlorobiphenyls (PCBs) Over Activated Carbons", *Chemosphere*, 145: 528-534.
- [74] Bouzid, M., Sellaoui, L., Khalfaoui, M., Belmabrouk, H. ve Lamine, A.B., (2016). "Adsorption of Ethanol Onto Activated Carbon: Modeling and Consequent Interpretations Based on Statistical Physics Treatment", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 444: 853-869.
- [75] Park, K.-M., Nam, H.-G., Lee, K.B. ve Mun, S., (2016). "Adsorption Behaviors of Sugars and Sulfuric Acid on Activated Porous Carbon", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34: 21-26.
- [76] Mota, M.I.F., Pinto, P.C.R., Loureiro, J.M. ve Rodrigues, A.E., (2016). "Adsorption of Vanillin and Syringaldehyde onto a Macroporous Polymeric Resin", *Chemical Engineering Journal*, 288: 869-879.
- [77] Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W.G., Kandasamy, J., Naidu, G., Nguyen, T.V. ve Vigneswaran, S., (2016). "Removing Nitrate from Water Using Iron-Modified Dowex 21K XLT Ion Exchange Resin: Batch and Fluidised-Bed Adsorption Studies", *Separation and Purification Technology*, 158: 62-70.
- [78] Van Nguyen, N., Iizuka, A., Shibata, E. ve Nakamura, T., (2015). "Study of Adsorption Behavior of a New Synthesized Resin Containing Glycol Amic Acid Group for Separation of Scandium from Aqueous Solutions", *Hydrometallurgy*.
- [79] Li, H., Fu, Z., Yan, C., Huang, J., Liu, Y.N. Ve Kirin, S.I., (2016). "Hydrophobic-Hydrophilic Post-Cross-Linked Polystyrene/Poly (Methyl Acryloyl Diethylenetriamine) Interpenetrating Polymer Networks And Its Adsorption Properties", *J Colloid Interface Sci*, 463: 61-68.
- [80] Abdullah, M.A., Chiang, L. Ve Nadeem, M., (2009). "Comparative Evaluation of Adsorption Kinetics and Isotherms of a Natural Product Removal by Amberlite Polymeric Adsorbents", *Chemical Engineering Journal*, 146: 370-376.
- [81] Dos Reis, L.G.T., Robaina, N.F., Pacheco, W.F. ve Cassella, R.J., (2011). "Separation of Malachite Green and Methyl Green Cationic Dyes from Aqueous Medium by Adsorption on Amberlite XAD-2 and XAD-4 Resins Using Sodium Dodecylsulfate as Carrier", *Chemical Engineering Journal*, 171: 532-540.
- [82] Fan, J., Li, A., Yang, W., Yang, L. ve Zhang, Q., (2006). "Adsorption of Water-Soluble Dye X-BR Onto Styrene and Acrylic Ester Resins", *Separation and Purification Technology*, 51: 338-344.
- [83] Yu, Y., Zhuang, Y.-Y. ve Wang, Z.-H., (2001). "Adsorption of Water-Soluble Dye Onto Functionalized Resin", *J Colloid Interface Sci*, 242: 288-293.
- [84] Lin, S.H. ve Juang, R.S., (2009). "Adsorption of Phenol and Its Derivatives from Water Using Synthetic Resins and Low-Cost Natural Adsorbents: A Review", *J Environ Manage*, 90: 1336-1349.
- [85] Abburi, K., (2003). "Adsorption of Phenol and P-Chlorophenol from Their Single and Bislute Aqueous Solutions on Amberlite XAD-16 Resin", *Journal of Hazardous Materials*, 105: 143-156.

