



**BASIC YELLOW 28 TEKSTİL
BOYARMADDESİNİN ATIK SULARDAN
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Ali HAGHIGHATNIA

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
Prof. Dr. Oral LAÇİN
2017
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BASIC YELLOW 28 TEKSTİL BOYARMADDESİNİN ATIK
SULARDAN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Ali HAGHIGHATNIA

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**BASIC YELLOW 28 TEKSTİL BOYARMADDESİNİN ATIK
SULARDAN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Oral LAÇİN danışmanlığında, Ali HAGHIGHATNIA tarafından hazırlanan bu çalışma 25/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (3./1.9)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Oral LAÇİN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Fatih SEVİM

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erbil KAVCI

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 28/12/2017 tarih ve 51/18 nolu kararı
ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BASIC YELLOW 28 TEKSTİL BOYARMADDESİNİN ATIK SULARDAN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Ali HAGHIGHATNIA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Oral LAÇİN

Küresel ısınma, hızlı nüfus artışı ve buna paralel olarak artan endüstriyel tesislerle birlikte tatlı su kaynakları hızla tükenmektedir. Bu yüzden yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve etkin kullanımının sağlanması için, su kirliliğinin önlenmesi çalışmaları gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Su kirliliğini oluşturan endüstriyel atık sular içerisinde tekstil, deri, kozmetik atık suları, içerdiği zararlı kimyasallar ve boyar maddeler nedeniyle bu atıklar üzerine sürekli araştırmalar yapılmasına neden olmuştur.

Bu amaçla ucuz ve yaygın kullanılan adsorpsiyon yönteminden faydalanılarak smektit ağırlıklı yeni ve ucuz doğal bir adsorbent olan kırmızı kil üzerine Basic Yellow 28 (BY28) reaktif tekstil boyasının giderim çalışması yapılmıştır. Çalışmada BY28 giderimini etkileyen en önemli parametreler olan; denge süresi, başlangıç çözelti konsantrasyonu, pH, adsorbent miktarı ve sıcaklığın etkileri incelenmiş ve tartışılmıştır. Bu inceleme verilerinden faydalanılarak sulu çözeltilerde yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği de araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, kırmızı kil üzerine BY28 adsorpsiyonunun Langmuir izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyonun prosesinin endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir olay olduğu tesbit edilmiştir.

İncelenen parametreler, izoterm, kinetik ve termodinamik verilerden faydalanılarak, doğal kırmızı kilin endüstriyel atık olan BY28 gideriminde çok etkin ve ucuz bir adsorbent olarak kullanılabileceği söylenebilir.

2017, 84 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, BY28, kinetik, termodinamik, smektit kil

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF REMOVAL OF BASIC YELLOW 28 TEXTILE DIMENSION FROM WASTEWATER

Ali HAGHIGHATNIA

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Area of Interest Unit Operations and Thermodynamics

Supervisor: Prof.Dr. Oral LAÇIN

With global warming, rapid population growth and parallel industrial facilities, freshwater resources are rapidly depleting. For this reason, in order to ensure the protection and effective use of underground and surface water resources potential, efforts to prevent water pollution which continues to increase day by day have been applied. In the industrial wastewaters that constitute water pollution, textile, leather, cosmetic wastewater, containing harmful chemicals and staining materials lead to continuous researches on these wastes.

For this purpose, a cheap and widely used adsorption method for the removal of Basic Yellow 28 (BY28) reactive textile dye on a red clay which is a new, cheap, natural and smectite-weighted adsorbent; has been applied. In this study the most important parameters affecting the removal of BY28 like; equilibrium time, initial solution concentration, pH, the amount of adsorbent and the effects of temperature were investigated and discussed.

Adsorption isotherm models, adsorption kinetics and adsorption thermodynamics have been investigated by using these data. From the results obtained, it has been found that adsorption of BY28 on red clay is compatible with Langmuir isotherm and pseudo second order kinetic model. It has also been discovered that the adsorption process is an endothermic and spontaneous event.

By using the parameters such as isotherm, kinetic and thermodynamic data, in this study, it would possibly mentioned that natural red clay can be used as a very effective and cheap adsorbent for the removal of BY28 industrial waste.

2017, 84 pages

Keywords: Adsorption, Adsorption isotherm, Basic Yellow 28, kinetic, Dye, Smectite Clay, Thermodynamic

TEŞEKKÜR

Çalışmanın her aşamasında büyük desteğini gördüğüm, bilgi ve birikiminden sürekli yaralandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Oral LAÇİN'e,

Tez çalışmalarım sırasında bana laboratuvar, araç ve gereç konusunda yardımlarını hiç esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Fatih SEVİM ve Sayın Arş. Gör. Hakan KIZILTAŞ'a

Yüksek Lisans arkadaşlarım Sayın Emre Fatih EDİZ, Hasan Emre SAYGIN ve Habibollah MOHAMMADALI'ye,

Tüm hayatım boyunca yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen canım AİLEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ali HAGHİGHATNİA

Ekim, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Boyarmaddeler	3
2.1.1. Boyarmaddelerin Tanımı.....	3
2.1.2. Boyarmaddelerin Özellikleri	3
2.1.3. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları	4
2.1.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	4
2.1.4.a. Boyarmaddelerin Çözünürlüğe Göre Sınıflandırılması	4
2.1.4.b. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırması	5
2.1.4.c. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırması.....	6
2.2. Reaktif Boyarmaddeler.....	6
2.2.1. Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı.....	7
2.2.2. Basic Yellow 28 (BY28)	7
2.2.3. BY28 Boyarmaddesinin Fiziksel Özellikleri	8
2.3. Endüstriyel Killer ve Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırması.....	8
2.3.1. Killerin Aşağıda Verildiği Gibi Farklı Sınıflandırmaları Vardır.....	9
2.3.2. Killerin Kimyasal Özellikleri	12
2.4. Atık Suların Arıtılmasında Uygulanan Yöntemler.....	13
2.5. Adsorpsiyon.....	14
2.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	14
2.5.1.a. Fiziksel Adsorpsiyon	14
2.5.1.b. Kimyasal Adsorpsiyon	15
2.5.1.c. İyonik Adsorpsiyon	15
2.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler.....	16

2.5.2.a. Adsorpsiyon Sıcaklığı.....	16
2.5.2.b. Adsorbentin Yüzey Alanı	17
2.5.2.c. Adsorpsiyon pH Değeri	17
2.5.2.d. Adsorbat Özellikleri	17
2.5.2.e. Polarite.....	17
2.5.2.f. Adsorpsiyon Karıştırma Hızı	18
2.5.2.g. Adsorbentin Gözenek Boyutu	18
2.5.3. Adsorpsiyon Mekanizması.....	18
2.5.4. Adsorpsiyon İzotermi	19
2.5.4.a. Langmuir İzotermi.....	20
2.5.4.b. Freundlich İzotermi	22
2.5.4.c. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi.....	23
2.5.4.d. Temkin İzotermi	25
2.5.4.e. Dubinin-Radushkevich İzotermi.....	26
2.5.5. Adsorpsiyon Kinetiği	27
2.5.5.a. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-first order kinetik model).....	27
2.5.5.b. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-second order kinetik model).....	28
2.5.5.c. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model (Intra-particle diffusion model).....	28
2.5.5.d. Elovich Kinetik Model	29
2.5.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	29
2.6. Literatür Araştırması	30
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	35
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	35
3.2.1. Çalkalayıcı ve Isıtıcı	35
3.2.2. Santrifüj Cihazı.....	36
3.2.3. pH Metre.....	36
3.2.4. UV-Spektrofotometre	37
3.2.5. Hassas Terazî.....	38
3.2.6. Etüv	38

3.2.7. Adsorpsiyon Deneyleri.....	39
3.2.7.a. Denge Süresinin Belirlenmesi İçin Prosedür.....	40
3.2.7.b. Çözelti pH'ının Etkisi İçin Prosedür	41
3.2.7.c. Adsorbent Miktarının Etkisi İçin Prosedür.....	41
3.2.7.d. Sıcaklığın Etkisi İçin Prosedür	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	43
4.1. Doğal Kırmızı Kil Üzerine Yapılan Analizler	43
4.1.1. SEM Analizi	43
4.1.2. XRF Analizleri	47
4.1.3. XRD Analizi.....	48
4.1.4. DTA-TG Analizi	49
4.1.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	50
4.2. BY28'in absorbands-konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	51
4.3. Temas Süresinin Etkisi	51
4.4. BY28 Adsorpsiyonunda pH'ın İncelenmesi.....	53
4.5. BY28'in Adsorpsiyonunda Adsorbent Miktarının Etkisi.....	54
4.6. BY28'in Adsorpsiyonunda Sıcaklık Değişiminin Etkisi.....	54
4.7. Adsorpsiyon Kinetiği	56
4.7.1. Yalancı Birinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli.....	56
4.7.2. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli	58
4.7.3. Elovich Reaksiyon Kinetiği Modeli	59
4.7.4. Partikül İçi Difüzyon Reaksiyon Kinetiği Modeli	61
4.8. İzoterm Çalışmaları	62
4.8.1. Langmuir İzotermi.....	62
4.8.3. Temkin İzotermi	64
4.8.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi	65
4.9. Termodinamik Çalışmalar	67
5. SONUÇ	69
KAYNAKLAR	70
EKLER.....	74
EK 1.....	74
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

B	Temkin izoterm sabiti
b	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
BT	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)
Ce	Denge anında sulu çözeltide boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
Co	Sulu çözeltide başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
k1	Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (dak-1)
k2	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (g/mg dak)
Kc	Adsorpsiyon denge sabiti
KF	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
Kl	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
m	Adsorbentin miktarı (g)
Ma	Boyar maddenin molekül ağırlığı (g/mol)
qe	Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Qo	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
RL	Ayrırma faktörü
V	Çözelti hacmi (mL)
x	Adsorplanan madde miktarı (mg)
β	Dubinin Radushevich izoterm sabiti
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi
ϵ	Polanyi potansiyeli
λ_{max}	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)

Kısaltmalar

BY28	Basic Yellow 28
D-R	Dubinín-Radushevich
UV	Ultraviole



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Reaktif boyaların elyafa bağlanması.	4
Şekil 2.2. Boyarmadelerin kimyasal yapısı	7
Şekil 2.3. BY28 kimyasal yapısı.....	8
Şekil 2.4. Değişik kil minerallerinin yapısı	12
Şekil 2.5. Adsorpsiyon mekanizması.....	19
Şekil 2.6. Adsorpsiyon 6 izotermlerinin karakteristik eğrisi.	20
Şekil 2.7. Langmuir adsorpsiyon izotermi	21
Şekil 2.8. Freundlich Adsorpsiyon izotermine grafiksel ifadeleri.....	23
Şekil 2.9. BET Adsorpsiyon izotermine grafiksel ifadesi	24
Şekil 2.10. BET Adsorpsiyon İzotermi.....	24
Şekil 2.11. BET ve Langmuir modelinin şekil olarak karşılaştırılması.....	25
Şekil 3.1. Edmund Bühler GmbH KS-15 çalkalayıcı ve ısıtıcı cihazı.....	35
Şekil 3.2. Nüve NF 1215 santrifüj cihazı.....	36
Şekil 3.3. Thermo Orion 3 Star pH metre cihazı	37
Şekil 3.4. Mapada (v-1100) Spectrophotometre cihazı	37
Şekil 3.5. Denver instrument hassas terazi cihazı.....	38
Şekil 3.6. Memmert etüv cihazı	39
Şekil 3.7. Denge süresinin belirlenme prosedürü	40
Şekil 3.8. pH değerinin etkisi için deney prosedürü	41
Şekil 3.9. Adsorbent miktarının etkisi için deney prosedürü.....	42
Şekil 3.10. Sıcaklık etkisi için deney prosedürü	42
Şekil 4.1. a,b,c) adsorpsiyon öncesi kırmızı kilin SEM görüntüsü d,e,f) adsorpsiyon sonrası kırmızı kilin SEM görüntüsü	46
Şekil 4.2. Doğal kırmızı kilin XRD analizi.....	49
Şekil 4.3. DTA-TG analizi.....	50
Şekil 4.4. Absorbans-konsantrasyon kalibrasyon grafiği	51
Şekil 4.5. Denge Süresinin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.1 g adsorbent, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 50 ppm BY28 çözeltisi)	52
Şekil 4.6. Denge Süresinin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.1 g adsorbent, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 100 ppm BY28 çözeltisi)	52

Şekil 4.7. Denge Süresinin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.1 g adsorbent, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 200 ppm BY28 çözeltisi)	52
Şekil 4.8. Denge Süresinin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.1 g adsorbent, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 300 ppm BY28 çözeltisi)	53
Şekil 4.9. pH'ın Belirlenmesi (süre 60 dk, 0.2 g adsorbent, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 200 ppm BY28 çözeltisi).....	53
Şekil 4.10. Adsorbent Miktarının Belirlenmesi (Serbest pH, süre 60 dk, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 200 ppm BY28 çözeltisi)	54
Şekil 4.11. Sıcaklık Değişiminin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.2 g adsorbent, 225 rpm, 25°C, 200 ppm BY28 çözeltisi)	55
Şekil 4.12. Sıcaklık Değişiminin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.2 g adsorbent, 225 rpm, 30°C, 200 ppm BY28 çözeltisi)	55
Şekil 4.13. Sıcaklık Değişiminin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.2 g adsorbent, 225 rpm, 35°C, 200 ppm BY28 çözeltisi)	55
Şekil 4.14. Sıcaklık Değişiminin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.2 g adsorbent, 225 rpm, 40°C, 200 ppm BY28 çözeltisi)	56
Şekil 4.15. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli (50-300 ppm Başlangıç BY28 Çözeltisi İçin).....	57
Şekil 4.16. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (50-300 ppm Başlangıç BY28 Çözeltisi İçin).....	59
Şekil 4.17. Elovich reaksiyon kinetiği modeli (50-300 ppm Başlangıç BY28 Çözeltisi İçin)	60
Şekil 4.18. Partikül İçi Difüzyon Reaksiyon Kinetiği Modeli (50-300 ppm Başlangıç BY28 Çözeltisi İçin).....	61
Şekil 4.19. Langmuir izoterm modeli	63
Şekil 4.20. Freundlich izoterm modeli.....	64
Şekil 4.21. Temkin izoterm modeli	65
Şekil 4.22. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli	66
Şekil 4.23. Kırmızı kil adsorbenti ile gerçekleştirilen BY28'in adsorpsiyon termodinamiğinin grafiği.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Smektit grubu minerallerin kimyasal bileşimleri	13
Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	16
Çizelge 3.1. BY28 adsorpsiyon deney parametreleri.....	40
Çizelge 4.1. Doğal Kırmızı Kil numunesinin tüm kayaç analizi	47
Çizelge 4.2. Doğal Kırmızı Kil numunesinin mineral analizleri	47
Çizelge 4.3. Doğal Kırmızı Kil numunesinin kantitatif analizi XRD analizi	48
Çizelge 4.4. BET yüzey analiz sonuçları	50
Çizelge 4.5. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetik modeli parametre değerleri	58
Çizelge 4.6. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modeli parametre değerleri	59
Çizelge 4.7. Elovich reaksiyon kinetik modeli parametre değerleri	60
Çizelge 4.8. Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetik modeli parametre değerleri	62
Çizelge 4.9. Langmuir izoterm model parametre değerleri	63
Çizelge 4.10. Freundlich izoterm model parametre değerleri.....	64
Çizelge 4.11. Temkin izoterm model parametre değerleri	65
Çizelge 4.12. Dubinin-Radushkevich izoterm model parametre değerleri.....	66
Çizelge 4.13. Kil adsorbenti ile gerçekleştirilen BY28'in adsorpsiyon termodinamik parametreleri	67

1. GİRİŞ

Küresel ısınma, hızlı nüfus artışı ve buna paralel olarak artan endüstriyel tesislerle birlikte tatlı su kaynakları hızla tükenmektedir. Bu yüzden yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve etkin kullanımının sağlanması için, su kirliliğinin önlenmesi çalışmaları gün geçtikçe artarak devam etmektedir.

Atık sulardaki kirleticiler iki ana bölüme ayrılmaktadır:

1. Organik kirleticiler
2. İnorganik kirleticiler

Organik kirleticiler sulardaki çözünmüş oksijeni tüketerek kirliliğe sebep olmaktadır. Bu tür kirlilikler ise fenolik bileşikler, yüzey aktif maddeler ve boyar maddeler olarak bilinmektedir. İnorganik kirleticiler ise cıva(Hg), krom(Cr), kurşun(Pb), mineral asitler, metaller, tuzlar ve minerallerdir.

Bu kirleticiler yer altı ve yer üstü su kaynaklarına karışarak canlı organizmalara çok ciddi bir şekilde zarar verebilmektedir. Bu tehdidi önlemek için endüstriyel atıkların arıtılması ve zararsız hale getirilmesi gerekmektedir. Bu endüstriyel atıklardan birisi de boyar maddeler olup tekstil, kağıt, deri, kozmetik vb. endüstrilerde oluşmaktadır (Aksu 2005).

Boyar maddeler kimyasal ve fotolitik olarak kararlı olduklarından, doğal çevrede inatçı ve kalıcıdır. Boyarmaddelerin alıcı ortama deşarjı sonucu sudaki ışık geçirgenliğini azaltmasından dolayı fotosentez olaylarını olumsuz etkilemekte ve çözünmüş oksijen ihtiyacını azaltmaktadır. Özellikle boyarmaddelerin sucul ortam sedimentlerinde indirgenmesi sonucu oluşan benzinin aromatik aminin, o-toluidi'nin ve fenilendiaminin insan sağlığı açısından zararlı kanserojenik bileşikler arasında olduğu bildirilmiştir (Lourenco *et al.* 2001). Ayrıca bazı dispers boyar maddelerin egzama gibi alerjik

reaksiyonlara neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle canlı organizmalar üzerine mutajenik ve kanserojenik etkilerinden dolayı giderilmeleri zorunludur (He *et al.* 2004; Zhao *et al.* 2011). Bu yüzden renk parametresi önemli bir kirletici parametre kabul edilmiş olup alıcı ortama deşarj edilen endüstriyel atıksuda renk kontrolü ve limit değerleri bir çok ülkede uzun zamandır uygulanmaktadır. Renk giderme prosesini etkileyen bir diğer parametre ise kullanılan boyar maddenin konsantrasyonudur. Birçok çalışmada kullanılan boyar madde konsantrasyonu, boyahane atık sularındaki ortalama boyar madde konsantrasyonunu (10-250 mg/L) aşmaktadır (O'Neill *et al.* 1999).

Boyaların atık sulardan arıtılmasında; ters osmoz, elektrokimyasal oksidasyon, membran filtrasyon, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon ve elektrokoagülasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. Endüstriyel atık sulardaki ağır metaller, boyalar ve diğer kirleticilerin giderilmesinde ucuz olduğu için adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Aguayo *et al.* 2013).

Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve mükemmel adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğundan dolayı, adsorpsiyon tekniğinde daha etkili olduğu için adsorbent olarak kullanılmıştır. Ancak yüksek maliyet, düşük seçicilik ve yenileme problemlerinden dolayı daha çok verimli ve çevreye zarar vermeyen ucuz adsorbentlere ihtiyaç duyulmuştur (Alver and Metin 2012).

Son yıllarda, piyasada adsorbent olarak kil materyalleri kullanılmaktadır. Çünkü düşük maliyetli, hazır bulunabilirlik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve iyon değişimi potansiyeli nedeniyle büyük ilgi görülmektedir (Murray 2000; Gürses *et al.* 2006; Errais *et al.* 2011; Chen *et al.* 2011). Özellikle organik moleküllerin adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır (Al-Asheh *et al.* 2003; Kumar 2006; Özcan *et al.* 2007). Bu amaçla, Basic Yellow 28 (BY28) boyarmaddesinin giderilmesinde doğal kırmızı kil minerali ağırlıklı doğal kırmızı kil adsorbent olarak kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyarmaddeler

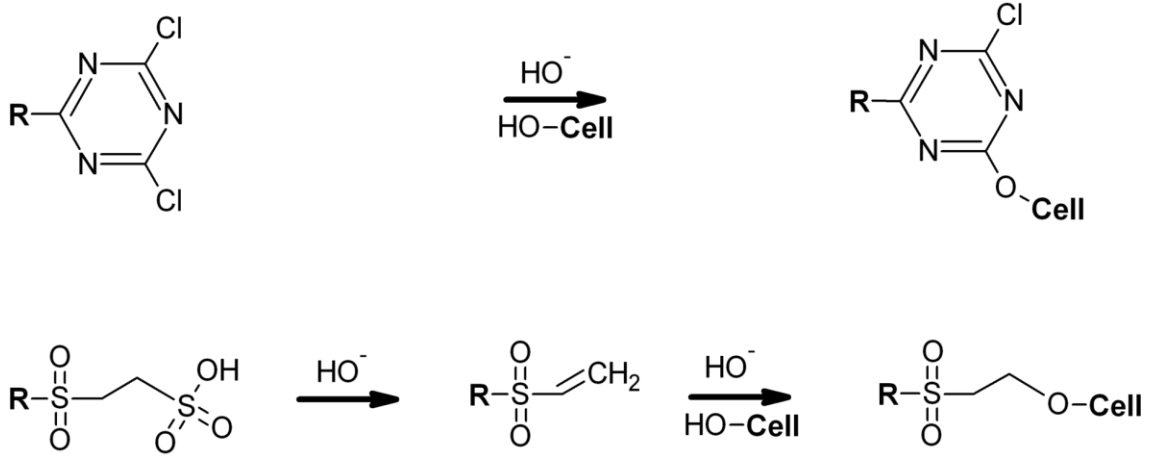
2.1.1. Boyarmaddelerin Tanımı

Boyarmaddeler, boyanacak objeye renk kazandıran maddeler olarak tanımlanmaktadır. Boyarmaddeler, elyaf molekülleri ile reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturmaktadır. Bu nedenle dayanıklı ve kalıcıdır. Boyarmaddeler, pamuk veya keten gibi selülozik liflerin renklendirilmesinde en önemli maddelerdir (Tappe *et al.* 2000).

2.1.2. Boyarmaddelerin Özellikleri

Boyarmaddeler, kromofor ve bunların özelliklerini artıran oksokrom gruplarından oluşurlar. Kromoforlar; azo ($-N=N-$), metil ($-CH=$), karbonil ($-C=O$) ve nitro ($-NO_2$) gibi gruplarla karşımıza çıkan ve organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Boyarmaddelerin yapısında bulunan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere ise kromojen denir. Genellikle bunların renkleri soluktur ve oksokromlar ile renk ve boyama özellikleri artırılır. En önemli oksokrom grupları: amin($-NH_3$), sülfonat ($-SO_3H$), karboksil ($-COOH$), ve hidroksil ($-OH$)'dir. Sülfonat gruplar boyalara suda çok yüksek çözünürlük sağlarlar (Welham, Domin *et al.* 2000).

Reaktif bir boyanın elyaf üzerine bağlanması Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Reaktif boyaların elyafa bağlanması (Cell = selülozik elyaf; R = kromofor).

2.1.3. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Boyarmaddelerin kullanım alanları artan nüfus ve buna paralel olarak artan talepten dolayı gittikçe yükselmektedir. Boya, kağıt, deri, plastik, tekstil, gıda işleme, elektrokaplama, kozmetik gibi çeşitli tekstil endüstrilerinde ve baskı, ağartma, ovma, boyama, merserize etme gibi ıslak proseslerde kullanılmaktadır (Saeed *et al.* 2015).

2.1.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; çözünürlük, boyama özellikleri ve kimyasal yapılarına göre farklı sınıflandırılmaları tabi tutulur (Christie 2001).

2.1.4.a. Boyarmaddelerin Çözünürlüğe Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddelerin suda çözünebilen ve suda çözünemeyen olmak üzere iki gruba ayrılır. Suda çözünebilen boyarmaddelerde en az bir tane tuz oluşturabilen bağlı grup olmalıdır.

Suda çözünebilen boyarmaddeler üçe ayrılmaktadır; anyonik, katyonik ve dipolar iyon karakterli boyarmaddeler.

- a. Anyonik boyarmaddeler: Suda çözünebilen bu tür boyarmadde, sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), karbosilik ($-\text{COO}^-$) ve asitlerin sodyum tuzlarından ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$) oluşturmaktadır.
- b. Katyonik boyarmaddeler: Bu tür boyarmaddeler, bazik olarak (NH_2) ve asitik olarak organik asit (HCl), (COOH) gibi bağlar kullanılmaktadır.
- c. Dipolar iyon karakterli (aynı molekülde hem pozitif hem negatif iyon içeren) boyarmaddeler: Bu boyarmaddelerde hem bazik hem de asidik bağlar mevcuttur.

Suda çözünmeyen boyarmaddeler ise suda süspanse halde olmaktadır. Bu boyarmaddeler altı çeşit olup; geçici çözünürlüklü, substratta çözünenler, pigmentler, organik çözücülerde çözünenler, elyaf içerisinde oluşanlar, polikondenzasyon olarak adlandırılırlar.

- Geçici çözünürlük boyarmaddeler: İndirgenme yöntemi ile suda çözünüp elyafa uygulanır ve işlem bittiğinde yükseltgenerek sudan alınır.
- Substratta çözünen boyarmaddeler: Bu tür boyarmaddeler sentetik elyaflarında kullanılmaktadır ve süspansiyon halinde suda dağılmaktadır.
- Pigmentler: Substratlar ve elyaflara afinitesi olmayan boyarmadde.
- Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Bu boyarmaddeler her tür organik çözücüde çözünebilmektedir. Petrol ve vaks gibi ürünlerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır.
- Elyaf içerisinde oluşan boyarmaddeler: Elyafın içinde iki ayrı bileşen olarak kimyasal reaksiyona girerek oluşmaktadır. Azo boyarmaddeleri bu grupta yer almaktadır.
- Polikondenzasyon: Elyafın ve hedef molekülleri ile birleşip, büyük molekül teşkil etmektedir. Son zamanların en kullanım yöntemi olmaktadır (Başer 1990).

2.1.4.b. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırması

Lif çeşitlerinin uygulanması sırasında boya özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Uygulanma yöntemine göre boyarmaddeler on farklı çeşide ayrılmaktadır (Başer 1990);

- substantif
- reaktif
- bazik
- asidik
- mordan
- küp
- pigment
- metal-kompleks
- inkişaf
- dispers

2.1.4.c. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırması

Kimyasal yapı olarak boyarmaddeler yedi çeşide ayrılmaktadırlar (Başer 1990);

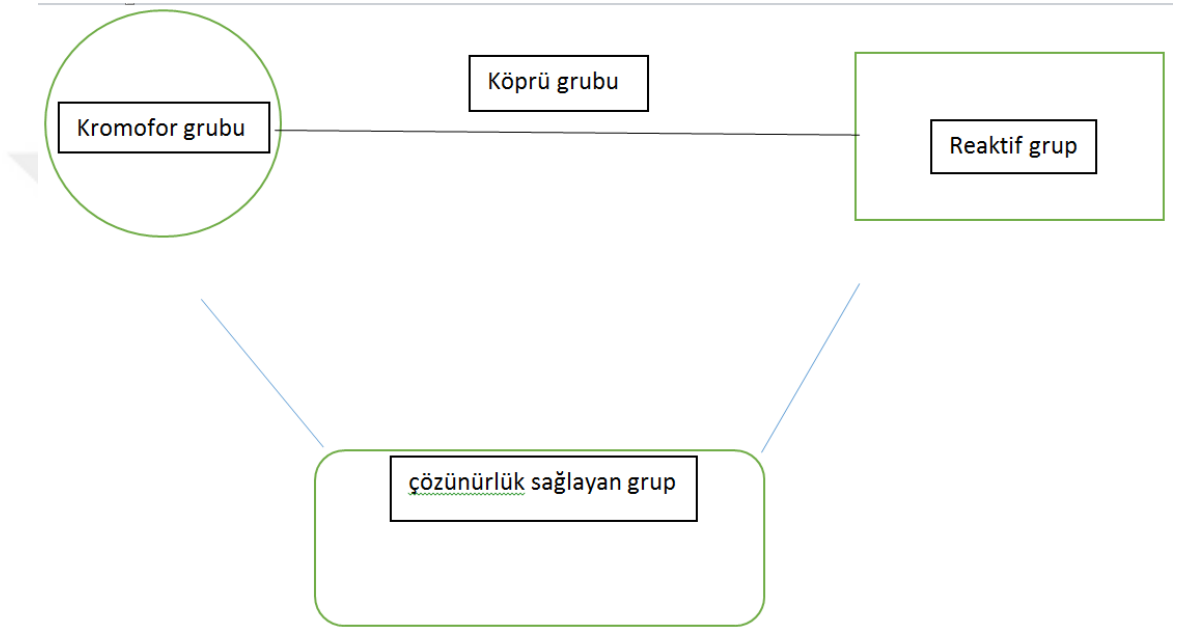
- karbonil
- arilmetin
- aza (18) annulen
- polimetin
- kükürt
- azo
- nitro ve nitrozo

2.2. Reaktif Boyarmaddeler

Tekstil endüstrisinde en yaygın olarak reaktif boya tipleri kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler suda yüksek çözünürlüğe sahiptir, elyaf ve boya arasında Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerle bağ oluşturarak renklendirme prosesini gerçekleştirmektedir (de Castro *et al.* 2004).

2.2.1. Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

Reaktif boyarmaddelerin hepsi üç ana gruptan oluşmaktadır. Bunlar; tepkimeye giren grup, çözünürlük sağlayan grup, kromofor taşıyan renkli grup (Waring and Hallas 2013).

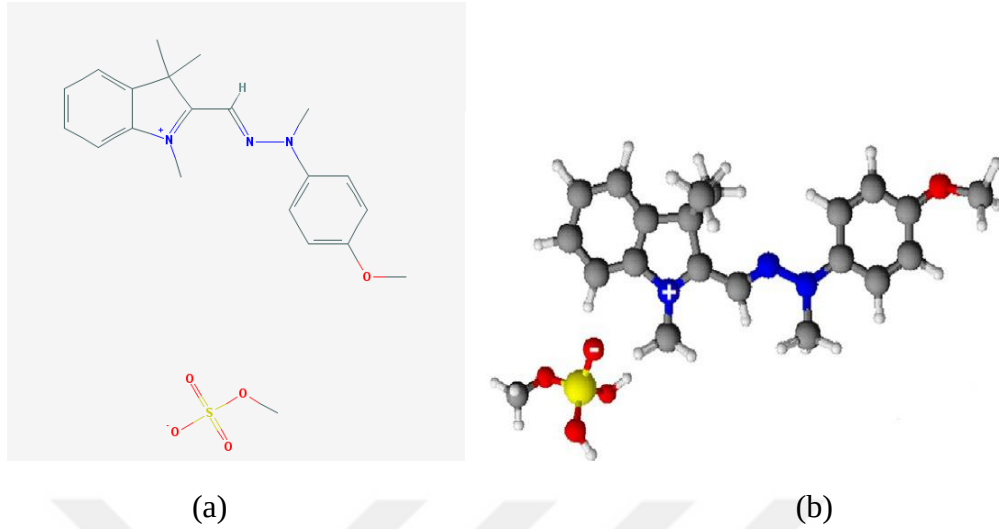


Şekil 2.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapısı

2.2.2. Basic Yellow 28 (BY28)

Auramine O, Basic yellow 2 veya Pyocatanium aureum olarak da bilinen diarilmetin boyarmaddesidir. Su ve etanolde çözünebilmektedir. Bu boyarmadde kimyasal yapı sınıfındandır.

BY28; deri, yün, ipek ve tekstil endüstrisinde yaygın bir şekilde renklendirme proseslerinde kullanılmaktadır. BY28 boyar maddesi çevreye atıldığında yukarıda bahsedilen ciddi problemleri oluşturmaktadır. BY28 uluslararası Kanseri araştırmaları ajansı tarafından, kansere sebep olan madde olarak tanımlanmıştır (Salari *et al.* 2009). Bu nedenle BY28'nin alıcı ortama deşarjı limit değerlerin altında olmalıdır.



Şekil 2.3. BY28 kimyasal yapısı
a. normal iki boyutlu b. üç boyutlu

2.2.3. BY28 Boyarmaddesinin Fiziksel Özellikleri

BOYA ÖZELLİKLERİ	MAXİLON GOLDEN YELLOW GL 200 %
RENK İNDEKSİ	Basic Yellow 28
AZO GRUBU	1
CİNSİ	Katyonik
FORM	Powder 200 %, particular 200 %, liquid 200 %
ÇÖZÜNÜRLÜK	80 g/L (90 °C); 60 g/L (60 °C); 40 g/L (30 °C)
PH STABİLİTESİ	3-10
$\lambda_{\max}$	438
MOLEKÜLER AĞIRLIĞI	433.52 g/mol

(Yener *et al.* 2006).

2.3. Endüstriyel Killer ve Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırması

Killer genellikle belirli şartlar altında, volkanik kayaların çözünmesi veya feldspatların ayrışmasından meydana gelmiştir. Killer; tane boyutu 0.02 mm den küçük taneciklere sahip bir veya birkaç kil mineralinden oluşan hidratlı alüminyum silikatlardır. Ayrıca tabakalı yapıya sahip olduklarından içeriğinde, demir, magnezyum, potasyum, kalsiyum, sodyum, kuartz gibi safsızlıklar da bulunmaktadır (Arikan *et al.* 2016). Kil mineralleri farklı iki temel yapıtaşından oluşur. Bunlardan birincisi oktahedral (düzgün

sekizyüzlü) olup, merkezde alüminyum, demir ve magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksiller bulunmaktadır. İkinci yapıtaşı ise tetrehedral (düzgün dörtyüzlü) kristal şekline sahip olup merkezdeki silisyum atomları bir düzgün altıgen verecek şekilde köşelerden birbirleri ile birleşerek “Silika” adı verilen düzgün dörtyüzlüler tabakası oluştururlar (Grim 1962). Bu tabakalar arasındaki zayıf bağların varlığı su ve diğer iyonların buralara yerleşmesine izin verebilmektedir. Tabakalar arasına giren su molekülleri ve/veya katyon türü her kile ayrı bir ad ve özellik vermektedir. Oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşan kristal yapıdaki kil minerallerinin yüzeyi negative yüklere sahiptir (Moore and Reynolds 1989).

2.3.1. Killerin Aşağıda Verildiği Gibi Farklı Sınıflandırmaları Vardır

Minerolojik Özelliklerine Göre Killer

- Kaolin Grubu
- Smektit (Montmorillonit) Grubu
- Mika Grubu
- Klorit Grubu
- İllit Grubu
- Attapulgit Grubu

Yapılarına Göre Killer

- Amorf Grup
- Kristal Grup

Kimyasal İçeriklerine Göre Sınıflandırma

- Yüksek alüminyum içerikli
- Boksit içerikli
- Silikat içerikli
- Demir içerikli
- Kalsit içerikli
- Karbonat içerikli

Fiziksel Sınıflandırma

- Plastik özelliğine göre
- Tane boyutuna göre
- Refrakter özelliğine göre
- Renk özelliğine göre

Doğada pekçok farklı kil mineralinin bulunmasına rağmen en yaygın bulunan kil grupları; kaolin, illit (mika) ve smektit (montmorollit) kil mineralleridir. Bu kil minerallerinin tabaka yapısı ve minerolojik özellikleri hakkında gerekli bilgiler aşağıda özetlenmiş ve tabaka yapıları Şekil 2.4’de verilmiştir.

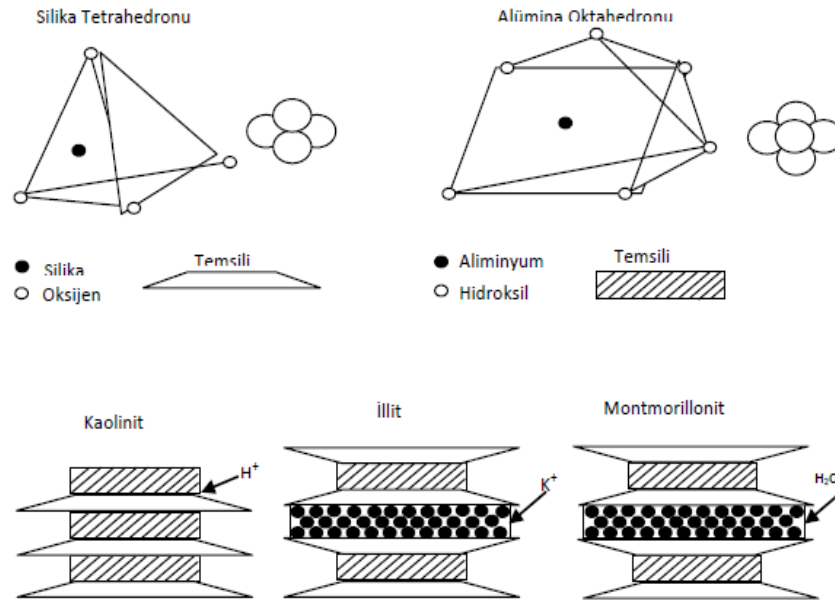
Kaolin kili 1 silika ve 1 gıbsit tabakasından oluşan ve 1: 1 tabaka türüne sahip bir kil mineralidir. Tabakalar arası bağlanma, Van der Waals çekim kuvvetleri ve hidrojen bağlarıyla sağlanır. Kaolin düşük bir ıslanma özelliğine sahiptir ve dolayısıyla da şişme özelliği düşük/olmayan bir mineraldir. Bu nedenle ara tabakada su absorplamaz. Kaolinit diğer kil minerallerine göre daha küçük tabaka boşluğuna sahiptir.

İllit (Mika) grubu kil mineralleri 2:1 tabaka yapısında olup; smektit grubu killerden farklı olarak tabakalar arasında potasyum içerirler. İllit, tetrahedral tabakada bazı Si^{+4} iyonlarının yerini Al^{+3} almış, oktahedral yapıdaki bazı Al^{+3} iyonları ise Mg^{+2} ya da Fe^{+3}

ile yer değiştirmiştir. Bu durum yk dengesine etki eden yer değiştirmelerdir ve denge, tabakalar arasındaki K^+ tarafından sağlanır.

Smektit grubunda yer alan killer teorik olarak; $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4].nH_2O$ şeklinde ifade edilmektedir. Smektit grubu kil mineralleri 2:1 tabaka yapısında olup bir kağ kil minerali iğermektedir bu gurubun endüstriyel bakımdan en önemli kil minerali montmorillonite olup ticari adı bentonitdir. Bentonit'in, su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi ve suda şişmesi, yüksek plastisite ve iyon değiştirme kapasitesine sahip olması gibi nitelikleri ę tabakalı kristal yapısından kaynaklanmaktadır (Akbulut *et al.* 2007).

Zaman içerisinde Tetrahedral yaprakta bulunan Si^{+4} yerine Al^{+3} veya Fe^{+3} , oktahedral yapraktaki Al^{+3} yerine ise Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mg^{+2} veya Li^+ iyonları gelerek pozitif yük noksanlığına neden olmaktadır. Negatif yüklü durumda olan bentonit kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek amacıyla katyon adsorblarlar. Birim tabakalar arasında $n \cdot H_2O$ ve katyonlar mevcuttur. Tabakalar arası bağlanma Van der Waals kuvvetleri ve yk denkliğine katkıda bulunan katyonlarla sağlanır. Bentonitler şişme özelliklerine göre Ca-Bentonit ve Na-Bentonit olarak ikiye ayrılır. Na-bentonit: yüksek şişme kapasitesine sahip olup, Wyoming bentoniti olarak da adlandırılmaktadır. Bu özelliğiyle sondaj şamurunun en önemli malzemesidir. Ca-bentonit: daha az şişme kapasitesine sahiptir.



Şekil 2.4. Değişik kil minerallerinin yapısı (Mitchell and Soga 2005).

2.3.2. Killerin Kimyasal Özellikleri

Kimyasal analizlerde killerin genellikle Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , K_2O ve Na_2O yüzdeleri tespit edilir. Saf killerin bileşenlerinin analizlerle tespit edilen yüzdeleri ile incelenen numuneden elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak kil mineral cinsi tayin edilebilir. Saf kaolinitte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.3$ civarındadır. Bu orandan daha küçük değerler, numunenin gibsit ve benzer alüminyum oksitler, daha büyük değerler ise diğer killeri ve serbest kuartz varlığını ifade eder. Toprak alkali ve oksitlerin %1'den fazlası ise killerde mika, feldspat ve alkali bulunduğunu gösterir. Kimyasal analizler ile numunelerin endüstriyel özellikleri de tespit edilir Al_2O_3 değeri %20–40 arasında değişir. Bu tenor ince seramik killlerinde düşük, refrakter killerde yüksektir. %20'den daha düşük değerler fazla kumlu killerde, %40'tan daha yüksek değerler ise boksitleşmeye başlayan kil ve kaolinlerde görülür. Fe_2O_3 oranı ince seramik killlerinde %1'in, diğer killerde ise %3'ün altında olmalıdır, aksi halde killerin pişme rengi ve ateşe dayanıklılığı bundan zarar görebilir. Bu konuda en mühim husus Fe_2O_3 tenöründen ziyade, bunun homojen bir halde bütün kilin bünyesine dağılmış olmasıdır. Smektit grubuna ait kil minerallerinin tipik bileşimi Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Smektit grubu minerallerin kimyasal bileşimleri

	Montmorillonit	Badellit	Notronit	Saponit	Hektorit
SiO ₂	50-64	58-66	36-45	50-66	50-60
Al ₂ O ₃	17-25	28-30	0.2-5.0	5.0-10.0	0.1-1.0
Fe ₂ O ₃	0.5-6.0	1.0-2.5	28-40	0.3-2.5	< 0.2
CaO	0.2-5.0	0.5-1.5	0.5-3.0	0.5-1.5	0.1-1.5
MgO	0.2-7.0	0.5-3.0	0.8-3.0	20-28	20-26
K ₂ O	0.2-1.5	1.5-2.5	2.5-4.0	0.5-1.0	0.2-0.4
Na ₂ O	0-1.5	0.2-2.0	1.5-8.0	< 0.1	0-3.5
TiO ₂	0-0.5	0.1-1.0	0.01-0.1	< 0.2	< 0.05
H ₂ O +	6.0-9.0				4-6
H ₂ O -	7.0-25.0	4.0-10.0	6.0-15.0	9-12	9-18

Son yıllarda, piyasada bulunan pahalı adsorbentlerin yerine killeri kullanılmaktadır. Çünkü killeri, düşük maliyetli, hazır bulunabilirlik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve iyon değişimi potansiyelleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Murray 2000; Al-Asheh *et al.* 2003; Gürses *et al.* 2006; Özcan *et al.* 2007; Chen *et al.* 2011).

2.4. Atık Suların Arıtılmasında Uygulanan Yöntemler

Atık suların arıtılmasında uygulanan yöntemler üç ana başlıkta toplanmaktadır. Bunlar biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleridir.

Kimyasal arıtmalar: Oksidatif prosesler, fotokimyasal prosesler, ozonlama, flokülasyon-koagülasyon, elektrokoagülasyon vb.

Fiziksel arıtmalar: Adsorbsiyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi vb.

Biyolojik arıtmalar: Bakteriyel arıtım, mantarlarla arıtım, Anaerobik-aerobik arıtım, canlı / ölü mikrobik biyokütle ile adsorpsiyon vb (Robinson *et al.* 2001)

2.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; gaz, sıvı veya çözünmüş katıdan bir yüzeye atomların, iyonların veya moleküllerin tutulmasıdır (Pizzi 2011). Adsorbent, gaz veya sıvı moleküllerinin yüzeyde tutunduğu katı maddedir. Katı yüzeyinde tutunan maddelere ise adsorbat adı verilmektedir (Demirbas *et al.* 2008).

Boyarmadde adsorpsiyon mekanizmasına etki eden en önemli parametreler; boyanın moleküler yapısı ve çözünürlüğü, boya/adsorbent etkileşimi, adsorbent yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresidir (Kumar vd 1998).

2.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon prosesi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılrsa da son zamanlarda iyonik adsorpsiyon sınıfı da üçüncü bir sınıf olarak literatüre girmiştir.

2.5.1.a. Fiziksel Adsorpsiyon

Fizosorbsiyon veya fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın zayıf moleküller arası etkileşimler vasıtasıyla yüzeye tutulduğu bir adsorpsiyon çeşitidir. Fiziksel adsorpsiyon, bir atık sudaki çözünmüş boyaların konsantrasyonunu hızla düşürmek için etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Demirbas *et al.* 2008). Fiziksel adsorpsiyon aşağıdaki özelliklere sahiptir: Düşük sıcaklık, her zaman adsorbantın kritik sıcaklığının altındadır.

- a) Etkileşim tipi: Moleküller arası kuvvetler (van der Waals kuvvetleri).
- b) Düşük entalpi: $\Delta H < 20 \text{ KJ / mol}$.
- c) Adsorpsiyon, çok tabakalı olarak gerçekleşir.