- [86] Huang, J., Yuan, B., Wu, X. ve Deng, S., (2012). "A Comparative Adsorption Study of B-Naphthol on Four Polymeric Adsorbents from Aqueous Solutions", *J Colloid Interface Sci*, 380: 166-172.
- [87] Barkakati, P., Begum, A., Das, M.L. ve Rao, P.G., (2010). "Adsorptive Separation of Ginsenoside from Aqueous Solution by Polymeric Resins: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies", *Chemical Engineering Journal*, 161: 34-45.
- [88] Sandhu, A.K. ve Gu, L., (2013). "Adsorption/Desorption Characteristics and Separation of Anthocyanins from Muscadine (*Vitis Rotundifolia*) Juice Pomace by Use of Macroporous Adsorbent Resins", *J Agric Food Chem*, 61: 1441-1448.
- [89] Clarke E. A. ve Anliker, R., (1980). *Organic Dyes And Pigments*, Ed. Anthropogenic Compounds. Springer Berlin Heidelberg, 181-215.
- [90] Gurr, E., (1971). *Synthetic Dyes in Biology, Medicine and Chemistry*, London: Academic Press.
- [91] Ali, H., (2010). "Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review", *Water, Air, & Soil Pollution*, 213: 251-273.
- [92] Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R.N., Idriss, H. ve Nadeem, M.A., (2014). "Principles and Mechanisms of Photocatalytic Dye Degradation on TiO₂ based Photocatalysts: A Comparative Overview", *RSC Advances*, 4: 37003.
- [93] Bali, U., Catalkaya, E. ve Sengul, F., (2004). "Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 Using UV, UV/HO and UV/HO/Fe: A Comparative Study", *Journal of Hazardous Materials*, 114: 159-166.
- [94] Ghoreishi, S.M. ve Haghighi, R., (2003). "Chemical Catalytic Reaction and Biological Oxidation for Treatment of Non-Biodegradable Textile Effluent", *Chemical Engineering Journal*, 95: 163-169.
- [95] Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A. ve Idris, A., (2011). "Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review", *Desalination*, 280: 1-13.
- [96] Ibrahim, S., Fatimah, I., Ang, H.M. ve Wang, S., (2010). "Adsorption of Anionic Dyes in Aqueous Solution Using Chemically Modified Barley Straw", *Water Sci Technol*, 62: 1177-1182.
- [97] Chowdhury, S., Chakraborty, S. ve Saha, P., (2011). "Biosorption of Basic Green 4 from Aqueous Solution by Ananas Comosus (Pineapple) Leaf Powder", *Colloids Surf B Biointerfaces*, 84: 520-527.
- [98] Liu, W., Yao, C., Wang, M., Ji, J., Ying, L. ve Fu, C., (2013). "Kinetics and Thermodynamics Characteristics of Cationic Yellow X-GL Adsorption on Attapulgite/Rice Hull-Based Activated Carbon Nanocomposites", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32: 655-662.
- [99] Yazdani, M., Tuutijärvi, T., Bhatnagar, A. ve Vahala, R., (2016). "Adsorptive Removal of Arsenic(V) from Aqueous Phase by Feldspars: Kinetics, Mechanism, and Thermodynamic Aspects of Adsorption", *Journal of Molecular Liquids*, 214: 149-156.