- d) Aktivasyon enerjisi düşüktür.

2.5.1.b. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, bir molekülün fizikсорpsiyon yerine bir kimyasal bağ oluşması yoluyla bir yüzeye tutunmasıdır. Kimyasal adsorpsiyon aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- a) Yüksek sıcaklık.
- b) Etkileşim türü: Güçlü; adsorbat ile yüzey arasındaki kovalent bağ.
- c) Yüksek entalpi: $\Delta H \sim 400 \text{ KJ/mol}$.
- d) Adsorpsiyon sadece tek tabaka halinde gerçekleşir.
- e) Aktivasyon enerjisi yüksektir.

Bu iki adsorpsiyon çeşidinin karşılaştırılması Çizelge 2.8’de verilmiştir.

2.5.1.c. İyonik Adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon yöntemi; adsorbent yüzeyinde elektrostatik çekim kuvvetinden faydalanılarak gerçekleştirilir. Burada adsorbent ve adsorbat zıt yüklü olmaktadır. Küçük çaplı ve fazla elektrik yükü olan iyonlar daha iyi adsorplanır. Katılar ve elektrolitli bir çözelti arasında bazen tersinir değişimler meydana gelir bu tür olaylara iyon değişimi adı verilmektedir. Bu olay sonucu pek etkilemez (Tasmakıran 2010).

Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm Katılar	Bazı Katılar
Adsorbant	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar	Kimyasal olarak reaktif bazı gazlar
Yüzey örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Hız	Hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Desorpsiyon	Yüksek dönüşüm	Dönüşümsüz
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Non-aktif : Düşük Aktifleşmiş:Yüksek
Bağ kuvvetleri	Van der waals	Kimyasal bağlar
Entalpi	Genellikle ekzotermik	Çoğunlukla ekzotermik

2.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

2.5.2.a. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Bir çok tepkimede genellikle sıcaklık arttığında tepkime hızının arttığı ifade edilmektedir.

Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize etmekte ve adsorpsiyon hızı üzerine etkili olmaktadır. Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Endotermik tepkimelerde ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon oranı artmaktadır bu şekildeki endotermik tepkimeler literatürlerde mevcuttur. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir (Yılmaz 2007).

2.5.2.b. Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleştiği için spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Bu nedenle yüzey alanı ne kadar büyük olursa adsorpsiyon daha iyi gerçekleşmektedir (Saiful Azhar *et al.* 2005). Adsorbentin parçacık boyutunun küçük olması, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olmasını sağlamaktadır (Tasmakıran 2010).

2.5.2.c. Adsorpsiyon pH Değeri

Çözeltinin pH değeri adsorpsiyon işleminde en önemli kontrol parametresidir. Çünkü ortamın pH'ı hem adsorbentin yapısını hem de adsorbatın iyonlaşmasını etkiler. Örneğin, yüksek pH ortamında adsorbent yüzeyi daha negatif hale gelir ve bu yüzeyde pozitif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları, adsorpsiyon ortamına katıldığı zaman adsorbat iyonları ile birlikte yüzey bağlanma olayına katılmaktadır. Bazı maddeler düşük pH'da daha çok iyonlaşırken, bazıları da yüksek pH'da iyonlaşarak daha fazla adsorpsiyona neden olurlar (Berkan 2010).

2.5.2.d. Adsorbat Özellikleri

Hidrofobik (suda az çözünen) yapıdaki adsorbanlarda genellikle çözünen maddenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon işlemi arasında ters orantı vardır. Adsorpsiyon kapasitesi düşerken, çözünürlük artar ve çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilen) yapılara sahip olduğu için az adsorplanmaktadır.

2.5.2.e. Polarite

Adsorpsiyon işleminde polaritenin etkisi genel olarak daha polar bir çözünenin iyi seçilmesine bağlıdır (Tasmakıran 2010).

2.5.2.f. Adsorpsiyon Karıştırma Hızı

Tanecik çevresinde oluşan film difüzyonu veya por difüzyonu, adsorpsiyon karıştırma hızı ile kontrol edilmektedir. Tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığından dolayı, düşük karıştırma hızlarında adsorpsiyon hızını düşürmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon işlemi optimum hızla yapılarak gerçekleştirilmektedir (Birkan 2010).

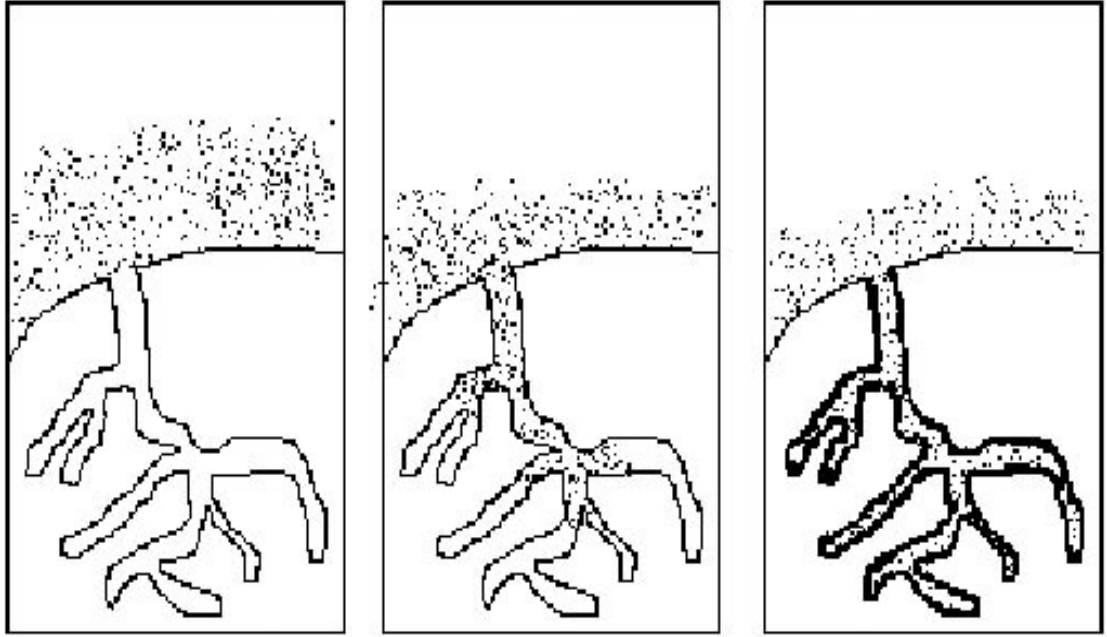
2.5.2.g. Adsorbentın Gözenek Boyutu

Mikro porların adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Böylece küçük moleküller kolay adsorbe edilir. Ayrıca adsorbentte makro porların geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur. Geniş boyutlu maddelerin gözenek boyutunun adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

Gözenek büyüklüğü; 0.8-2 nm arasında olanlar mikro por, 2-50 nm arasında olanlar mezo por ve 50 nm üzerinde olanlar makro por boyutlu adsorbentler olarak adlandırılır.

2.5.3. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon üç aşamada gerçekleşmektedir. Birinci adım, adsorbat, akışın ana gövdesinden adsorban parçacığının dış yüzeyine yayılmaktadır. İkinci adım, adsorbat dış yüzeyden her adsorban parçacığı içindeki uygun gözeneğe göç etmektedir. Adsorpsiyon hacmi mevcut yüzey alanının büyük bir kısmının bulunduğu bu gözeneklerde oluşur. Son adım, kirletici molekül gözeneğindeki yüzeye yapışmaktadır.



Adım 1: Adsorban Yüzeye
Difüzyon

Adım 2: Adım gözenekleri
içine geçirme

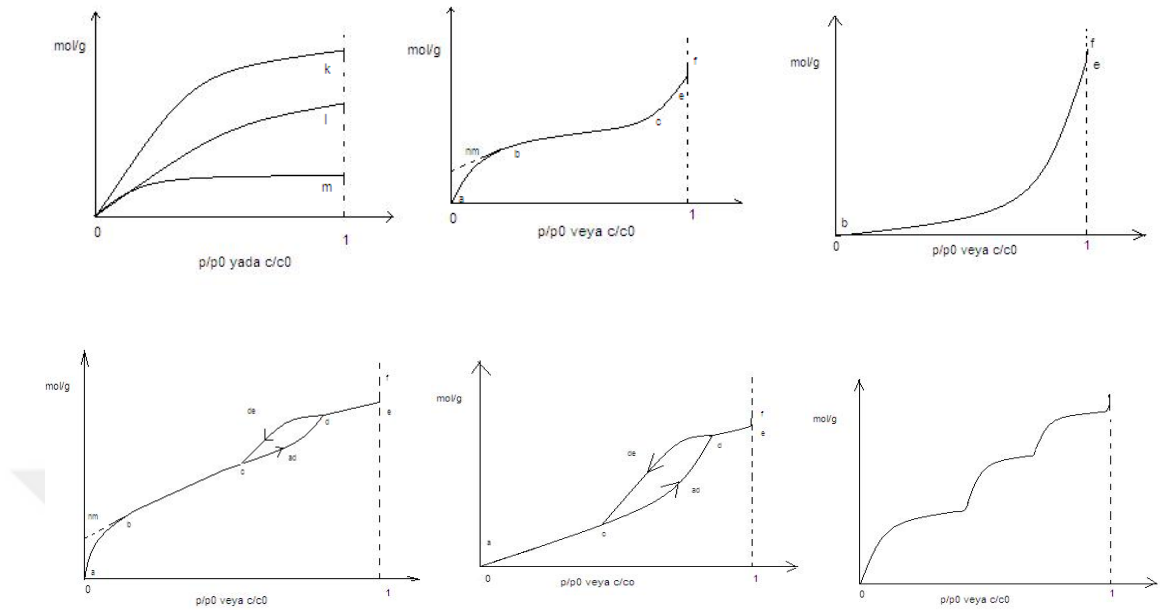
Adım 3: Adsorbatın
Katman Oluşumu

Şekil 2.5. Adsorpsiyon mekanizması

2.5.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbent tarafından sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağlantıya adsorpsiyon izotermi denir. Genellikle adsorpsiyon izotermi; adsorbentin kapasitesi ve enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi birkaç önemli bilgilerin elde edilmesini sağlamaktadır (Kertmen 2006). Bir adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarı; adsorplananın derişimine ve sıcaklığına bağlı olmaktadır.

Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok yakın olmaktadır. Şekilde P/P_0 bağıl denge basıncı ve C/C_0 ise bağıl denge derişimi ifade edmektedir. P_0 doygun buhar basıncını ve C_0 doygun çözeltinin derişimini açıklamaktadır. Aşağıdaki şekilde dikey noktası adsorpsiyon işleminin tamamlanmasını ifade etmektedir.



Şekil 2.6. Adsorpsiyon 6 izotermalarının karakteristik eğrisi.

Matematiksel olarak adsorpsiyon izotermeleri birçok model ile tanımlanmaktadır. Sulu çözeltilerde adsorpsiyon için bu modeller arasında en önemli modeller Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modelleridir (Teker *et al.* 1997).

2.5.4.a. Langmuir İzotermi

Adsorplanan yüzeyin enerji yönünden benzer olduğu kabul edilerek, adsorpsiyonu tek tabakalı homojen olarak açıklamaktadır. Detaylı olarak bu kabuller aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

1. Adsorbent yüzeyi homojen ve tek tabaka olarak kabul edilmiştir.
2. Adsorpsiyon lokalizedir (adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket edememektedirler).
3. Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanma esnasında bağımsız olmaktadır.

Bu izoterm adsorpsiyon, adsorban başlangıç konsantrasyonuyla lineer olarak artmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon hızı, adsorban konsantrasyonu ve yüzeydeki boş adsorpsiyon alanlarıyla doğru orantılı olmaktadır. Langmuir izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e = X/M = a \cdot b \cdot C / (1 + bC) \quad (2.1)$$

Burada;

$q_e = X/M$ = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (g/g)

a = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit

b = Enerji ile ilgili sabit

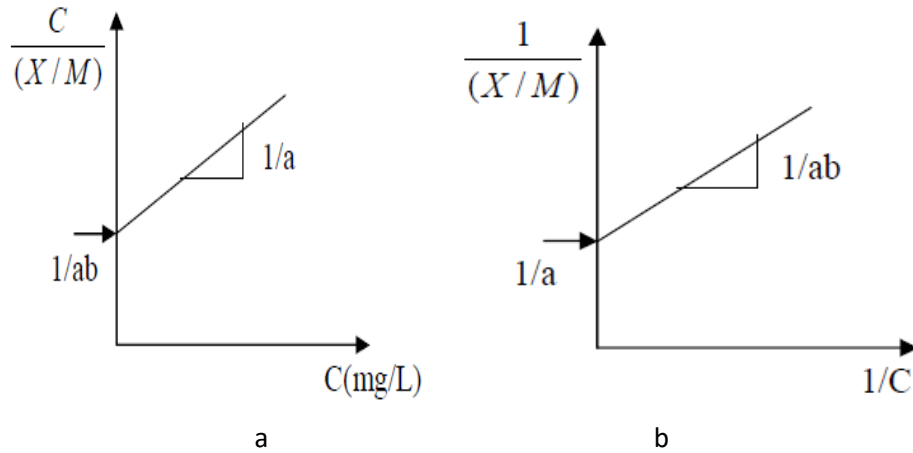
C = Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer ifadesi:

$$C/q_e = C/(X/M) = 1/a \cdot b + C/a \quad (2.2)$$

veya;

$$1/q_e = 1/(X/M) = 1/a + (1/a \cdot b) (1/C) \quad (2.3)$$



Şekil 2.7. Langmuir adsorpsiyon izotermi

2.5.4.b. Freundlich İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, heterojen bir şekilde yüzeyde meydana gelerek fiziksel ve tersinir olabilmektedir. Bu izotermde heterojen olarak yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısı ve ilgisinin eşit dağılmadığında, çok tabakalı adsorpsiyonlarda uygulanmaktadır.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e = X/M = K_F \cdot C^{1/n} \quad (2.4)$$

Burada;

$q_e = X/M$ = Birim adsorblanan madde ağırlığı başına adsorblanmış madde miktarı(g/g)

M = Adsorblanan maddenin ağırlığı (g)

X = Adsorblanan madde miktarı (g)

K_F = Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit

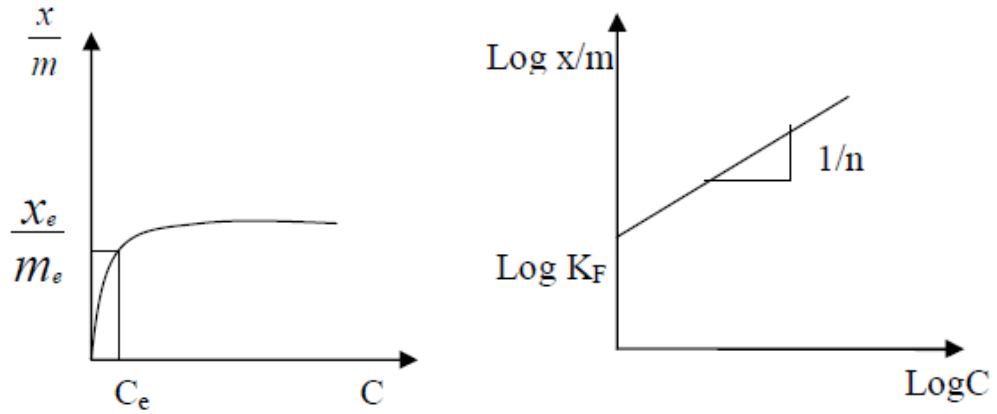
n = Enerji ile ilgili sabit ($n > 1$)

C = Adsorblanan maddenin çözeltideki kalıntı derişimi, (mg/L)

Eşitlik 2.4 lineerleştirilirse:

$$\log (x / m) = \text{Log } K_F + 1 / n \log C \text{ olur} \quad (2.5)$$

Log C ye karşı log (X/M) grafik edilerek (K_F) ve n değerleri hesaplanmaktadır.



Şekil 2.8. Freundlich Adsorpsiyon izoterminin grafiksel İfadeleri (Şengül and Küçükgül 1990)

2.5.4.c. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Adsorbentin karakterizasyonunda en önemli faktörlerden birisi adsorbentin yüzey alanıdır. Brunauer-Emmett-Teller İlk defa çok tabakalı adsorpsiyonlar için bir izoterm denklemini açıklaması yaptılar. BET izotermi kullanarak gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını hesaplamak mümkündür (Berkan 2010). BET izoterminin detaylı olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

1. Adsorbent yüzeyinde monomoleküler bir tabaka kaplamadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşmaktadır.
2. Adsorpsiyon dengeye geldiğinde her bir tabaka için bir denge hali meydana gelmektedir.
3. İlk tabakanın adsorpsiyon ısısı sabit olmaktadır. İkinci ve diğer tabakaların adsorpsiyon ısısı, adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilmektedir.

BET adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = X / M = B C Q_0 / (C_S - C)[1 + (B - 1) (C/C_S)] \quad (2.6)$$

Burada;

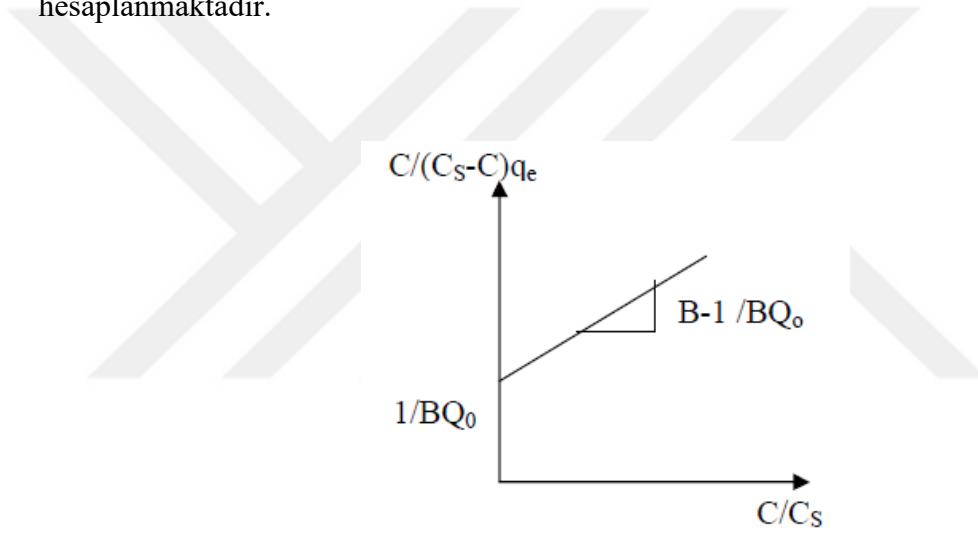
B, Q_0 = Sabitler

B = Yüzey ile enerji alış verişi ile ilgili bir sabit

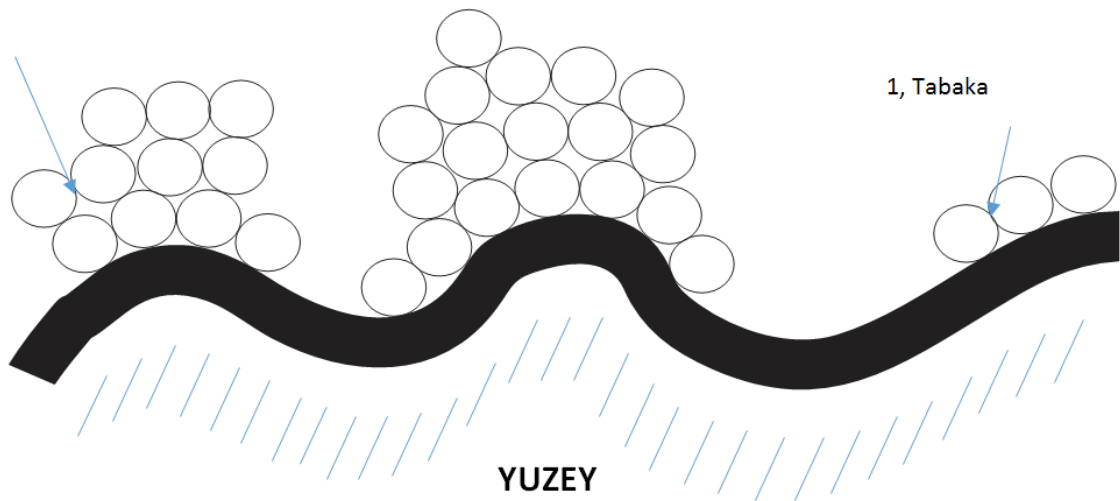
Yukarıdaki bağıntı lineerize edilirse

$$C / (C_s - C) q_e = 1 / BQ_0 + [(B - 1) / BQ_0] (C/C_s) \quad (2.7)$$

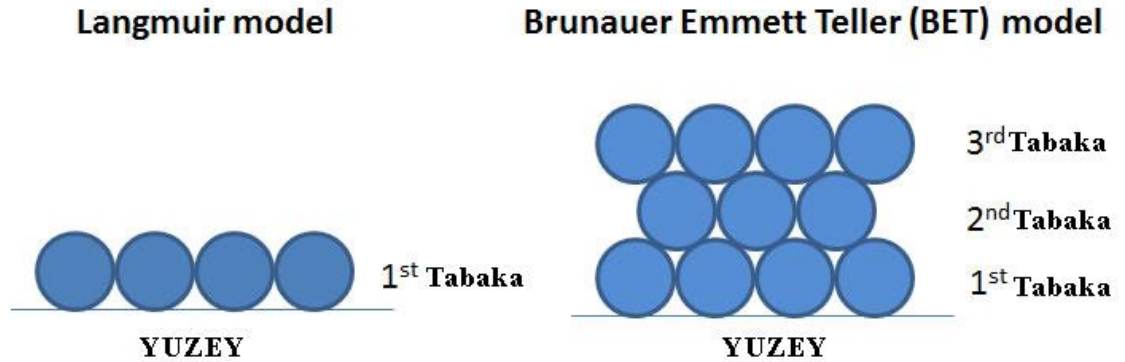
elde edilir. C/C_s ye karşı $1 / (C_s - C) q_e$ grafik edilirse, B ve Q_0 sabitleri hesaplanmaktadır.



Şekil 2.9. BET Adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi (Şengül and Küçükgül 1990)



Şekil 2.10. BET Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 2.11. BET ve Langmuir modelinin şekil olarak karşılaştırılması

2.5.4.d. Temkin İzotermi

Temkin izoterminde, adsorbe olan maddelerin arasındaki etkileşimler incelenmektedir. Tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi çözelti içinde göz önüne alınmaktadır.

Temkin izotermi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (2.8)$$

Burada;

- i. b değeri adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir ($J.mol^{-1}$) ve $B=RT/bT$ olarak tanımlanır.
- ii. bT Temkin izoterm sabitidir.
- iii. K_T denge bağlanma sabitidir (L/g).
- iv. T mutlak sıcaklıktır (K).
- v. R ideal gaz sabitidir ($J/mol K$).
- vi. B ve K_T değerleri sırasıyla q_e ye karşı $\ln(C_e)$ nin çizilen lineer grafiğin eğim ve kesim noktasından hesaplanmaktadır.

2.5.4.e. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi heterojen bir yüzeyde Gauss enerji dağılımını kullanarak adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmektedir (Dada *et al.* 2012).

Dubinin-Radushkevich izotermi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = q_s e^{B\varepsilon^2} \quad (2.9)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - B\varepsilon^2 \quad (2.10)$$

Burada;

1. q_s teorik izoterm doyum kapasitesi (mg/g)
2. B izoterm sabiti (mol^2/kJ^2)
3. ε Polonyi izoterm sabiti

Adsorbent molekül başına E eşitliği:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (2.11)$$

Burada;

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.12)$$

$\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiğini çizildiğinde elde edilen bu dorudan kayması ve eğimi q_s ve B sabitlerini vermektedir.

2.5.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işlemindeki karakterizesiyonun incelenmesidir. Boyar maddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasındaki mekanizmasını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modelleri tanımlanmaktadır. Bazı kinetik modelleri aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır:

1. Yalancı birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)
2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model (pseudo-second order kinetik model)
3. Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)
4. Elovich kinetic model

2.5.5.a. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-first order kinetik model)

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli Lagergren tarafından bulunmuştur. Lagergren 1898'de adsorbent olarak kömür ve oksalit asit, malonik asidin sıvı-katı adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için yalancı birinci mertebe hız denklemini izah etmiştir (Lagergren 1898).

Yalancı birinci derece denklemi;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.13)$$

Burada;

q_e ; denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t ; herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 ; hız sabiti (dk^{-1})

t ise temas süresidir.

Hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafik edilerek, eğiminden teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanmaktadır.

2.5.5.b. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-second order kinetik model)

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli Y.S. Ho tarafından bulunmuştur. Ho ve McKay 1995'de çift değerli metal iyonlarının turba kömürü üzerindeki kinetik prosesini inceleyerek yalancı ikinci derecen kinetik modelini elde etmişlerdir (Ho and McKay 1999).

Yalancı ikinci derece denklemi;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.14)$$

Burada;

k_2 hız sabiti (g/mg. dk)

Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı grafik edilerek, kesim noktasından ve eğiminden hesaplanmaktadır.

2.5.5.c. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model (Intra-particle diffusion model)

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından bulunmuştur.

Partikül içi difüzyon denklemi;

$$q_t = K_i \sqrt{t} + C \quad (2.15)$$

Burada;

k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak²)

C adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.

Hız sabiti K_i , q_t 'nin $\sqrt{t}$ karşı grafiğinin kesim noktasından C değeri hesaplanmaktadır.

2.5.5.d. Elovich Kinetik Model

Elovich denklemi ;

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (2.16)$$

Eğer q_t 'ye karşı $\ln t$ liner grafik çizilirse, α ve β sabitleri grafiğin eğimi ve kesişim noktasından hesaplanmaktadır (Kocatürk 2008).

2.5.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işleminin kendiliğinden oluşup oluşamayacağı, Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0) ile belirlenmektedir. Eğer bu değer negatif ise olayın kendiliğinden gerçekleştiği söylenir (Kabak 2008).

Belli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminde Gibbs serbest enerjisi, Eşitlik 2.17 ve 2.18'den faydalanarak bulunur.

$$K_c = q_e / C_e \quad (2.17)$$

K_c : Görünür denge sabiti

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.18)$$

Ayrıca 2.19 eşitliğinden entalpi ve entropi değişimleri bulunur. Adsorpsiyon prosesinde entalpi değişimi pozitif ise reaksiyon endotermik, negatif ise reaksiyon ekzotermiktir (Aksu 2002; Dakiky *et al.* 2002; Nollet *et al.* 2003).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2.19)$$

Burada;

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

2.6. Literatür Araştırması

Atıksulardan boyar maddelerin gideriminde kullanılan bu yöntemler içerisinde adsorpsiyon, etkili ve ekonomik olması nedeniyle son yıllarda önerilen ve çok çalışılan yöntemlerden biridir. Adsorpsiyonla atıksulardan rengin giderilmesi amacıyla çok çeşitli adsorbentler kullanılmaktadır ve her birinin adsorpsiyon kapasitesi birbirinden farklı olduğundan sürekli bir şekilde etkili ve ekonomik adsorbentler aranmaktadır (Erdem *et al.* 2004; Forgacs *et al.* 2004).

Genellikle düşük moleküler ağırlıklı asit ve reaktif boyaların adsorpsiyonunun düşük, yüksek moleküler ağırlıklı bazik ve direkt boyaların adsorpsiyonunun yüksek, hidrofobik özellikli reaktif boyaların ise adsorpsiyonunun orta/yüksek derecede olduğu belirlenmiştir (Reife and Freeman 1996) . Amino asit içeren kitin gibi adsorbentler, asit

boyar maddelerinde oldukça büyük bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Bunlara örnek olarak, ağaç kabuğu, pirinç kabukları (Rahman *et al.* 2005), şeftali çekirdekleri (Attia *et al.* 2008), talaş (Malik 2003), çam talaşı (Özacar ve Gençil 2005) (Özacar and Şengil 2005), sepiyolit (Dogan vd 2007) (Doğan *et al.* 2007), kum (Bhat and Watzl 2007; De Lisi *et al.* 2007), kömür, bentonit, kil ve pamuk atıkları verilebilir. Aynı zamanda yapılan çalışmalarda doğal kil, küspe, fındikkabuğu, yer fıstığı kabuğu, alkali çamur, kalsiyum metasilikat, aktif alümina, boksit, dolomit, silika, şekerpancarı tozu ve mısır koçanının atıksulardan tekstil boyalarının gideriminde oldukça etkili olduğu gösterilmiştir.

Organik sorbentler içerisinde kuru biyogaz atık çamuru ve portakal kabuğu CI Basic Violet 10 ve bazı reaktif boyaların atıksudan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Asidik pH'nın boyaaadsorpsiyonunu artırdığı, bazik pH'sında desorpsiyonu teşvik ettiği bulunmuştur. Bu sonuç, adsorbentler tarafından tutulan bu boyaların atıksudan gideriminde etkin olan mekanizmanın, çoğunlukla iyon değişimi olduğunu ortaya koymaktadır. Ölü makrofungusların (mantarlar) yüksek pH'larda iyi bir sorbent olduğu bulunmuştur (Mittal and Gupta 1996). Su sümbülü kökleri gibi bazı bitki materyalleri de asit ve reaktif boyaların gideriminde kullanılmıştır (Forgacs *et al.* 2004). Bu boyarmaddelerden Basic Yellow 28 (BY28) üzerine de farklı adsorbentlerle çalışmalar yapılmıştır.

(Yener *et al.* 2006) basic Yellow 28'in sulu çözeltilerden klinoptilolit ve amberlit ile adsorpsiyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmada elde edilen verilerden adsorpsiyon izotermi ve kinetik modellerini incelemişlerdir. Kinetik için en uygun model yalancı 1. dereceden ve izoterm için en uygun model ise Langmuir ve Freundlich modelleri olduğunu tesbit etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri, 20, 30 ve 40°C'de klinoptilolit için sırasıyla 59.6, 52.9 ve 56.7 mg /g olarak bulunmuştur. Amberlit üzerindeki (BY28) adsorpsiyonu için sıcaklık artışı ile adsorpsiyon hızı sabitlerinin arttığı görülmüştür.

(Konicki *et al.* 2015) bu çalışmada, sulu çözeltilerden anyonik boya Direct Red 23 (DR23), noniyonik boya Direct Green 97 (DG97) ve katyonik boya Basic Yellow 28 (BY28)'in mezo-gözenekli karbon nanosferlerin (HMCN) adsorpsiyonunun etkisi araştırılmıştır. Ayrıca adsorbentin, XRD, HRTEM, TGA, Raman spektroskopisi, FTIR, BET ve zeta potansiyeli ölçümleriyle karakterizasyonu da incelenmiştir. DR 23, DG 97 ve BY 28 adsorpsiyonlarında HMCN üzerine boya başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'ın etkisi araştırılmıştır. İzoterm için en uygun modelin Langmuir modeli olduğu ve DR 23, DG 97 ve BY 28 için maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 769.2 mg g^{-1} , 312.5 mg g^{-1} ve 909.1 mg g^{-1} olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği için en uygun modelin, yalancı ikinci mertebe modelinin olduğu bulunmuştur. Termodinamik parametrelere göre ise DR 23, DG97 ve BY 28'in adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği ve endotermik bir proses olduğu belirlenmiştir.

(Olgun and Atar 2009) bu çalışmada, bor işleme tesisinde üretilen bor atığıyla (BW), Basic Yellow 28 (BY28) ve Basic Red 46 (BR 46)'nin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. BY 28 ve BR 46'nın BW üzerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe model ile yürüdüğü gösterilmiştir. BW'nin bazik boyalar için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini ve BY 28 ve BR 46'nın maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 75.00 ve 74.73 mg g^{-1} olduğunu bulmuşlardır. Aktivasyon enerjilerinin BY 28 için 15.23 kJ/mol ve BR 48 için 18.15 kJ/mol oldukları dolayısıyla adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermişlerdir.

(El Boujaad *et al.* 2014) çalışmasında, sulu çözeltiden Direct Yellow 28 (DY28)'in giderilmesi için apatitik trikalsiyum fosfatın adsorpsiyonu araştırılmıştır. Çeşitli koşullar altında adsorbentin adsorpsiyon davranışını anlamak için pH, adsorbent dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Langmuir ve Freundlich modellerini kullanarak maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasite dengesi 67.02 mg g^{-1} bulunmuştur. Termodinamik parametreler, gibbs serbest enerji ΔG^0 , entalpi ΔH^0 ve entropi ΔS^0 değerleri hesaplanmıştır. Apatitik trikalsiyum fosfat için test edilen kinetik modeller arasında, yalancı ikinci mertebe modeli, kinetik verilerine çok iyi uymuştur. Orto fosfat

iyonlarının ortam içine girmesi adsorpsiyonun azalmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, sulu çözeltiden DY28'in çıkarılması için apatitik trikalsiyum fosfatın etkinliği ve fizibilitesi gösterilmiştir.

(Hassani *et al.* 2015) Merkezi kompozit tasarımı kullanılarak, iki katyonik boya, Basic Green 4 (BG 4) ve Basic Yellow 28'in (BY 28) karışımında renk gideriminin optimizasyonunu incelemişlerdir. Kimyasal modifiye nanokil, SEM, EDX, FTIR, XRD ve BET teknikleriyle karakterize edilmiştir. Nanokilin ortalama kristal boyutu yaklaşık 16.5 nm hesaplanmıştır. Modelin doğruluğu ve regresyon katsayıları varyans analizi (ANOVA) kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, izoterm modeller tarafından elde edilen tahmin değerleri ile deney değerleri arasında iyi bir uyum olduğunu ortaya koymuştur. Merkezi kompozit tasarımı tarafından adsorpsiyon prosesi ile maksimum boya giderme oranına ulaşılması için optimum koşulları önerilmiştir. Optimum koşullar altında BG4 ve BY28'in uzaklaştırma verimi %82.35, ve %98.78 bulunmuştur.

(Aguilar *et al.* 2016) Tekstil atıksularından boyaların uzaklaştırılması adsorpsiyon prosesleri ile araştırılmış ve başarıyla uygulanmıştır. Aktif karbon, mükemmel özelliklerinden dolayı en çok kullanılan adsorbentlerden biridir. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için farklı yöntemler önerilmiştir, literatürde asidik maddeler kullanarak kimyasal modifikasyonu en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu çalışmada, Basic Yellow 28'in adsorpsiyonunda nitrik ve fosforik asit modifiye edilmiştir ve aktif karbon örneklerinin performansı değerlendirilmiştir. Bu adsorbentlerin fiziksel ve kimyasal yapısını, elektron mikroskopu, X-ışını spektrometresi ve infrared spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Adsorpsiyon testleri üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon kinetiği ve izotermi değerlendirilmiştir. Elde edilen deneysel verileri ve sonuçları, literatürde bildirilen modellerle karşılaştırarak, her iki durumda da yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ve Freundlich izotermi en yakın uyumu sağlamıştır. Bu sonuçlar, kimyasal olarak modifiye edilmiş aktif karbonun, tekstil atıklarından bazik boyaların uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini ve atığın tekrar kullanımını göstermiştir.

(Duc *et al.* 2013) Bu çalışmada, Ha Bac'tan (GAC-HB) elde edilen kömür bazlı granül aktif karbon, basic yellow 28'in (BY28) sulu çözeltiden uzaklaştırılması kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi Langmuir ve Freundlich izotermi ile de belirlenmiştir. Boya çıkarma üzerine Ha Bac'tan başlangıçtaki boya konsantrasyonu, temas süresi, pH ve granüler aktive karbon dozu gibi bazı önemli işletim parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak, Ha Bac'tan granüler aktive edilmiş karbonun, basic yellow 28'i çıkarmak için iyi bir adsorbent olduğunu ortaya koymuştur.

(Mohammadi *et al.* 2013) bu araştırma laboratuvar ölçeğinde ve kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon, pH 5.0, adsorbent miktarı 0.7 g/l ve temas süresi 20 dakika olarak sağlanmıştır. Denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artmasıyla birlikte artmıştır. Langmuir izoterm modeli ($R^2=0.99$) deney verileri için en iyi uyumu sağlamıştır. Adsorpsiyon kinetiği incelendi ve yalancı ikinci mertebe modeliyle ($R^2=0.96$) en iyi uyum elde edilmiştir.

(Ouahabi *et al.* 2015) katyonik boyalar için kalsine midye kabuğunu adsorpsiyon prosesinde kullanmışlardır. Yellow Basic28'in adsorpsiyonu; başlangıç konsantrasyonu (10-50mg/L), pH (3-10) ve sıcaklık (288 - 318°C) gibi parametreler kullanılarak araştırılmıştır. yalancı ikinci mertebe modelinin kinetik adsorpsiyon modeli deneysel veriler ile karşılaştırıldığında en iyi uyumu sağlamıştır. Deneysel verilerden Freundlich izoterm modelinin en uygun model olduğu ($R^2=0.966$) bulunmuştur. ΔH° değerinin 30.321 kJ/mol olup adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve ΔG° değerinin -5.392 kJ/mol olup olayın kendiliğinden gerçekleştiğini göstermişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada adsorbent olarak daha önceden Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü'nün 107Y295 proje numaralı “Kil Tanelerin (Nanokil) Kristal Yapılarının Poliorganiklerle Desteklenerek Killerin Hidrolik İletkenlik ve Mukavemet Özelliklerinin İyileştirilmesi” TÜBİTAK projesinde kullanılan ve Erzurum-Oltu yöresinden temin edilen doğal kırmızı kili kullanılmıştır. Etüvde nemi alınarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Yaptığımız çalışmada adsorbat olarak saf Basic Yellow 28 (BY28) kullanılmıştır. Boya bir tekstil fabrikasından temin edilmiştir. Çözeltilerin pH'ının ayarlamalarında HCl ve NaOH kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

3.2.1. Çalkalayıcı ve Isıtıcı

Bu çalışmada çözeltinin çalkalanması ve ısıtma işlemi Edmund Bühler GmbH KS-15 cihazı yardımıyla yapılmıştır. Bu cihaz 30-420 rpm aralığında çalışmaktadır.



Şekil 3.1. Edmund Bühler GmbH KS-15 çalkalayıcı ve ısıtıcı cihazı

3.2.2. Santrifüj Cihazı

Santrifüj işlemi Nüve NF 1215 cihazını kullanarak yapıldı. Bu cihaz 2000-5000 rpm aralığında çalışmaktadır. Deney sonunda süspansiyon çözelti 4000 rpm’de santrifüjlenerek birbirinden ayrılmıştır.



Şekil 3.2. Nüve NF 1215 santrifüj cihazı

3.2.3. pH Metre

pH ölçümü Thermo Orion 3 Star cihazını kullanarak yapılmıştır.



Şekil 3.3. Thermo Orion 3 Star pH metre cihazı

3.2.4. UV-Spektrofotometre

Bu çalışmada çözeltilerin konsantrasyonunun absorbans değerini hesaplamak için Mapada (v-1100) Spectrophotometre cihazı kullanılmıştır. Ayrıca boyarmadde için maksimum dalga boyu spectrum taraması da aynı cihaz kullanarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.4. Mapada (v-1100) Spectrophotometre cihazı

3.2.5. Hassas Terazı

Adsorbent miktarını hassas bir şekilde tartılması için çözelti hazırlanması esnasında Denver instrument cihazını kullanarak yapılmıştır. Bu cihaz maximum olarak 200 gr ölçmekte olup 0.0001 g hassasiyete sahiptir.



Şekil 3.5. Denver instrument hassas terazi cihazı

3.2.6. Etüv

Deneyde kullanılan erlen, mezur, santrifüj tüpü vb. aletlerini saf suyla yıkadıktan sonra nem uzaklaştırma ve kurutma işlemi Memmert etüv cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.6. Memmert etüv cihazı

3.2.7. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri; 250 ml’lik ağzı kapaklı şilifli erlenlere belli konsantrasyonlarda alınan 100 ml’lik çözeltilere, belli miktarlarda adsorbent ilave edilerek arzu edilen sıcaklıklarda çalkalayıcıda 225 rpm de denge süresine kadar kesikli proses ile gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda süspansiyonda katı ve sıvı santrifüjleme ile birbirinden ayrılmıştır ve süzüntüden alınan belli hacimdeki çözeltide UV-Spectrofotometre cihazı yardımıyla 438 nm dalgaboyunda boya konsantrasyonlarının absorbansları ölçülmüştür. UV-Spectrofotometredesin aynı boyar maddenin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış standart çözeltileri yardımıyla absorbans-konsantrasyon kalibrasyon grafiği elde edilmiş olup bu grafikten faydalanarak absorbanstan konsantrasyona geçilmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinde, temas süresi, pH, adsorbent miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bu parametreler için seçilen değerler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

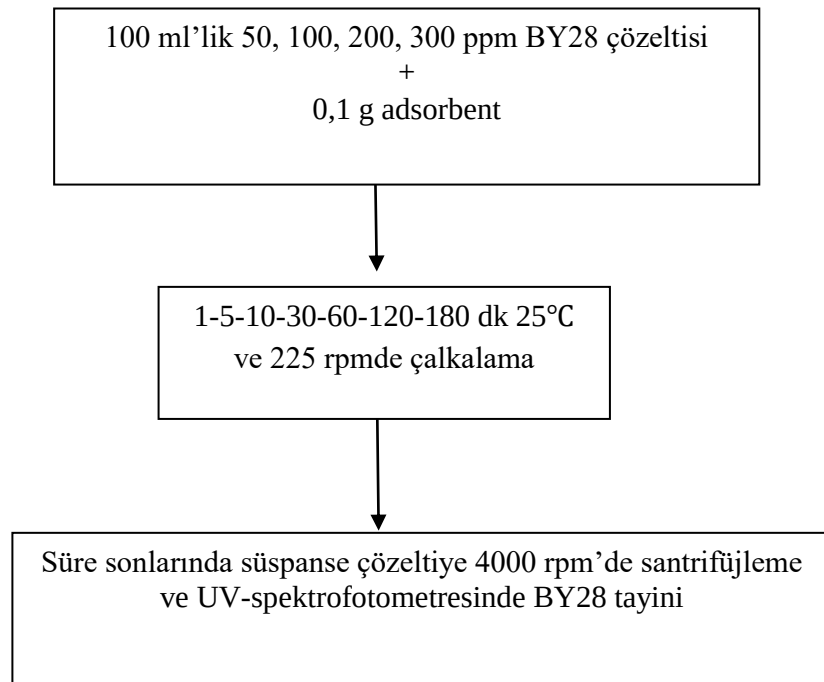
Çizelge 3.1. BY28 adsorpsiyon deney parametreleri

Parametre	Değeri
Başlangıç konsantrasyon (mg/L)	50-100-200*-300
Sıcaklık (°C)	25*-30-35-40
pH	3-4*-7-9-10
Adsorbent miktarı (gr)	0.05-0.1-0.15-0.2*-0.25-0.3-0.4-0.5-1
Temas süresi	1-5-10-30-60*-120-180

*Sabit seçilen parametreler

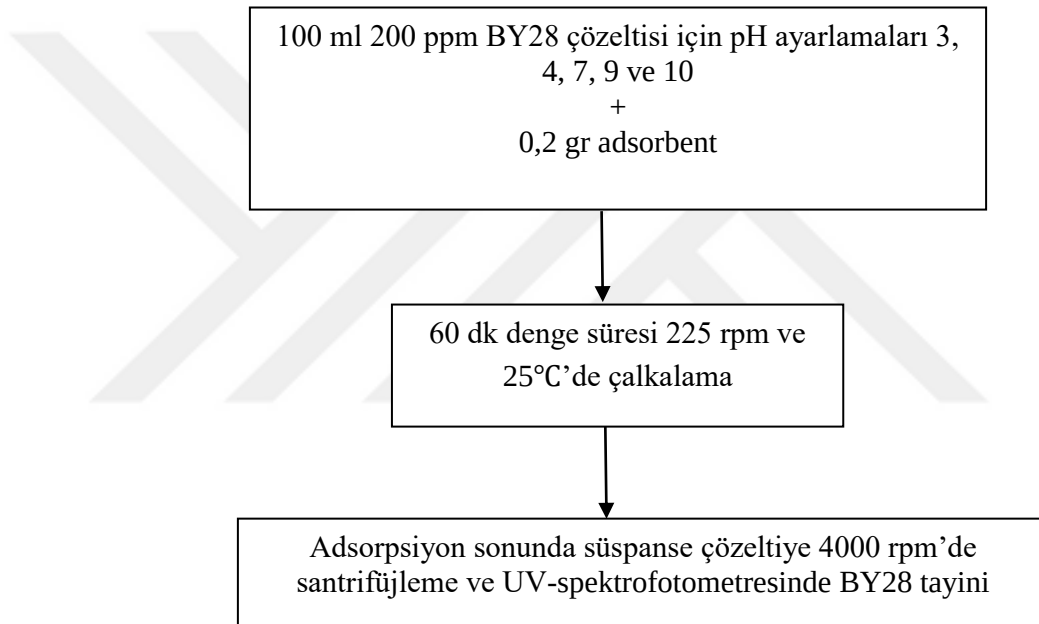
3.2.7.a. Denge Süresinin Belirlenmesi İçin Prosedür

BY 28'in farklı başlangıç konsantrasyonları üzerine 0,1 g adsorbent kullanılarak 1-180 dk zaman aralığında adsorpsiyon işlemi, ortam sıcaklığı ve serbest pH sabit tutularak kesikli sistemle yapılmıştır. Deney prosedürü Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

**Şekil 3.7.** Denge süresinin belirlenme prosedürü

3.2.7.b. Çözelti pH'ının Etkisi İçin Prosedür

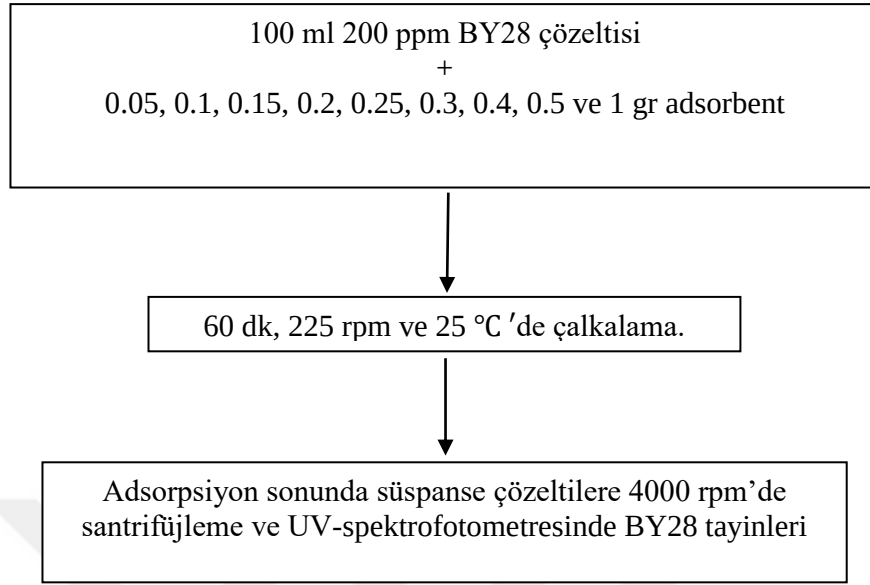
Öncelikle çözeltinin 200 ppm deki serbest pH'ı 4.59 olarak ölçüldü. Adsorpsiyonda çözelti pH'ının etkisini incelemek için; 0.1M NaOH ve 0.1M HCl çözeltileri ile 3, 4, 7, 9 ve 10 aralığında 5 farklı pH değerine ayarlandı. Adsorbent miktarı 0.1 gr alınarak, sıcaklık 25°C ve karıştırma hızı 225 rpm olarak sabit tutuldu. Yapılan işlem için deney prosedürü Şekil 3.8'da gösterilmiştir.