- [100] Chong, H.L.H., Chia, P.S. ve Ahmad, M.N., (2013). "The Adsorption of Heavy Metal by Bornean Oil Palm Shell and its Potential Application as Constructed Wetland Media", *Bioresource Technology*, 130: 181-186.
- [101] Argun, M.E., Dursun, S., Karatas, M. ve Guru, M., (2008). "Activation of Pine Cone Using Fenton Oxidation For Cd(II) And Pb(II) Removal", *Bioresour Technol*, 99: 8691-8698.
- [102] Sadaf, S. ve Bhatti, H.N., (2013). "Equilibrium Modeling for Adsorptive Removal of Indosol Black NF Dye by Low-Cost Agro-Industrial Waste: Batch and Continuous Study", *Desalination and Water Treatment*, 52: 4492-4507.
- [103] Attallah, M.F., Ahmed, I.M. ve Hamed, M.M., (2013). "Treatment of Industrial Wastewater Containing Congo Red and Naphthol Green B Using Low-Cost Adsorbent", *Environ Sci Pollut Res Int*, 20: 1106-1116.
- [104] Bulut, Y. ve Aydın, H., (2006). "A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells", *Desalination*, 194: 259-267.
- [105] Namasivayam, C., Yamura R. ve Arasi D., (2001). "Removal of Acid Violet from Wastewater by Adsorption on Waste Red Mud", *Environmental Geology*, 41: 269-273.
- [106] De Luna, M.D.G., Flores, E.D., Genuino, D.A.D., Futralan, C.M. ve Wan, M.-W., (2013). "Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) Dye Using Activated Carbon Prepared fom Waste Rice Hulls—Optimization, Isotherm and Kinetic Studies", *Journal of the Taiwan Institute Of Chemical Engineers*, 44: 646-653.
- [107] Kismir, Y. ve Aroguz, A.Z., (2011). "Adsorption Characteristics of the Hazardous Dye Brilliant Green on Saklıkent Mud", *Chemical Engineering Journal*, 172: 199-206.
- [108] Bhattacharyya, K. ve Sarma, A., (2003). "Adsorption Characteristics of the Dye, Brilliant Green, on Neem Leaf Powder", *Dyes and Pigments*, 57: 211-222.
- [109] Nandi, B.K., Goswami, A. ve Purkait, M.K., (2009). "Adsorption Characteristics of Brilliant Green Dye on Kaolin", *J Hazard Mater*, 161: 387-395.
- [110] Mane, V.S. ve Babu, P.V.V., (2011). "Studies on the Adsorption of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution Onto Low-Cost Naoh Treated Saw Dust", *Desalination*, 273: 321-329.
- [111] Mane, V.S., Deo Mall, I. ve Chandra Srivastava, V., (2007). "Kinetic and Equilibrium Isotherm Studies for the Adsorptive Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution by Rice Husk Ash", *Journal of Environmental Management*, 84: 390-400.
- [112] Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O. ve Dawodu, F.A., (2008). "Equilibrium, Kinetic and Sorber Design Studies on the Adsorption of Aniline Blue Dye by Sodium Tetraborate-Modified Kaolinite Clay Adsorbent", *J Hazard Mater*, 157: 397-409.
- [113] Safarik, I., Ptackova, L. ve Safarikova, M., (2002). "Adsorption of Dyes on Magnetically Labeled Baker's Yeast Cells", *European Cells And Materials*, 3: 52-55.

- [114] Kumar, M. ve Tamilarasan, R., (2013). "Modeling Studies: Adsorption of Aniline Blue by Using Prosopis Juliflora Carbon/Ca/Alginate Polymer Composite Beads", Carbohydr Polym, 92: 2171-2180.
- [115] Mansa, R.F., Sipaut, C.S., Rahman, I.A., Yusof, N.S.M. ve Jafarzadeh, M., (2015). "Preparation of Glycine-Modified Silica Nanoparticles for the Adsorption of Malachite Green Dye", Journal of Porous Materials, 23: 35-46.
- [116] Bulut, E., Özacar, M. ve Şengil, İ.A., (2008). "Adsorption of Malachite Green Onto Bentonite: Equilibrium and Kinetic Studies and Process Design", Microporous and Mesoporous Materials, 115: 234-246.
- [117] Hameed, B.H. ve El-Khaiary, M.I., (2008). "Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Malachite Green Adsorption on Activated Carbon Prepared from Bamboo by K_2CO_3 Activation and Subsequent Gasification with CO_2 ", J Hazard Mater, 157: 344-351.
- [118] Hameed, B.H. ve El-Khaiary, M.I., (2008). "Kinetics and Equilibrium Studies of Malachite Green Adsorption on Rice Straw-Derived Char", J Hazard Mater, 153: 701-708.
- [119] Han, R., Wang, Y., Sun, Q., Wang, L., Song, J., He, X. ve Dou, C., (2010). "Malachite Green Adsorption onto Natural Zeolite and Reuse by Microwave Irradiation", J Hazard Mater, 175: 1056-1061.
- [120] Rajabi, M., Mirza, B., Mahanpoor, K., Mirjalili, M., Najafi, F., Moradi, O., Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekandi, R., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S. ve Gupta, V.K., (2016). "Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution by Carboxylate Group Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes: Determination of Equilibrium and Kinetics Parameters", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 34: 130-138.
- [121] Mittal, A., Thakur, V., Mittal, J. ve Vardhan, H., (2013). "Process Development for the Removal of Hazardous Anionic Azo Dye Congo Red from Wastewater by Using Hen Feather As Potential Adsorbent", Desalination and Water Treatment, 52: 227-237.
- [122] Afkhami, A ve Moosavi, R., (2010). "Adsorptive Removal of Congo Red, a Carcinogenic Textile Dye, from Aqueous Solutions by Maghemite Nanoparticles", J Hazard Mater, 174: 398-403.
- [123] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S. ve Sarma, G.K., (2013). "Kinetics, Equilibrium Isotherms and Thermodynamics of Adsorption of Congo Red onto Natural and Acid-Treated Kaolinite and Montmorillonite", Desalination and Water Treatment, 53: 530-542.
- [124] Wang, J., Zhou, Q., Song, D., Qi, B., Zhang, Y., Shao, Y. ve Shao, Z., (2015). "Chitosan-Silica Composite Aerogels: Preparation, Characterization and Congo Red Adsorption", Journal Of Sol-Gel Science and Technology, 76: 501-509.
- [125] Dong, L., Zhipeng, Z. ve Yigang, D., (2015). "A Simple Method to Prepare Magnetic Modified Corncobs and Its Application for Congo Red Adsorption", Journal of Dispersion Science and Technology, 37: 73-79.