Şekil 3.8. pH değerinin etkisi için deney prosedürü

3.2.7.c. Adsorbent Miktarının Etkisi İçin Prosedür

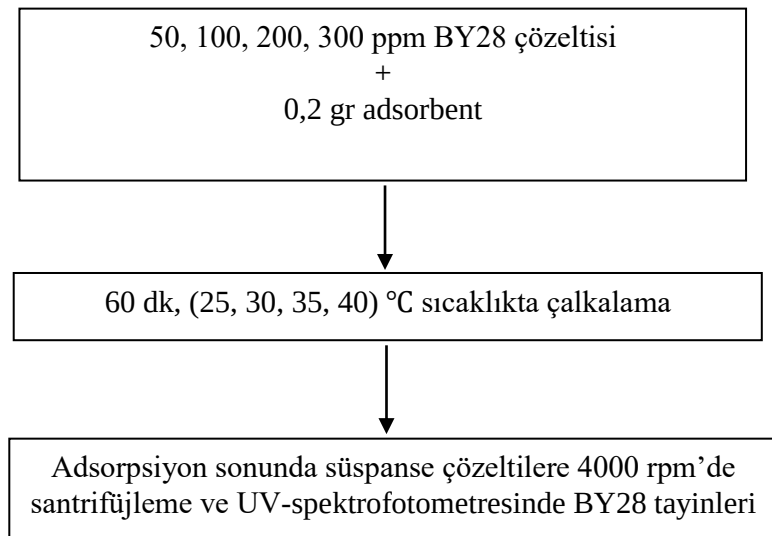
Adsorbent miktarının etkisi; 0.05-1 gr aralığında, serbest pH değerinde, 60 dk denge süresinde, 200 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonunda ve 25°C sıcaklıkta Şekil 3.9'de verilen prosedürle incelenmiştir.



Şekil 3.9. Adsorbent miktarının etkisi için deney prosedürü

3.2.7.d. Sıcaklığın Etkisi İçin Prosedür

Sıcaklığın etkisi; 25-40°C aralığında, serbest pH, 60 dk denge süresinde, 0.2 gr adsorbent alınarak farklı Çözelti konsantrasyonlarda Şekil 3.10'da verilen prosedürle incelenmiştir.



Şekil 3.10. Sıcaklık etkisi için deney prosedürü

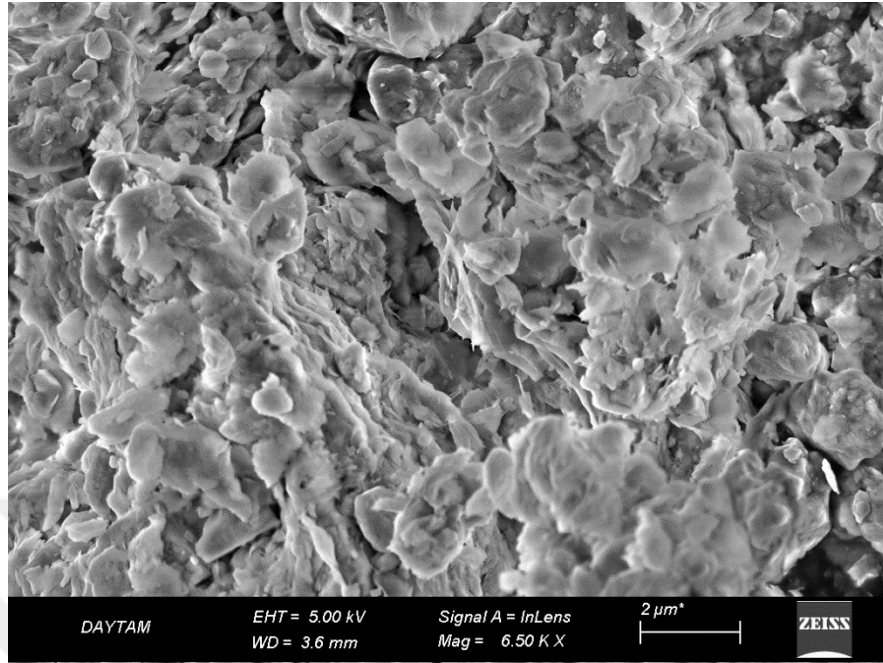
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında adsorban olarak kullanılmış olan doğal kırmızı kilin XRF, XRD, ve DTA-TG analizleri Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü'nün 2011 yılı 107Y295 proje numaralı çalışmasında yaptırılmıştır. SEM analizi ve yüzey alanı tayini ise Atatürk Üniversitesi DAYTAM Laboratuvarlarında 2017 yılında yaptırılmıştır. Yapılan analizlerle ilgili açıklamalar aşağıda verilmiştir.

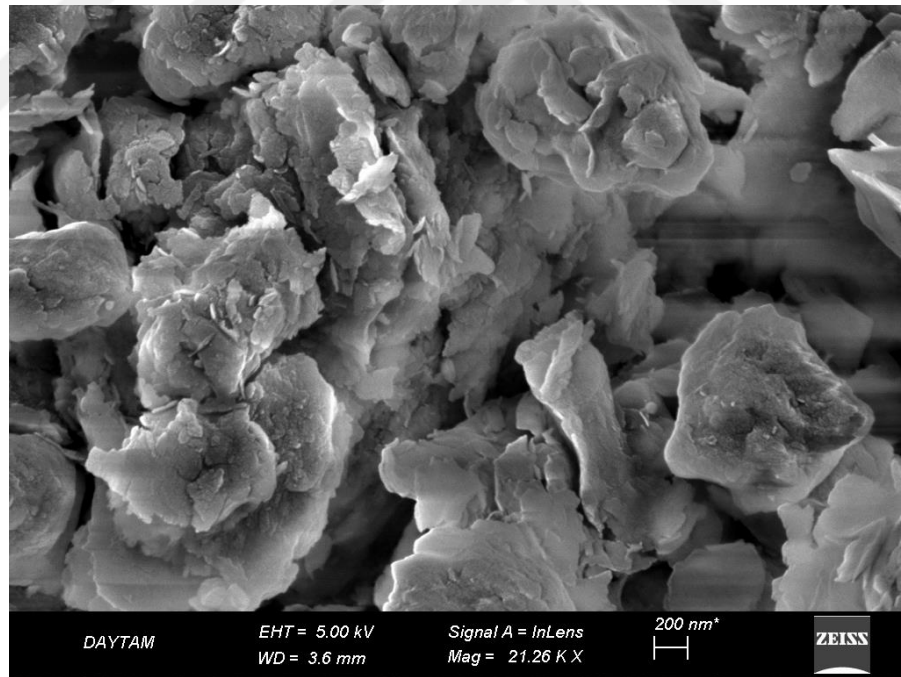
4.1. Doğal Kırmızı Kil Üzerine Yapılan Analizler

4.1.1. SEM Analizi

Şekil 4.1'de doğal kırmızı kilin adsorpsiyon öncesi SEM fotoğrafı incelendiğinde; doğal kırmızı kilin gözenekli bir yapıya sahip olduğu, dış yüzeylerinin girintili, çıkıntılı olduğu ve birçok oyuklardan oluştuğu görülmektedir. Doğal kırmızı kilin adsorpsiyon sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde, BY28'in partikül içlerine pek nüfuz etmediği fakat doğal kırmızı kilin yüzeyinde adsorplandığı görülmektedir.

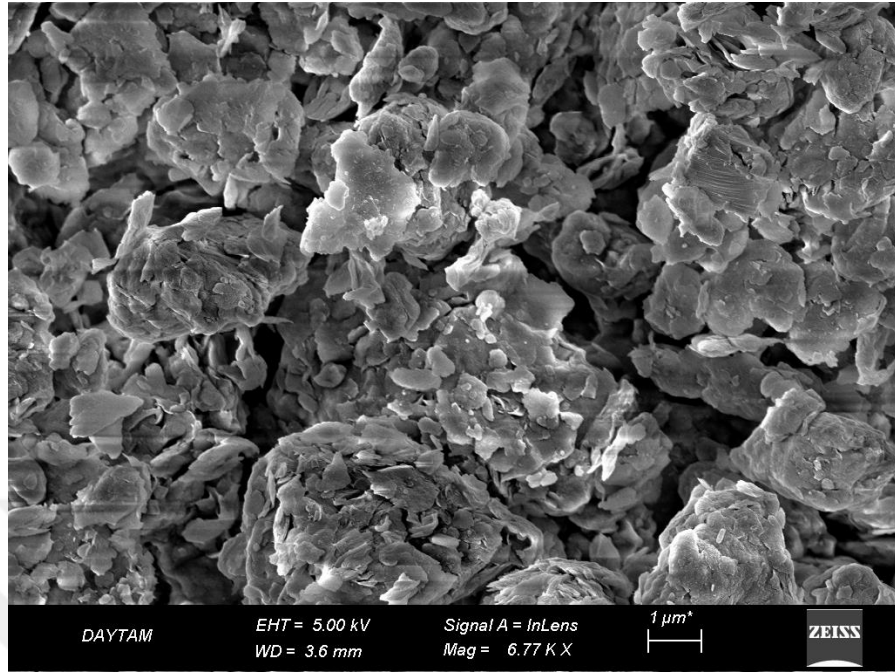


a

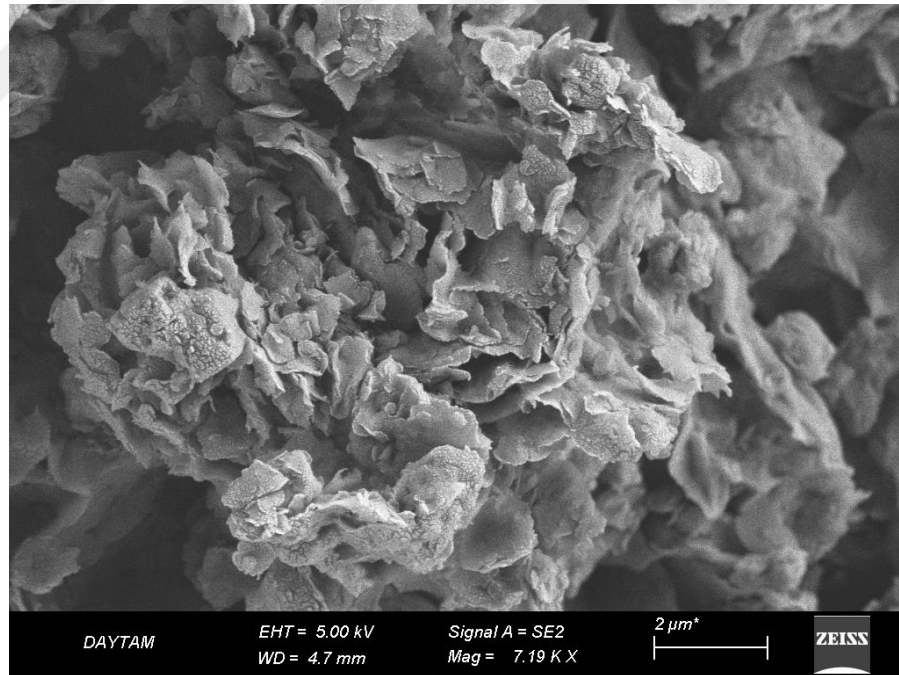


b

Şekil 4.1. (devam)

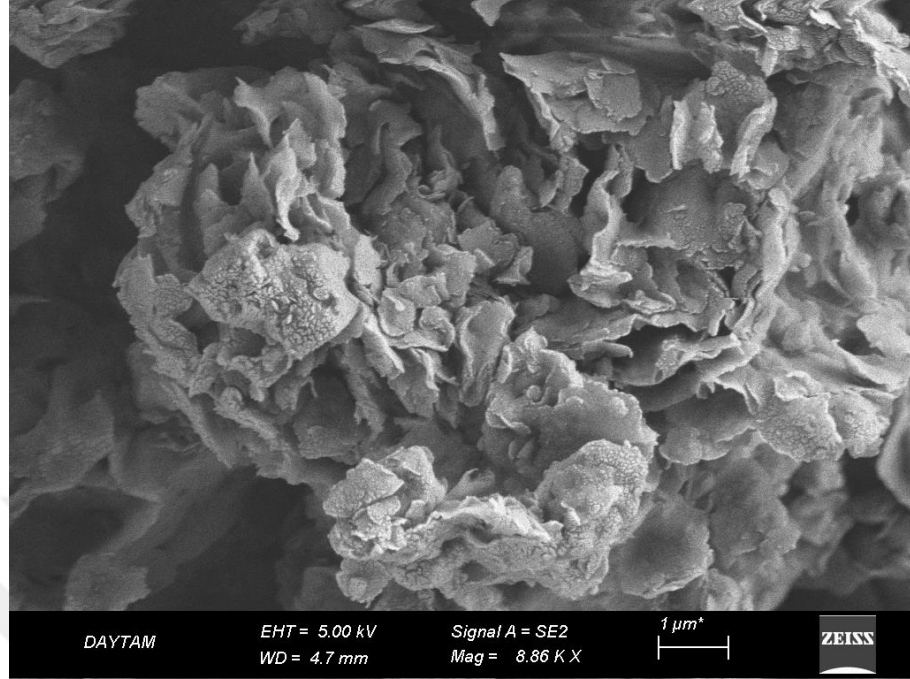


c

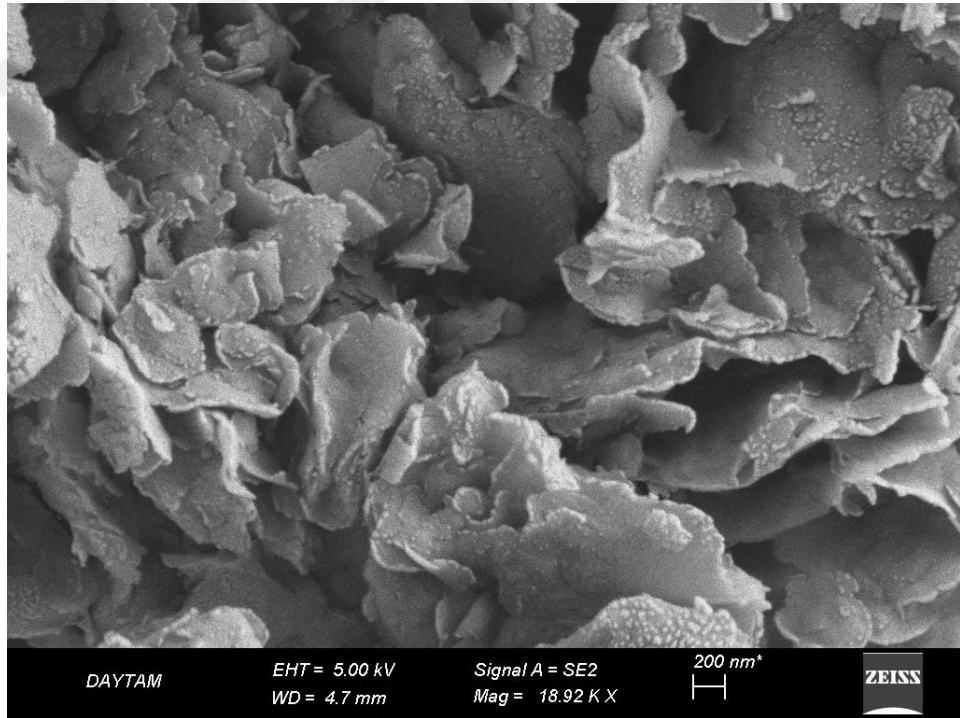


d

Şekil 4.1. (devam)



e



f

Şekil 4.1. a,b,c) adsorpsiyon öncesi kırmızı kilinin SEM görüntüsü d,e,f) adsorpsiyon sonrası kırmızı kilinin SEM görüntüsü

Doğal Kırmızı Kil numunesinin tüm kayaç ve mineral analizleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmektedir.

4.1.2. XRF Analizleri

Doğal kırmızı kil numunesine yapılan XRF analizlerinde; kayaç analiz sonucundan bünyesinde kil mineralleri ve kil olmayan mineraller (Kalsit, Kuars, Feldspat ve Analsim) bulundurduğunu tespit etmişlerdir. Mineral analizinden smektit gurubu kil mineralinin ağırlıklı olduğunu ayrıca illit, klorit ve kaolinit gurubu kil minerallerinin bulunduğunu ve kantitatif analizindeki CaO, K₂O ve MgO miktarları sırasıyla smektit, illit ve klorit kil minerallerinin varlığını gösterdiğini ve yine SiO₂/Al₂O₃ oranının 2/1 den büyük olması ise kaolinit gurubu kil mineralinin varlığını gösterdiğini belirtmişlerdir.