- [126] Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y. ve Zou, L., (2008). "Use of Rice Husk for the Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution in Column Mode", *Bioresour Technol*, 99: 2938-2946.
- [127] Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y. Ve Chen, J., (2005). "Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Peanut Hull", *J Hazard Mater*, 121: 247-250.
- [128] Gong, J.L., Wang, B., Zeng, G.M., Yang, C.P., Niu, C.G., Niu, Q.Y., Zhou, W.J. ve Liang, Y., (2009). "Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution Using Magnetic Multi-Wall Carbon Nanotube Nanocomposite as Adsorbent", *J Hazard Mater*, 164: 1517-1522.
- [129] Mandal, B. ve Ray, S.K., (2015). "Synthesis, Characterization, Swelling and Dye Adsorption Properties of Starch Incorporated Acrylic Gels", *Int J Biol Macromol*, 81: 847-857.
- [130] İyim, T.B. ve Güçlü, G., (2009). "Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Natural Clay", *Desalination*, 249: 1377-1379.
- [131] Akkaya, M.Ç.İ., Emik, S., Güçlü, G., İyim, T.B. ve Özgümüş, S., (2009). "Removal of Basic Dyes From Aqueous Solutions by Crosslinked-Acrylic Acid/Acrylamidopropane Sulfonic Acid Hydrogels", *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 1150-1159.
- [132] Karadag, E., Saraydin, D. ve Guven, O., (1998). "Removal of Some Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Acrylamide/Itaconic Acid Hydrogels", *Water Air and Soil Pollution*, 106: 369-378.
- [133] Samiey, B. ve Toosi, A.R., (2010). "Kinetics of Malachite Green Fading In Alcohol-Water Binary Mixtures", *International Journal of Chemical Kinetics*, 42: 508-518.
- [134] Baumann, E., (1995). "Colorimetric Determination of Low pH with Malachite Green", *Talanta*, 42: 457-462.
- [135] Fan, L., Luo, C., Li, X., Lu, F., Qiu, H. ve Sun, M., (2012). "Fabrication of Novel Magnetic Chitosan Grafted with Graphene Oxide to Enhance Adsorption Properties for Methyl Blue", *J Hazard Mater*, 215-216: 272-279.
- [136] Ivaska, A., Lewenstam, A. ve Sara, R., (2013). *Contemporary Electroanalytical Chemistry: Springer Science & Business Media*.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Dila KAYA
Doğum Tarihi ve Yeri : 17.10.1987 / Bakırköy- İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : dila_m@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Y. Lisans	Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Kenan Evren Anadolu Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011- Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Fatih Cakar, Hale Ocak, Emine Ozturk, Serap Mutlu-Yanic, Dila Kaya, Nevim San, Ozlem Cankurtaran, Belkis Bilgin-Eran, Ferdane Karaman, "Investigation of thermodynamic and surface characterisation of 4-[4-(2-ethylhexyloxy)benzoyloxy] benzoic acid thermotropic liquid crystal by inverse gas chromatography", Liquid Crystals, (2014), 41-9, 1323-1331.
2. Kaan Keçeci, Nevim San, Dila Kaya, "Nanopore detection of double stranded DNA using a track-etched polycarbonate membrane", TALANTA, (2015), 144, 268-274.
3. Dila Kaya, Ali Dinler, Nevim San, Kaan Keçeci, "Effect of Pore Geometry on Resistive-Pulse Sensing of DNA Using Track-Etched PET Nanopore Membrane", Electrochimica Acta, (2016), doi:10.1016/j.electacta.2016.04.014.
4. Nevim San, Emine Hilal Mert, Dila Kaya, Funda Çıra, "Adsorption Characteristics, Isotherm and Kinetics of a Novel PolyHIPE / Pullulan Composite for Removing Congo Red Dye", Fresenius Environmental Bulletin, (2016). (Basım aşamasında)