Çizelge 4.1. Doğal Kırmızı Kil numunesinin tüm kayaç analizi

	Doğal Kırmızı Kil
Kil %	69
Kalsit %	17
Feldspot %	8
Kuars %	6
Analsim %	-

Çizelge 4.2. Doğal Kırmızı Kil numunesinin mineral analizleri

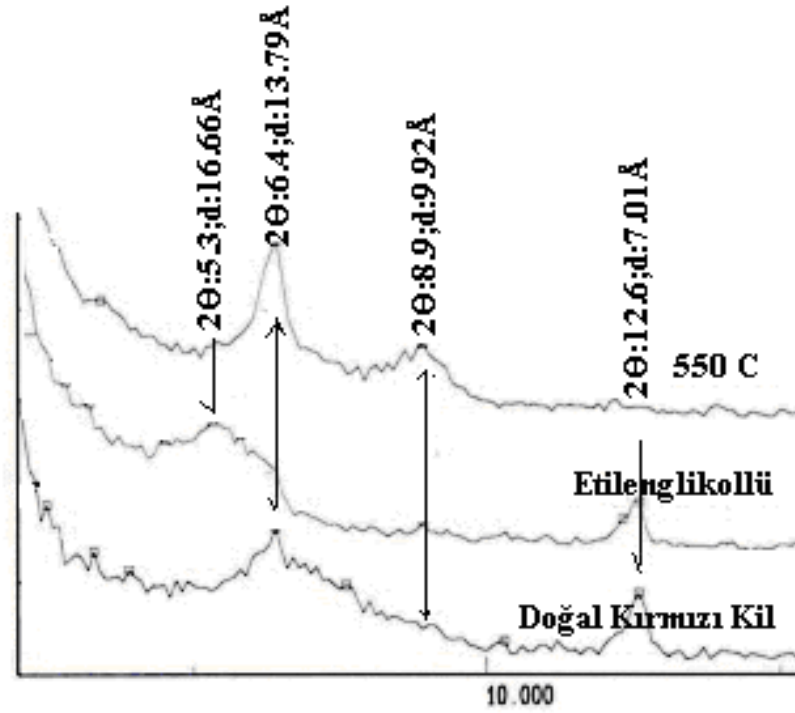
	Doğal Kırmızı Kil
Smektit %	45
Kaolin %	18
İllit %	10
Klorit %	27

Çizelge 4.3. Doğal Kırmızı Kil numunesinin kantitatif analizi XRD analizi

Sembol	Kırmızı Kil %
Na ₂ O	0,20
MgO	8,10
Al ₂ O ₃	12,22
SiO ₂	41,48
K ₂ O	1,23
CaO	11,14
TiO ₂	0,53
Fe ₂ O ₃	9,88
LOI	13
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,39
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	4,19
SiO ₂ /MgO	5,12
SiO ₂ /CaO	3,72

4.1.3. XRD Analizi

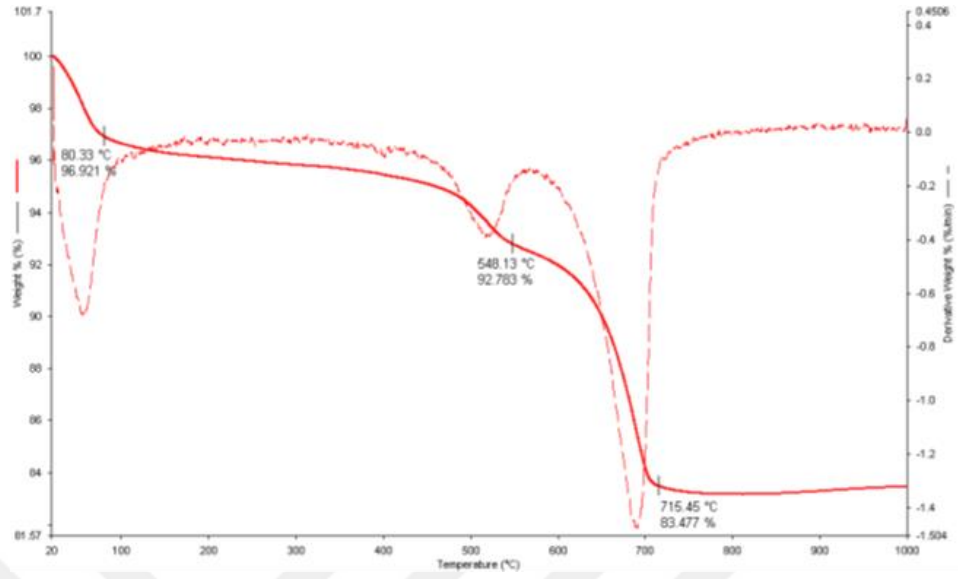
Doğal kırmızı kilin XRD modeli üç şekilde belirlenmiştir. Önce doğal hali, sonra etilen glikolle tabakalar arasının doyurularak şişirilmesi ve son olarak 550°C’de bünye suyunun uzaklaştırılmasıyla XRD analizi yaptırılmıştır. Şekil 4.2’den görüleceği üzere etilen glikollü numunede kırmızı kilin tabaka kalınlığının şişme sonucu 13.79Å’dan 16.66Å’a ulaşmıştır. 550°C’de pişirilmiş killerin XRD analizleri incelendiğinde bünyesindeki suyu kaybeden kırmızı kilin 10Å dolaylarında pik verdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Doğal kırmızı kilin XRD analizi

4.1.4. DTA-TG Analizi

Doğal kırmızı kil numunesi üzerinde yaptırılan DTA-TG analizlerinde killerin 80-100°C civarlarında bünyelerindeki serbest suyu kaybettiğini, 100-300°C arasında kil tabakaları arasındaki kristal suyunu kaybettiğini ve 300°C üzerinde ise endotermik reaksiyonlar nedeniyle dehidroksilasyon meydana geldiğini böylece yapısal suyun da uzaklaştığını belirtmişlerdir. Ayrıca 548°C’de illit mineralindeki ve 715°C’de montmorollit mineralindeki dehidroksilasyon piklerinin görüldüğünü açıklamışlardır (Akbulut *et al.* 2007).



Şekil 4.3. DTA-TG analizi

4.1.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.13’de gösterilmiştir. Yüzey analizleri BET autosorb-bB cihazında yapılmış olup detaylı analiz sonuçları EK 1’de verilmektedir.

Çizelge 4.4. BET yüzey analiz sonuçları

Yüzey Alanı (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Por Çapı (nm)
S^a	V^a	dp^a
41,873	0,046	4,370

Burada BET parametre değerleri;

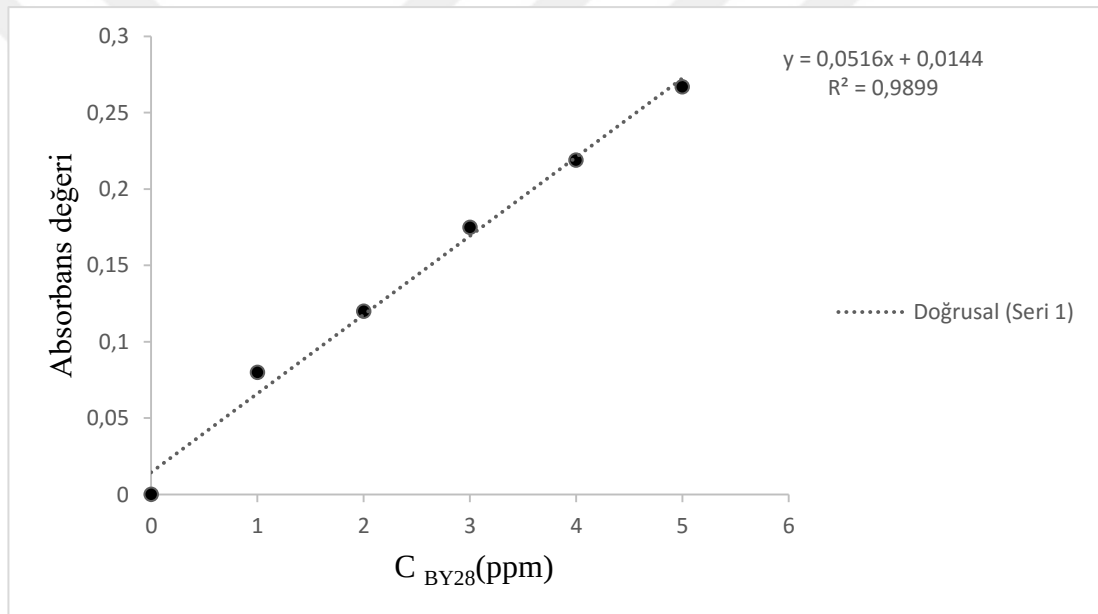
$$*p/p^\circ = 0,277$$

a: BET izotermine göre

Yüzey alanı Brunauer-Emmett Teller (BET) nitrojen adsorbsiyon tekniği ile ölçülmüştür. Adsorbentin yüzey alanı, 41,8728 m²/g, por hacmi 0,045750 g/cm³ ve ortalama por çapı 4,3704 nm bulunmuştur.

4.2. BY28'in absorbans-konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği

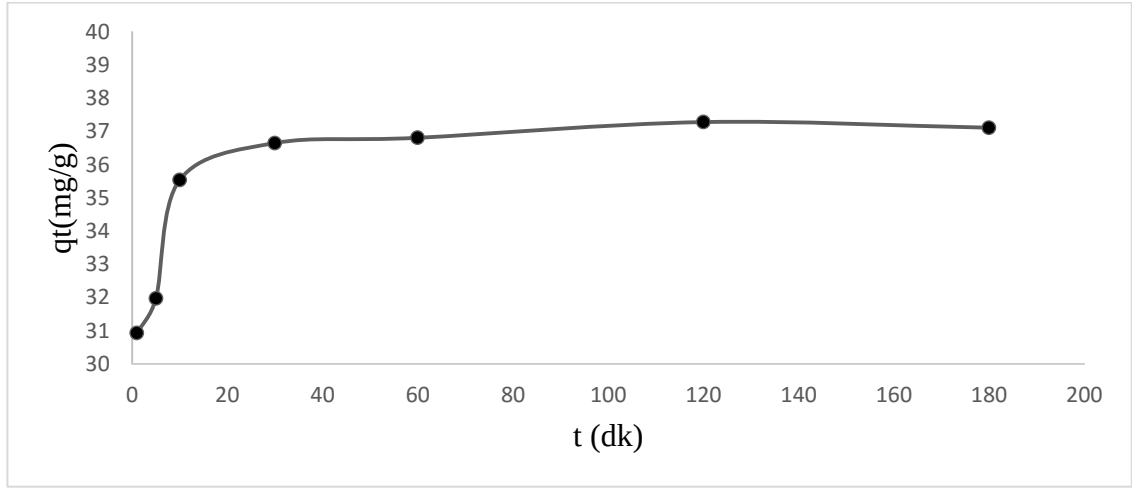
Bu çalışmada reaktif Basic Yellow 28 (BY 28) kullanılmıştır. Boyadan 2 gr alarak 2000 ml'lik bir stok çözeltisi hazırlanmıştır. 1000 ppm'lik hazırlanan stok çözelti belli hacimlere seyrelterek değişik konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Ayrıca BY28'den 1, 2, 3, 4 ve 5 ppm konsantrasyonlarında 100 ml standart çözeltiler hazırlanarak UV-spektrofotometre cihazı ile absorbans-konsantrasyon kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.



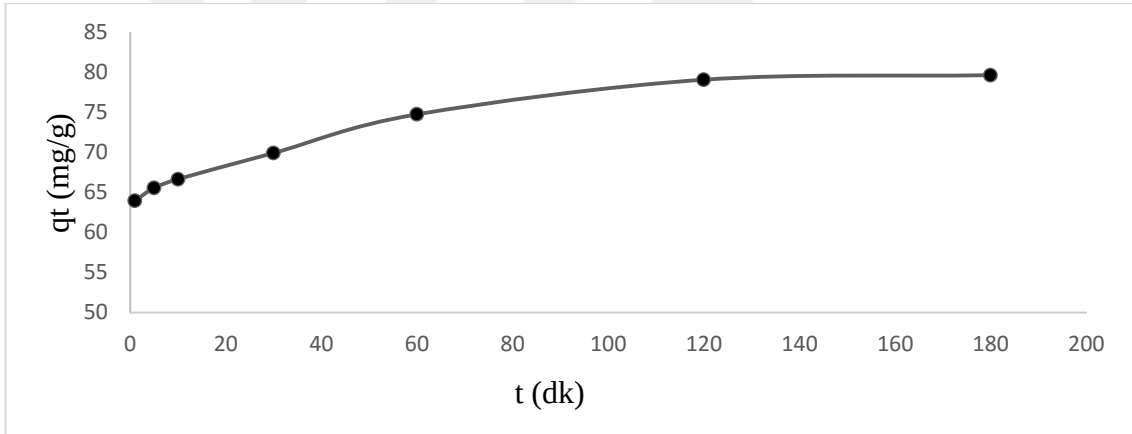
şekil 4.4. Absorbans-konsantrasyon kalibrasyon grafiği

4.3. Temas Süresinin Etkisi

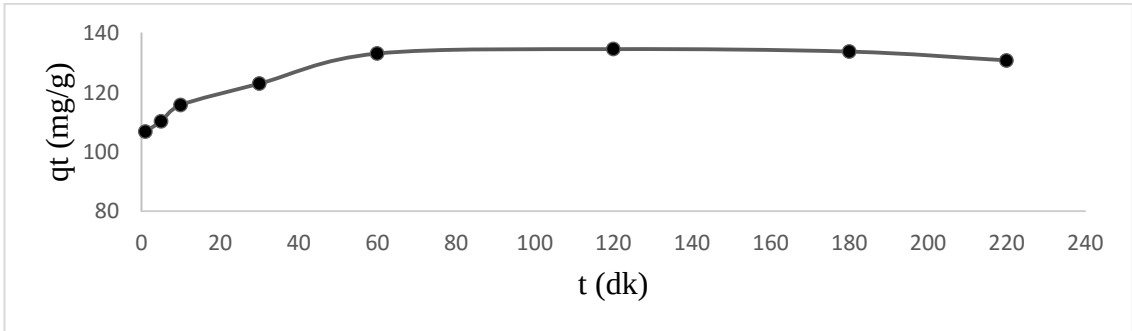
Kısım 3.3.3.a'da tanımlanan prosedüre göre yapılan deneylerden elde edilen veriler şekil 4.5'de verilmiştir. şekillerden görüleceği üzere kırmızı kil üzerine BY28 adsorpsiyonu için denge süresi yaklaşık olarak 60 dk olup bundan sonar yapılan tüm deneylerde bu süre kullanılacaktır (Öztürk and Malkoc 2014; Adeyemo *et al.* 2017).



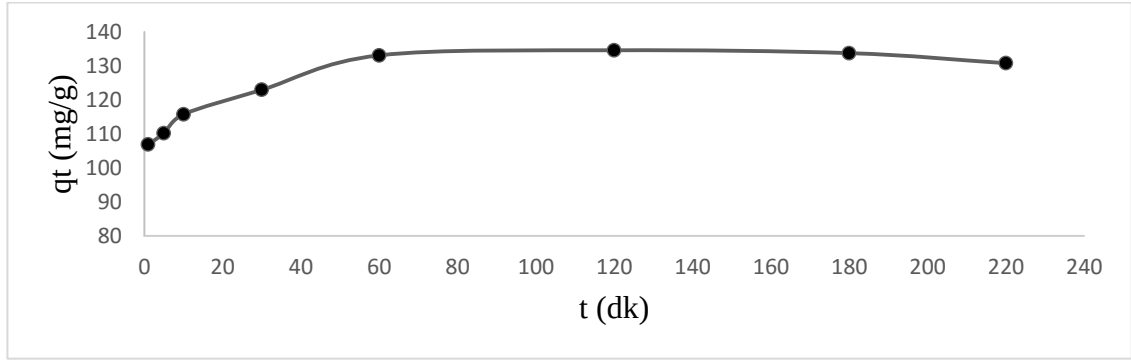
Şekil 4.5. Denge Süresinin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.1 g adsorbent, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 50 ppm BY28 çözeltisi)



Şekil 4.6. Denge Süresinin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.1 g adsorbent, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 100 ppm BY28 çözeltisi)



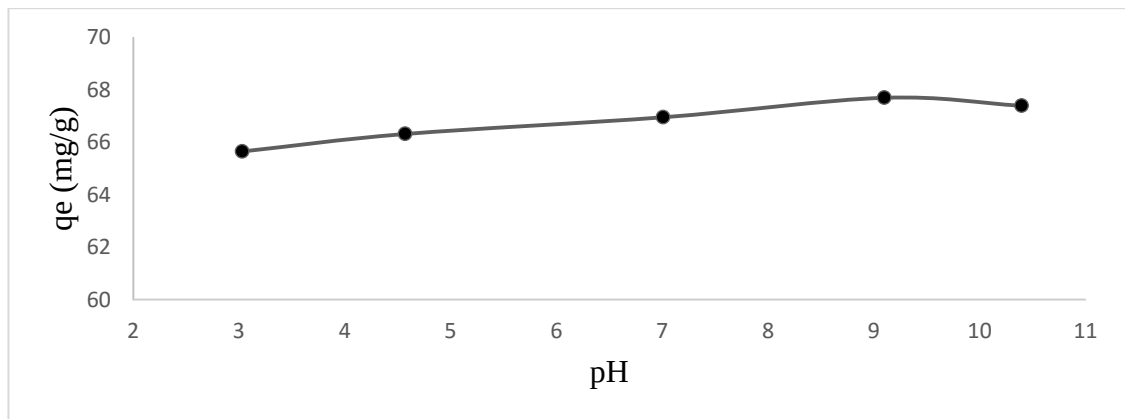
Şekil 4.7. Denge Süresinin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.1 g adsorbent, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 200 ppm BY28 çözeltisi)



Şekil 4.8. Denge Süresinin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.1 g adsorbent, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 300 ppm BY28 çözeltisi)

4.4. BY28 Adsorpsiyonunda pH'ın İncelenmesi

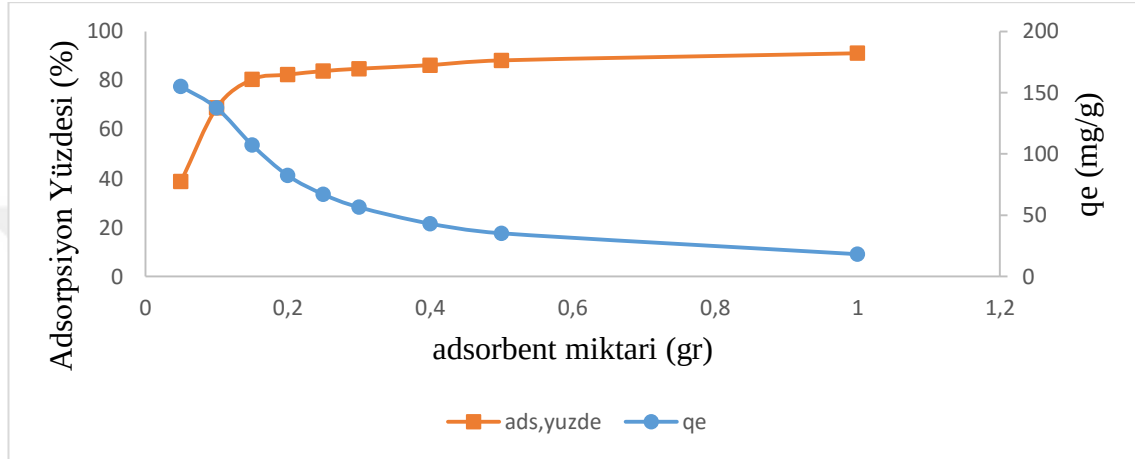
Kısım 3.3.3.b'de tanımlanan prosedüre göre yapılan deneylerden elde edilen veriler Şekil 4.9'da verilmiştir. Kırmızı kil üzerine BY28 adsorpsiyonundan önce, adsorpsiyon sırasında ve adsorpsiyondan sonra ölçülen pH değerlerine göre değişiminin ihmal edilecek kadar az olduğu gözlemlenmiştir. BY28'in sulu çözeltisindeki serbest pH'ı yaklaşık 4.57 olarak tespit edilmiştir (Adeyemo *et al.* 2017) tarafından yapılan çalışmalarda benzer sonucu rapor etmiştir.



Şekil 4.9. pH'ın Belirlenmesi (süre 60 dk, 0.2 g adsorbent, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 200 ppm BY28 çözeltisi)

4.5. BY28'in Adsorpsiyonunda Adsorbent Miktarının Etkisi

Kısım 3.3.3.c'de tanımlanan prosedüre göre yapılan deneylerden elde edilen veriler Şekil 4.10'da verilmiştir.

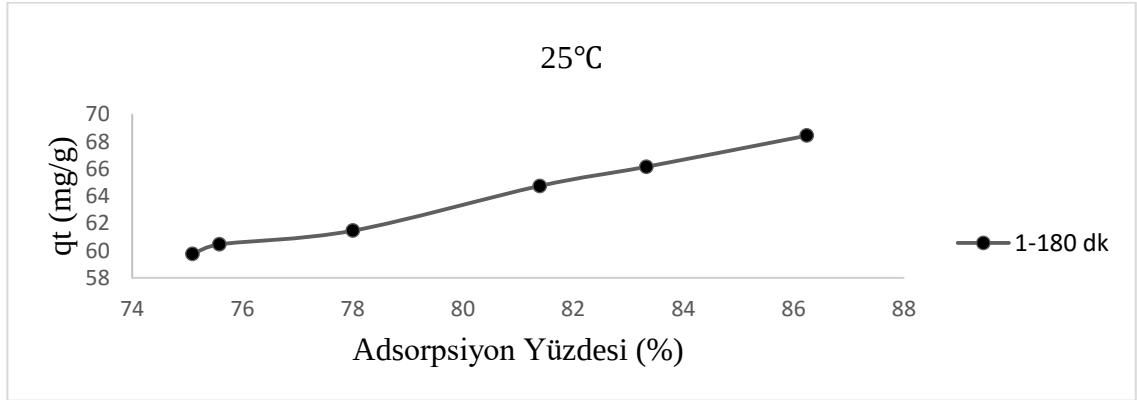


Şekil 4.10. Adsorbent Miktarının Belirlenmesi (Serbest pH, süre 60 dk, sıcaklık 25°C, 225 rpm, 200 ppm BY28 çözeltisi)

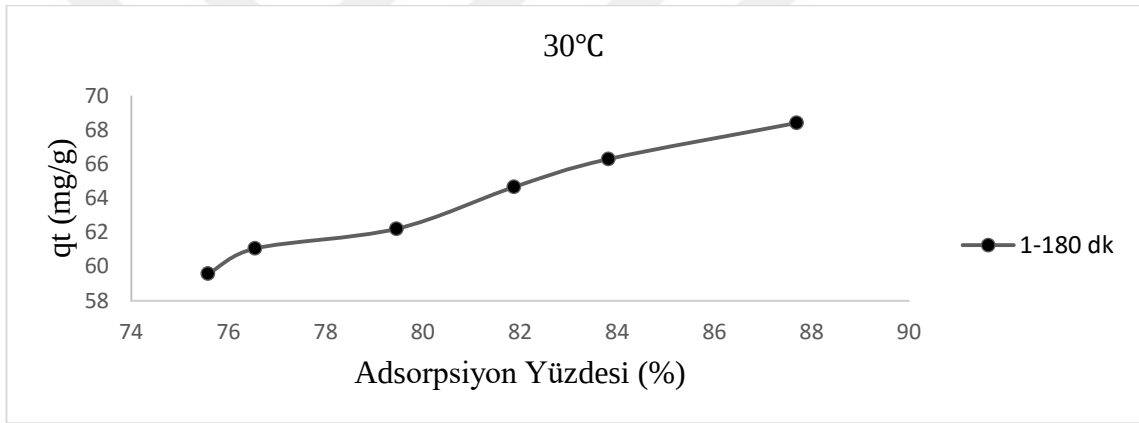
BY28'in adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4.10'da belirtilmiştir. Adsorbent miktarı 0,05 g/L'den 0,25 g/L'ye arttığında adsorpsiyon yüzdesi 38,7'den 83,8'e hızlıca artmıştır. Bu olay adsorpsiyon site sayısının artmasından dolayıdır. Adsorbent miktarı 0,25-1 g/L arasındaki artma hızı çok düşüktür. Bu durumda adsorpsiyon kapasitesi, adsorbent miktarının artmasıyla azalmıştır. Ayrıca azalma hızı düşük dozajlarda daha fazla olmaktadır (Adeyemo *et al.* 2017; Öztürk and Malkoc 2014) tarafından yapılan çalışmalarda benzer sonucu rapor etmiştir.