Bildiri

1. Metinyurt D., Özen M., Büyükpınar Ç., San N., "Surface Modification of TiO₂ with Malonic and Succinic Acids for Heterogenous Photocatalysis" Chemical Physics Congress IX, İzmir, 14-16 Ekim, 2010.
2. Metinyurt D., Büyükpınar Ç., San N., "TiO₂'nin Yüzey Modifikasyonuna Farklı Karboksilli Asitlerin Etkisi Ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi" Uluslararası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, 27 Haziran-02 Temmuz, 2011.
3. Metinyurt D., Büyükpınar Ç., San N., "Heterogenous Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol via TiO₂, Surface-modified with Salicylic Acid" International Conference on Recycling and Reuse, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 4-6 Haziran, 2012.
4. Büyükpınar Ç., Metinyurt D., San N., "Karboksilik Asitlerin Substitue Grup sayısının TiO₂ nin Yüzey Madifikasyonuna Etkisinin Deneyisel Olarak İncelenmesi/ Effect of Functional Group Quantity of Carboxylic Acids on Surface Modification of TiO₂, An Experimental Analysis" 26. Ulusal Kimya Kongresi (Uluslararası katılımlı), Fethiye-Antalya, 2012.
5. San N., Eynur S. Metinyurt D., "Adsorptive Removal of Congo Red From Aqueous Solution By Using A Synthetic Resin" IUPAC 44th World Chemistry Congress, İstanbul, 11-16 Ağustos, 2013.
6. Kaya D., Büyükpınar Ç., San N., "Adsorption Isotherms and Kinetics Studies of Brilliant Green on Three Different Amberlite Resins", 2nd International Conference on

Recycling and Reuse, İstanbul, 4-7 Haziran, 2014.

7. San N., Kaya D., Yıldırım Ö., Büyükpınar Ç., “Üç Farklı Amberlit Reçinesi Üzerinde Anilin Mavisini Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi”, IV Fiziksel Kimya Günleri, Pamukkale-Denizli, 5-8 Haziran, 2014.

8. Kaya D., Keçeci K., “Fabrication and Characterization of Single Nanopore Membranes for Molecular Sensing”, 10th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR10), İstanbul, 17-21 Haziran, 2014.

9. Kaya D., San N., Büyükpınar Ç., “Adsorptive Removal of Rhodamine B Dye with XAD-7 Resin”, International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, Barselona, 28-31 Temmuz, 2014.

10. Kaya D., Büyükpınar Ç., San N., “Adsorption Parameters of Different Organic Dyes on the Synthetic Resin XAD-7”, International Symposium on Molecular Chemistry, İstanbul, 19 Aralık 2014.

11. Büyükpınar Ç., Dila K., Özinaç G., San N., “Adsorption and Desorption Characteristics, Isotherm and Kinetics Parameters of XAD-16 Resin for Removing Malachite Green Oxalate”, All in One Conferences, Sharjah, Dubai, Mart 2015.

12. Çıra F., Yüce E., Büyükpınar Ç., Kaya D., San N., Mert E.H., “Yüzey Modifiye TiO₂ Nanotanecekleri ile Toplayıcı-PoliHIPE Nanokompozitlerinin Sentezi”, 5. Fiziksel Kimya Kongresi, Konya, 16-19 Mayıs, 2015.

13. Çıra F., Kaya D., Mert E.H., San N., “Novel polyHIPE composites: Preparation, modification and application”, European Polymer Federation Congress 2015 (EPF 2015), Dresden, 21-26 Haziran, 2015.

14. Alpdoğan G., San N., Kaya D., “Balık Türlerindeki Eser Metal İyonlarının Congo Red ile Amberlite XAD-7 Üzerinde Ayrılması ve Zenginleştirme Sonrası AAS ile Belirlenmesi”, 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, 23-28 Ağustos, 2015.

15. Gökgöz N.E., Saygı S., Kaya D., San N., “Brilliant Cresyl Blue Boyar Maddesinin Sulu Ortamdan XAD-7 Reçine Üzerine Adsorpsiyonu”, 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, 23-28 Ağustos, 2015.

16. Parın F.N., Yüce E., Mert E.H., Krajnc P., San N., Kaya D., “Poly-Pickering-HIPEs as Heterogeneous Photocatalysts”, International Conference and Exhibition on Materials Chemistry, Valensiya, 31 Mart-1 Nisan 2016.

17. Mert E.H., Krajnc P., Yüce E., Parın F.N., San N., Kaya D., “Emulsion Templating as a Tool for Hierarchical Macroporous Photocatalyst Preparation”, 2nd International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS 2016), Saraybosna, Bosna Hersek, 24-28 Mayıs 2016.

18. San N. ve Kaya D., “Batch and Continuous Adsorption of Methyl Violet Dye onto XAD-7 Resin”, 12th International Conference on the Fundamentals of Adsorption, Friedrichshafen, 29 Mayıs- 3 Haziran, 2016.

19. Alpdoğan G., San N., Kaya D., “Determination of Trace Metals in Milk Samples by Atomic Absorption Spectrophotometry after Preconcentration by Aspergillus Niger Immobilized on TiO₂ Nanoparticles”, 12th International Conference on the Fundamentals of Adsorption, Friedrichshafen, 29 Mayıs- 3 Haziran, 2016.

20. Saygı S., Kaya D., Keçeci K., “Effect of Pore Geometry on Resistive-Pulse Sensing”, 12th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR12), İstanbul, 3-5 Haziran, 2016.

21. Mert E.H., Krajnc P., Yüce E., Parın F.N., San N., Kaya D., “The Design of Macroporous Nanocomposites as Heterogenous Photocatalysts”, 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN16), , Selanik, Yunanistan, 5-8 Temmuz 2016.

Kitap

1. Soydan A.B., San N., Akman S., Aroğuz A., Kilislioğlu A., Uslu H., Mert H., Metinyurt D., Genel Kimya Laboratuvar Deneyleri Kitabı ISBN: 9786051065830, Ocak 2012, İstanbul.

Proje

1. Sentetik Reçinelerin Adsorpsiyon Özelliğinden Faydalanarak Atık Sularda Bulunan Organik Boyar Maddelerin Giderilmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi, YTÜ KAP, Proje No: 2013-01-02-KAP03. Araştırmacı (devam ediyor).

2. Sudaki Organik Boyar Maddelerin Polimerik Reçineler Üzerine Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi, YTÜ DOP, Proje No: 2014-01-02-DOP05. Araştırmacı (devam ediyor).

ÖDÜLLERİ

1. Yıldız Teknik Üniversitesi Lisans Bölüm ikinciliği. (2009)

2. Yıldız Teknik Üniversitesi Lisans Fakülte üçüncülüğü. (2009)

3. TÜBİTAK BİDEB 2210 Yüksek Lisans Bursu (2009)

4. TÜBİTAK BİDEB 2211 Doktora Bursu (2012)