4.6. BY28'in Adsorpsiyonunda Sıcaklık Değişiminin Etkisi

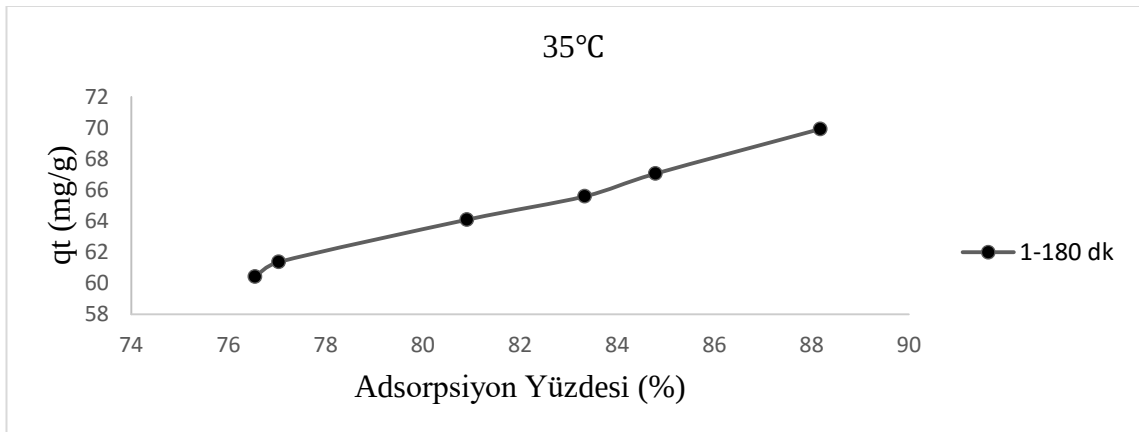
Kısım 3.3.3.d'de tanımlanan prosedüre göre yapılan deneylerden elde edilen veriler Şekil 4.11-4.14'da verilmiştir. Sonuçlara göre, sıcaklığın adsorplanan miktar üzerinde olumlu bir etki bıraktığı ortaya koyulmuştur.



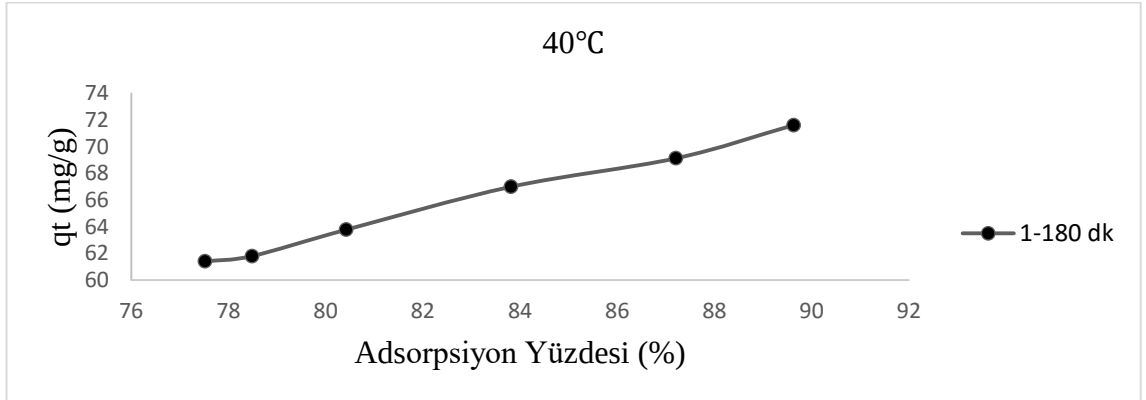
Şekil 4.11. Sıcaklık Değişiminin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.2 g adsorbent, 225 rpm, 25°C, 200 ppm BY28 çözeltisi)



Şekil 4.12. Sıcaklık Değişiminin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.2 g adsorbent, 225 rpm, 30°C, 200 ppm BY28 çözeltisi)



Şekil 4.13. Sıcaklık Değişiminin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.2 g adsorbent, 225 rpm, 35°C, 200 ppm BY28 çözeltisi)



Şekil 4.14. Sıcaklık Değişiminin Belirlenmesi (Serbest pH, 0.2 g adsorbent, 225 rpm, 40°C, 200 ppm BY28 çözeltisi)

4.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Literatürde adsorpsiyon kinetiğinde uygulanan modeller; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyondur (KOÇER 2013). Model eşitlikleri literatürlere alınmış olup kırmızı kil üzerine BY 28 adsorpsiyonundan elde edilen veriler için uygun model araştırması bu kısımda alt başlıklar ile yapılmıştır.

4.7.1. Yalancı Birinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli

Yalancı birinci derece reaksiyon kinetik modeli, Eşitlik 4.3'de ve lineerleştirilmiş hali Eşitlik 4.4'de verilmiştir. Kısım 4.3'de, 50-300 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonları için elde edilen deneysel veriler ve Eşitlik 4.4'den faydalanılarak Şekil 4.15 ve Çizelge 4.5 oluşturulmuştur.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4.3)$$

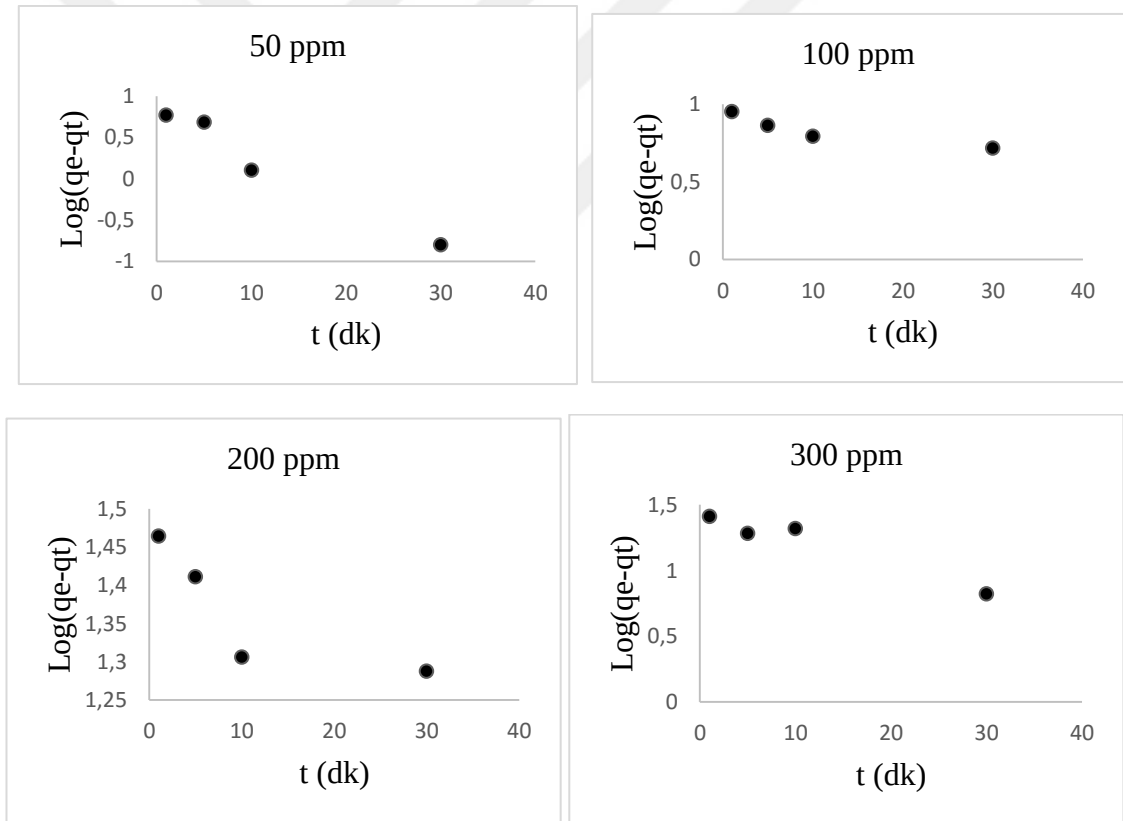
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (4.4)$$

Burada;

q_e (mg/g) : denge anında adsorplanan miktar

q_t (mg/g) : herhangi bir t anında adsorplanan miktar

k_1 (dk⁻¹) : yalancı birinci derece hız sabiti



Şekil 4.15. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli (50-300 ppm Başlangıç BY28 Çözeltisi İçin)

Çizelge 4.5. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetik modeli parametre değerleri

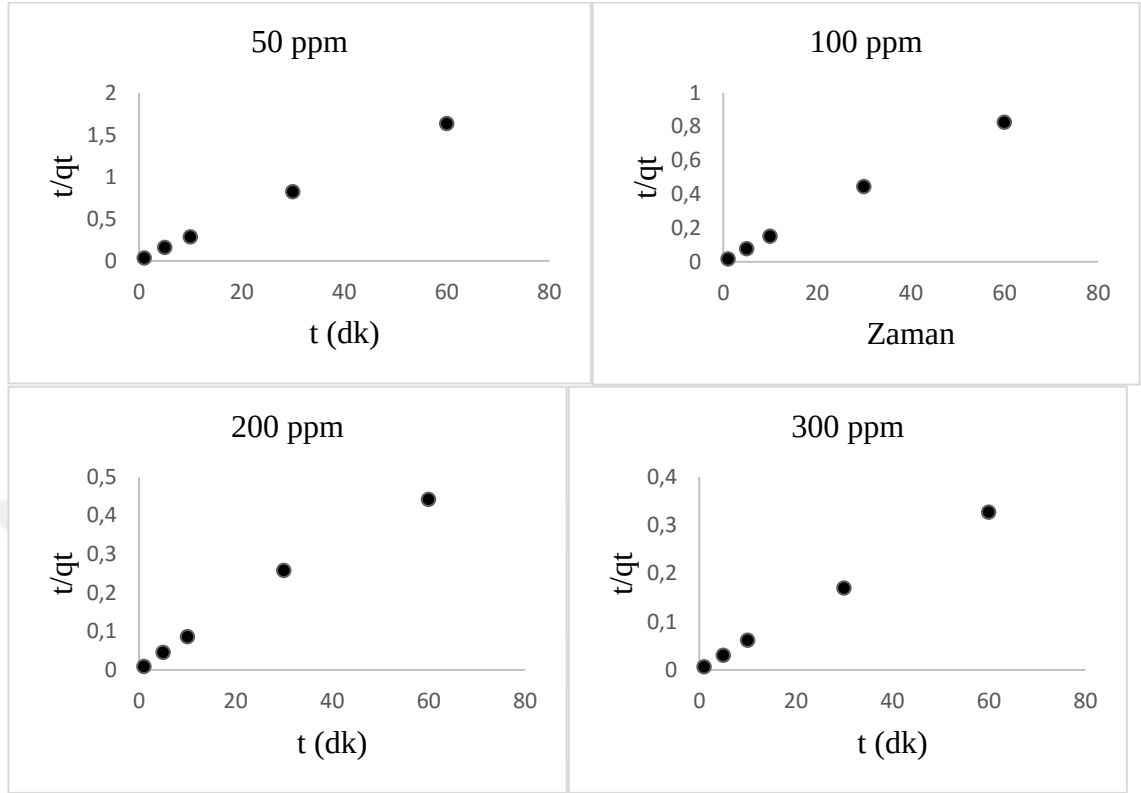
	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g) Hesaplanan	R^2	q_e (mg/g) Deneysel
50 ppm	0.127	6.683	0.969	36.810
100 ppm	0.0164	8.162	0.837	72.864
200 ppm	0.0124	26.859	0.676	135.965
300 ppm	0.046	27.422	0.953	183.705

4.7.2. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli

Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modeli, Eşitlik 4.5’de verilmiştir. Kısım 4.3’de 50-300 ppm başlangıç çözelti konsantrasyonları için elde edilen deneysel veriler ve Eşitlik 4.5’den faydalanılarak Şekil 4.16 ve Çizelge 4.6 oluşturulmuştur.

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e) \quad (4.5)$$

Burada; k_2 (dk⁻¹): yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti



Şekil 4.16. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (50-300 ppm Başlangıç BY28 Çözeltilisi İçin)

Çizelge 4.6. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modeli parametre değerleri

	k_2 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g) Hesaplanan	R^2	q_e (mg/g) Deneysel
50 ppm	0.058	37.175	0.999	36.810
100 ppm	0.017	72.992	0.998	72.864
200 ppm	0.0045	135.135	0.993	135.965
300 ppm	0.0067	185.185	0.999	183.705

4.7.3. Elovich Reaksiyon Kinetiği Modeli

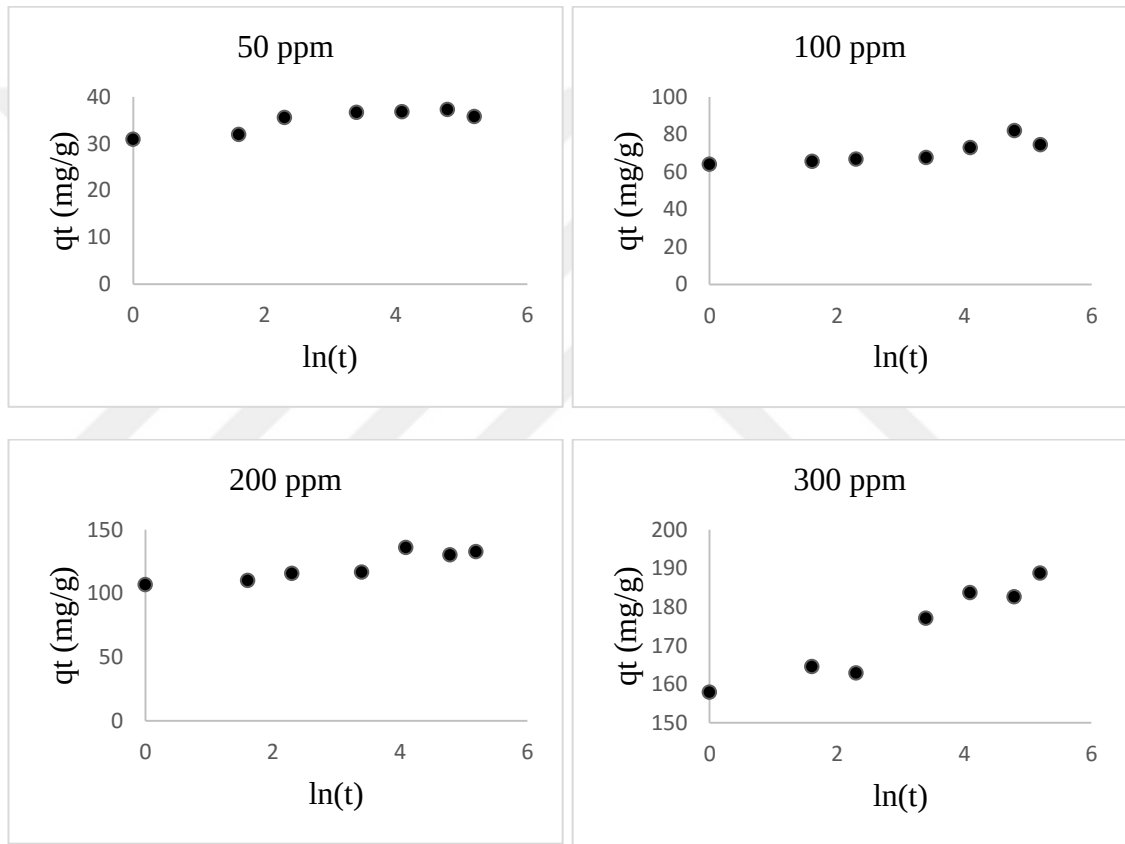
Elovich reaksiyon kinetik modeli, Eşitlik 4.6’da verilmiştir. Bu eşitlikten faydalanılarak Şekil 4.17 ve Çizelge 4.7 oluşturulmuştur.

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (4.6)$$

Burada;

α : grafiğin eğimi

β : grafiğin kesişim noktası



Şekil 4.17. Elovich reaksiyon kinetiği modeli (50-300 ppm Başlangıç BY28 Çözeltisi İçin)

Çizelge 4.7. Elovich reaksiyon kinetik modeli parametre değerleri

	α (mg/g.dk)	β (mg/g.dk)	R^2
50 ppm	4.39275E+11	0.849	0.762
100 ppm	5724065887	0.347	0.711
200 ppm	501878150.5	0.176	0.825
300 ppm	4.42646E+11	0.161	0.922

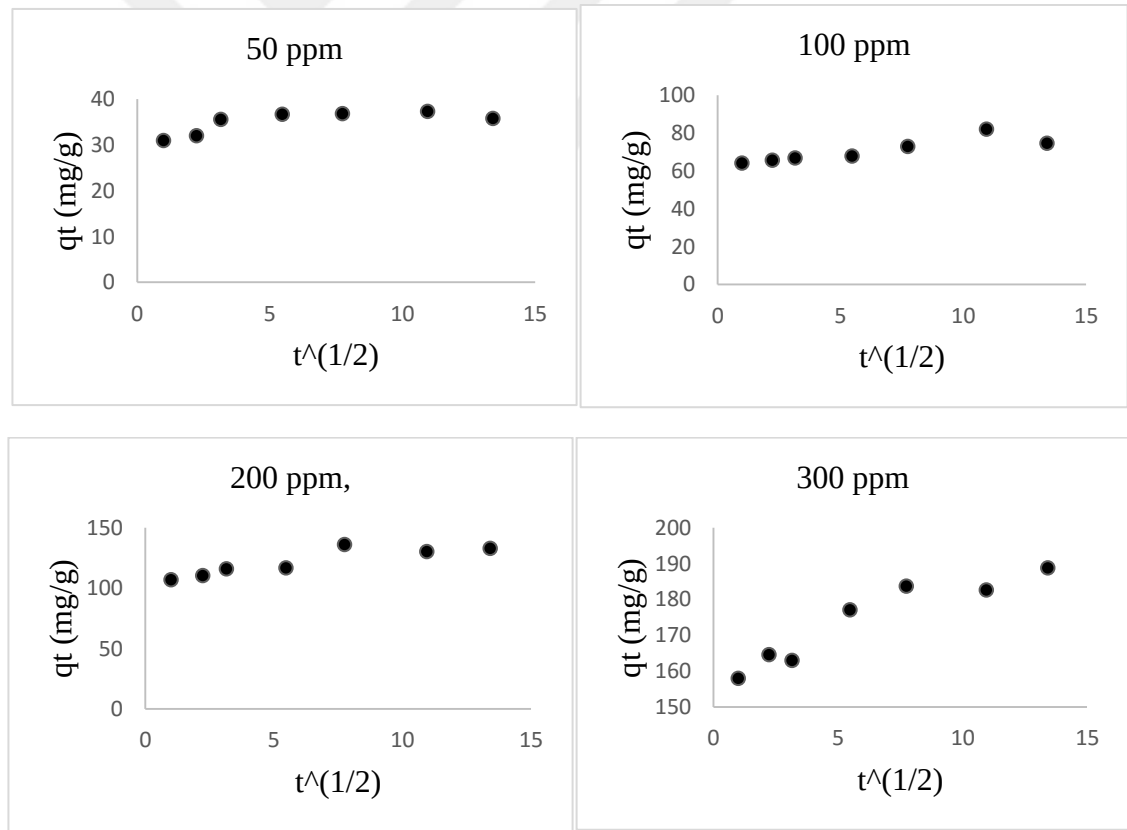
4.7.4. Partikül İçi Difüzyon Reaksiyon Kinetiği Modeli

Partikül İçi Difüzyon reaksiyon kinetik modeli, Eşitlik 4.7’de verilmiştir. Bu eşitlikten faydalanılarak Şekil 4.18 ve Çizelge 4.8 oluşturulmuştur.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (4.7)$$

Burada;

k_i (dk^{-1}): Partikül içi difüzyon sabiti



Şekil 4.18. Partikül İçi Difüzyon Reaksiyon Kinetiği Modeli (50-300 ppm Başlangıç BY28 Çözeltisi İçin)

Çizelge 4.8. Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetik modeli parametre değerleri

	k_i (mg/g.dk ²)	C	R ²
50 ppm	0.383	32.59	0.501
100 ppm	1.188	62.977	0.756
200 ppm	2.216	107.25	0.785
300 ppm	2.433	158.66	0.885

Şekil 4.15-4.18 ve Çizelge 4.5-4.8 incelendiğinde yalancı ikinci mertebe modelinde korelasyon katsayısı diğer kinetik modellerine göre daha yüksek olduğundan en uygun modelin bu olduğu tespit edilmiştir.

4.8. İzoterm Çalışmaları

Literatürde sulu çözeltilerde adsorpsiyon çalışmalarını tanımlayabilmek için birçok model geliştirilmiştir. BY28'in farklı başlangıç konsantrasyonların'da elde edilen adsorpsiyon sonuçlarına göre sulu çözeltilerde en yaygın olarak kullanılan; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır (Koçer 2013).

4.8.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi için Eşitlik 4.8 kullanılmaktadır:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + (1/K_L \cdot q_m) \quad (4.8)$$

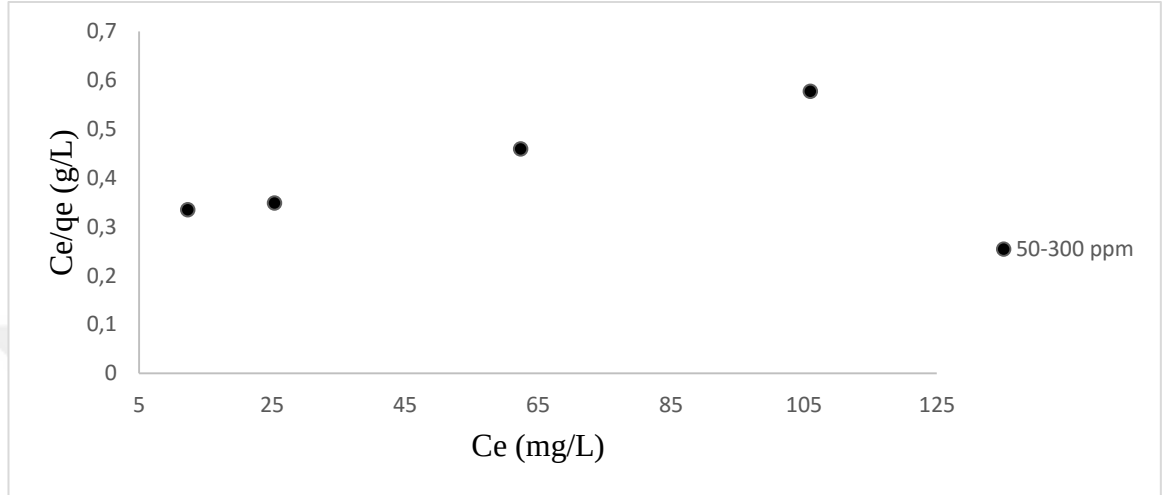
Burada Langmuir parametre değerleri;

q_m (mg/g): adsorbanın tek tabaka adsorpladığı miktardır.

C_e (mg/L): BY28'i çözeltisi denge konsantrasyonudur.

K_L (L/mg): Langmuir sabitidir.

25°C’de kırmızı kil üzerine BY28 adsorpsiyonundan elde edilen veriler ve Eşitlik 4.8’den faydalanılarak Şekil 4.19 ve Çizelge 4.9 oluşturulmuştur.



Şekil 4.19. Langmuir izoterm modeli

Çizelge 4.9. Langmuir izoterm model parametre değerleri

	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
25 °C	370.370	0.0093	0.9942	0.683 (50ppm)
				0.519 (100ppm)
				0.351 (200ppm)
				0.265 (300ppm)

R_L değerinin 1’den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon işlemi elverişsiz, 1’e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır.

4.8.2. Freundlich İzotermi

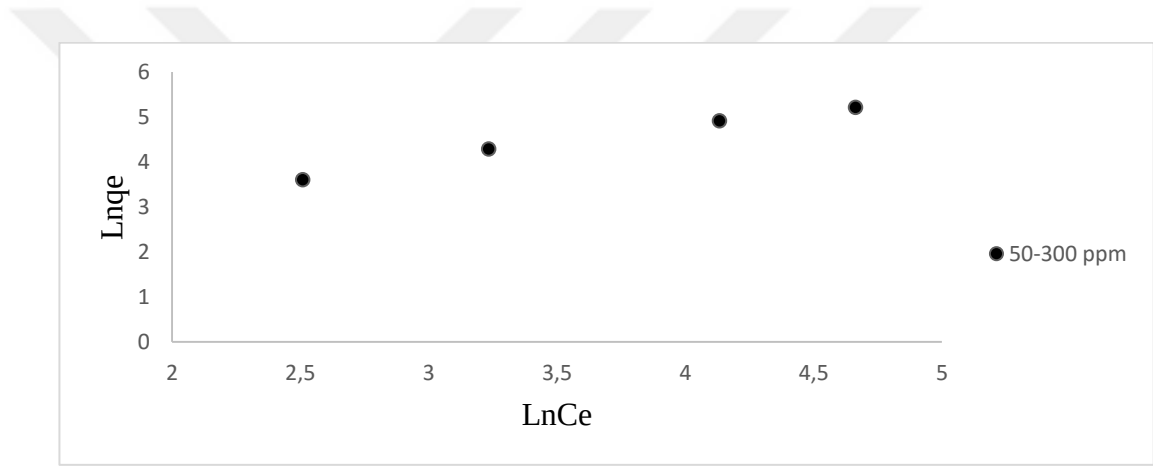
Freundlich izotermi için Eşitlik 4.9 kullanılmaktadır:

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (4.9)$$

Burada Freundlich parametre değerleri;

K_f (L/mg): adsorpsiyon kapasitesini gösteren ampirik bir sabittir.

25°C’de kırmızı kil üzerine BY28 adsorpsiyonundan elde edilen veriler ve Eşitlik 4.9’dan faydalanılarak Şekil 4.20 ve Çizelge 4.10 oluşturulmuştur.



Şekil 4.20. Freundlich izoterm modeli

Çizelge 4.10. Freundlich izoterm model parametre değerleri

	$K_f (\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	$n (\text{gr/L})$	R^2
25 °C	6.0757	1.346	0.9901

4.8.3. Temkin İzotermi

Temkin izotermi için Eşitlik 4.10 ve 4.11 kullanılmaktadır:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (4.10)$$

$$B_T = RT/b \quad (4.11)$$

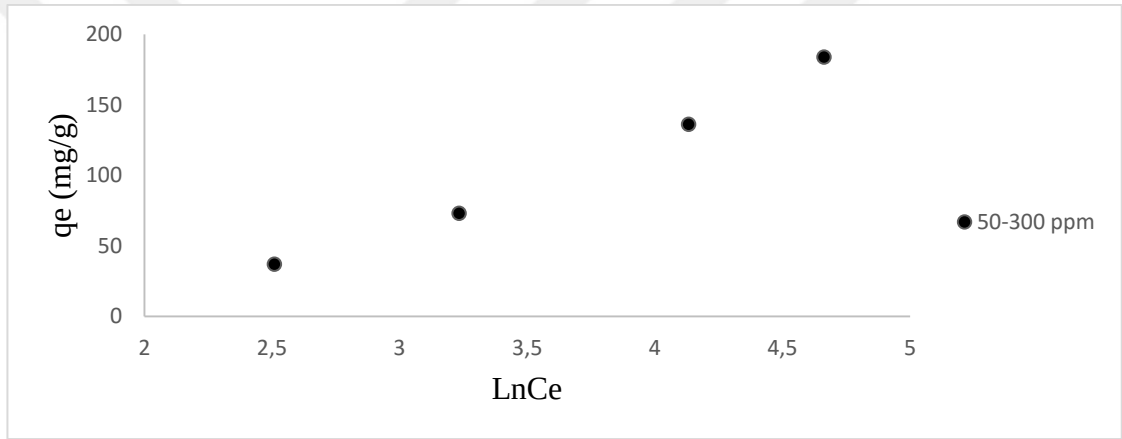
Burada Temkin parametre değerleri;

B_T : temkin sabiti

K_T (L/g): denge bağ sabiti

b (J/mol): adsorpsiyon ısıyla ilgili değer

R (kJ/mok. K): gaz sabiti



Şekil 4.21. Temkin izoterm modeli

Çizelge 4.11. Temkin izoterm model parametre değerleri

	b (kJ/mol)	K_T (L/gr)	B	R^2
25 °C	36.403	140.09	68.06	0.988

4.8.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi için Eşitlik 4.12 ve 4.13 kullanılmaktadır:

$$\ln q_e = \ln q_m + \beta \varepsilon^2 \quad (4.12)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (4.13)$$

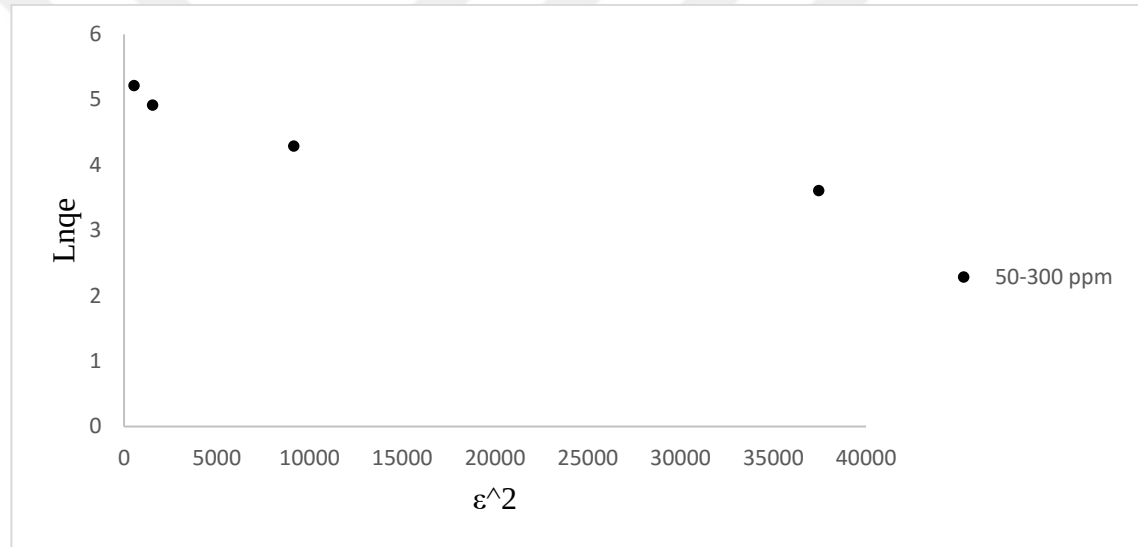
Burada Dubinin-Radushkevich parametre değerleri;

ε : polanyi potansiyeli

β : D-R izoterm sabiti

R (kJ/mol. K): gaz sabiti

T (K): sıcaklık



Şekil 4.22. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Çizelge 4.12. Dubinin-Radushkevich izoterm model parametre değerleri

Dubinin-Radushkevich izoterm sabitleri	q_m (mg/g)	B (mol^2/J^2)	R^2	E (kJ/mol)
25 °C	146.34	0.0032	0.717	12.5

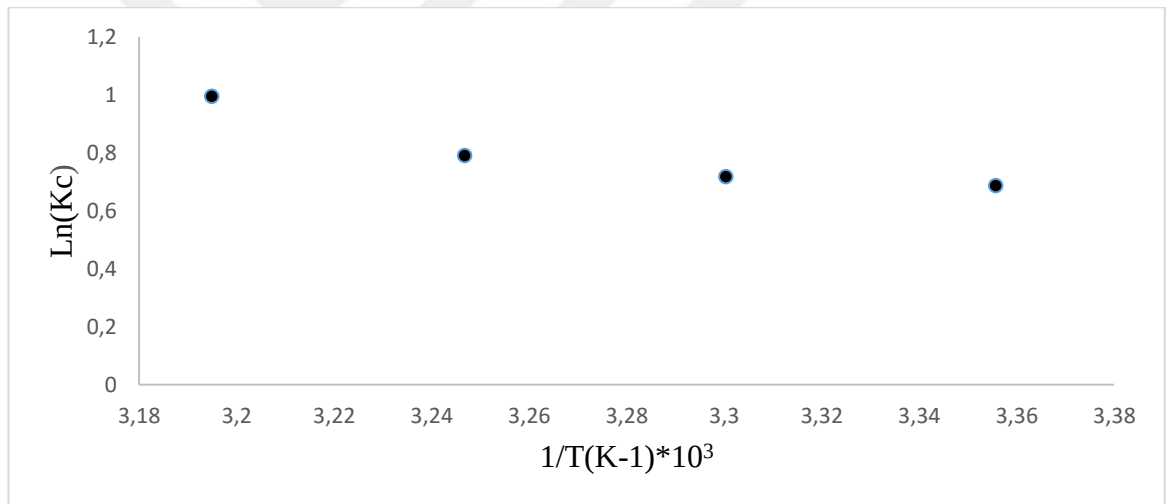
Sonuçlara göre en uyumlu olan izoterm modeli Langmuir izoterm modeli olmaktadır.

4.9. Termodinamik Çalışmalar

Eşitlik 2.18 ve 2.19'un birleştirilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln K_C = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (4.12)$$

Buna göre deneysel veriler kullanılarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı $\ln K_C$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilip Şekil 4.23'de verilmiştir. Elde edilen grafiğin eğiminden ΔH° , kesim noktasından ΔS° değerleri elde edilmiştir. Sonra Eşitlik 2.19'dan ΔG° değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. Kırmızı kil adsorbenti ile gerçekleştirilen BY28'in adsorpsiyon termodinamiğinin grafiği

Çizelge 4.13. Kil adsorbenti ile gerçekleştirilen BY28'in adsorpsiyon termodinamik parametreleri

T (K) sıcaklık	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
298	15.397	0.057	-1.601
303			-1.886
308			-2.171
313			-2.456

Çizelge 4.13’de görüldüğü gibi ΔH° değeri 0’dan büyük olduğu için, endotermik reaksiyonla gerçekleşmektedir. ΔH° değeri sırasıyla; Van der Waals bağları için 4-10 (kJ/mol), hidrofobik bağlar için 5 (kJ/mol), hidrojen bağları için 2-40 (kJ/mol), dipol bağlar için 2-29 (kJ/mol) ve kimyasal bağlar için >60 (kJ/mol) olarak verilmektedir (Njoku *et al.* 2014).

ΔG° değerleri; -20(kJ/mol)’den büyük ise fiziksel, -80 ile -40 (kJ/mol) arasında kimyasal, -20 ile -40 (kJ/mol) değerlerin arasındaysa iyonik olarak tanımlanmaktadır. ΔG° değerleri negatif olduğu için sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon kendiliğinden oluşmaktadır (Şahan and Öztürk 2014).

5. SONUÇ

- Kesikli proses yöntemi uygulanarak bir boyar madde olan Basic Yellow 28'in kırmızı kil adsorbenti ile giderim işleminde adsorpsiyona etki eden parametreler olarak; adsorbent miktarı, denge süresi, sıcaklık, çözeli pH'ı ve çözelti başlangıç konsantrasyonu incelenmiştir.
- Adsorpsiyon işleminin 60 dakikadan itibaren dengeye geldiği görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinde başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. Kırmızı kil için pH'ın 4.57 değerinde sabit koşullarda BY28'in giderim yüzdesi 40°C sıcaklıkta, 0.2 gr adsorbent, 120 dakika temas süresinde ve 200 ppm'de %89,63 olarak bulunmuştur.
- Adsorpsiyon izotermi belirlemede, deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermi ile ilişkili olarak analiz edilerek korelasyon katsayıları tespit edilmiştir ve sırasıyla Langmuir izotermi korelasyon katsayısı 0.9942 olduğundan en uygun izoterm modeli bulunmuştur. Bu işlemde adsorpsiyonun tek tabaka halinde gerçekleştiği kabul edilmiştir.
- Adsorpsiyon kinetik modeli belirlemede; deneysel veriler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri denenmiş ve korelasyon katsayıları göz önüne alınmıştır. Sonuçlarda kırmızı kil için yalancı ikinci derece kinetik modelin korelasyon katsayıları diğer modellere göre yüksek olduğu için en uygun kinetik model olarak kabul edilmiştir.
- Adsorpsiyon termodinamiği açısından kırmızı kil adsorbenti için de ΔH° (kJ/mol), ΔS° (kJ/molK) ve ΔG° (kJ/mol) değerleri belirlenmiştir. Bulunan Gibbs serbest enerjisi değerinin -20(kJ/mol)'den büyük olduğu için fiziksel adsorpsiyon ve entalpi değeri 0'dan büyük olduğu için, endotermik reaksiyon olarak tespit edilmiştir.
- Bu sonuçlar ışığında, BY28'in sulu çözeltilerinden giderimi için ekonomik kırmızı kil adsorbentinin kullanılabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Adeyemo, A. A., *et al.* (2017). "Adsorption of dyes using different types of clay: a review." *Applied Water Science* 7(2): 543-568.
- Aguayo-Villarreal, I. A., *et al.* (2013). "Sorption mechanism of anionic dyes on pecan nut shells (*Carya illinoensis*) using batch and continuous systems." *Industrial Crops and Products* 48: 89-97.
- Aguiar, C. R., *et al.* (2016). "Adsorption of Basic Yellow 28 onto chemically-modified activated carbon: Characterization and adsorption mechanisms." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 94(5): 947-955.
- Akbulut, S., *et al.* (2007). "Modification of clayey soils using scrap tire rubber and synthetic fibers." *Applied clay science* 38(1): 23-32.
- Aksu, Z. (2002). "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*." *Process Biochemistry* 38(1): 89-99.
- Aksu, Z. (2005). "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review." *Process Biochemistry* 40(3): 997-1026.
- Al-Asheh, S., *et al.* (2003). "The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites." *Adsorption Science & Technology* 21(5): 451-462.
- Alver, E. and A. Ü. Metin (2012). "Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies." *Chemical Engineering Journal* 200: 59-67.
- Arikan, A., *et al.* (2016). "Referees and Advisory Board."
- Attia, A. A., *et al.* (2008). "Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies." *Dyes and Pigments* 76(1): 282-289.
- Başer, İ. v. İ. (1990). "Boyarmadde Kimyası." Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü yayını 216.
- Berkan (2010). *Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemyle Cr(III)'ün Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir, Osmangazi Üniversitesi. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Bhat, R. and C. Watzl (2007). "Serial killing of tumor cells by human natural killer cells–enhancement by therapeutic antibodies." *PloS one* 2(3): e326.
- Chen, Y.-M., *et al.* (2011). Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solution using soil nano-clays. International conference on environment science and engineering, IPCBEE.
- Christie, R. M. (2001). *Colour chemistry*, Royal Society of Chemistry.
- Dada, A., *et al.* (2012). "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk." *IOSR Journal of Applied Chemistry* 3(1): 38-45.
- Dakiky, M., *et al.* (2002). "Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents." *Advances in environmental research* 6(4): 533-540.

- de Castro Dantas, T. N., *et al.* (2004). "Use of microemulsions for removal of color and dyes from textile wastewater." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79(6): 645-650.
- De Lisi, R., *et al.* (2007). "Adsorption of a dye on clay and sand. Use of cyclodextrins as solubility-enhancement agents." *Chemosphere* 69(11): 1703-1712.
- Demirbas, E., *et al.* (2008). "Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon." *Bioresource technology* 99(13): 5368-5373.
- Doğan, M., *et al.* (2007). "Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite." *Dyes and Pigments* 75(3): 701-713.
- Duc, D. S., *et al.* (2013). "Adsorption of Basic Yellow 28 in Aqueous Solution by Activated Carbon." *Asian Journal of Chemistry* 25(4): 2173.
- El Boujaady, H., *et al.* (2014). "Adsorption/desorption of direct yellow 28 on apatitic phosphate: mechanism, kinetic and thermodynamic studies." *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 16: 64-73.
- Erdem, M., *et al.* (2004). "Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite." *Minerals Engineering* 17(9): 1045-1052.
- Errais, E., *et al.* (2011). "Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters." *Desalination* 275(1): 74-81.
- Forgacs, E., *et al.* (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review." *Environment international* 30(7): 953-971.
- Grim, R. E. (1962). "Applied clay mineralogy." *GFF* 84(4): 533-533.
- Gürses, A., *et al.* (2006). "The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay." *Journal of Hazardous Materials* 131(1): 217-228.
- Hassani, A., *et al.* (2015). "Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: a comparative study by using central composite design." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(4): 2738-2749.
- He, F., *et al.* (2004). "Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium." *Chemosphere* 57(4): 293-301.
- Ho, Y.-S. and G. McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* 34(5): 451-465.
- Kabak, H. (2008). "Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi." *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.*
- Kertmen, M. (2006). "Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması." *Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Kocatürk, S. (2008). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by keratin, *Ege Üniversitesi.*
- Koçer, O. (2013). Zeytin posası (pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu. *Fen bilimleri enstitüsü. Kilis, Kilis 7 Aralık Üniversitesi. Yüksek lisans.*
- Konicki, W., *et al.* (2015). "Study on efficient removal of anionic, cationic and nonionic dyes from aqueous solutions by means of mesoporous carbon nanospheres with empty cavity." *Chemical Engineering Research and Design* 94: 242-253.
- Kumar, K. V. (2006). "Comments on "Adsorption of acid dye onto organobentonite"." *Journal of Hazardous Materials* 137(1): 638-639.

- Lagergren, S. (1898). "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe." *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar* 24: 1-39.
- Lourenco, N., *et al.* (2001). "Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor." *Journal of Biotechnology* 89(2): 163-174.
- Malik, P. K. (2003). "Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36." *Dyes and Pigments* 56(3): 239-249.
- Mitchell, J. K. and K. Soga (2005). "Fundamentals of soil behavior."
- Mittal, A. K. and S. Gupta (1996). "Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies." *Water science and technology* 34(10): 81-87.
- Mohammadi, A. S., *et al.* (2013). "Equilibrium and Kinetic Studies on the Adsorption of Acid Yellow 36 Dye by Pinecone." *Archives of Hygiene Sciences* 2(4): 158-164.
- Moore, D. M. and R. C. Reynolds (1989). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford university press Oxford.
- Murray, H. H. (2000). "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview." *Applied clay science* 17(5): 207-221.
- Njoku, V., *et al.* (2014). "Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption." *Chemical Engineering Journal* 250: 198-204.
- Nollet, H., *et al.* (2003). "Removal of PCBs from wastewater using fly ash." *Chemosphere* 53(6): 655-665.
- O'Neill, C., *et al.* (1999). "Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74(11): 1009-1018.
- Olgun, A. and N. Atar (2009). "Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste." *Journal of Hazardous Materials* 161(1): 148-156.
- Ouahabi, I. E., *et al.* (2015). "Adsorption of a cationic dye (Yellow Basic 28) onto the calcined mussel shells: Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Parameters." *Mediterranean Journal of Chemistry* 4(5): 261-270.
- Özacar, M. and İ. A. Şengil (2005). "Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust." *Bioresource technology* 96(7): 791-795.
- Özcan, A., *et al.* (2007). "Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19." *Journal of Hazardous Materials* 140(1): 173-179.
- Öztürk, A. and E. Malkoc (2014). "Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile." *Applied Surface Science* 299: 105-115.
- Pizzi, N. G. (2011). *Water treatment operator handbook*, American Water Works Association.
- Rahman, I., *et al.* (2005). "Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process." *Bioresource technology* 96(14): 1578-1583.

- Reife, A. and H. S. Freeman (1996). "Carbon adsorption of dyes and selected intermediates." *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*: 3-31.
- Robinson, T., *et al.* (2001). "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." *Bioresource technology* 77(3): 247-255.
- Saeed, M., *et al.* (2015). "Removal of industrial pollutant (Reactive Orange 122 dye) using environment-friendly sorbent *Trapa bispinosa*'s peel and fruit." *International Journal of Environmental Science and Technology* 12(4): 1223-1234.
- Şahan, T. and D. Öztürk (2014). "Investigation of Pb (II) adsorption onto pumice samples: application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology." *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(5): 819-831.
- Saiful Azhar, S., *et al.* (2005). "Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse."
- Salari, D., *et al.* (2009). "The photooxidative destruction of C.I. Basic Yellow 2 using UV/S₂O₈²⁻ process in a rectangular continuous photoreactor." *Journal of Hazardous Materials* 166(1): 61-66.
- Şengül, F. and E. Y. Küçükgül (1990). Çevre mühendisliğinde fiziksel-kimyasal temel işlemler ve süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Tappe, H., *et al.* (2000). *Reactive Dyes*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Tasmakıran, A. F. (2010). Ziraî yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Teker, M., *et al.* (1997). "Adsorption of cobalt by activated carbon from the rice hulls." *Journal of Environmental Science & Health Part A* 32(8): 2077-2086.
- Waring, D. R. and G. Hallas (2013). *The chemistry and application of dyes*, Springer Science & Business Media.
- Welham, K., *et al.* (2000). "Characterization of fungal spores by laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry." *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 14(5): 307-310.
- Yener, J., *et al.* (2006). "Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite." *Journal of Colloid and Interface Science* 294(2): 255-264.
- Yılmaz, N. (2007). "Doğal Kil Minerali Bentonit İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu." Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Sivas.
- Zhao, G., *et al.* (2011). "Sulfonated Graphene for Persistent Aromatic Pollutant Management." *Advanced Materials* 23(34): 3959-3963.

ÖZGEÇMİŞ

14.07.1991 yılında İran'ın Urmia şehrinde dünyaya geldim. Lise eğitimimi Özel Andishe Borna Lisesi'nde tamamladım. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimime devam ettim. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım ve eğitime hala devam etmekteyim.

