



**T.C.**

**AKSARAY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ULTRASONİK ORTAMDA MANYETİK NANOPARTİKÜLLER  
KULLANARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYA GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fatma Nur ÇATLIOĞLU**

**TEZ DANIŞMANI**

**Prof. Dr. Berkant KAYAN**

**AKSARAY, 2019**



**T.C.**

**AKSARAY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ULTRASONİK ORTAMDA MANYETİK NANOPARTİKÜLLER  
KULLANARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYA GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fatma Nur ÇATLIOĞLU**

**TEZ DANIŞMANI**

**Prof. Dr. Berkant KAYAN**

**AKSARAY, 2019**

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 152305001 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, **Fatma Nur ÇATLIOĞLU** tarafından hazırlanan “**ULTRASONİK ORTAMDA MANYETİK NANOPARTİKÜLLER KULLANARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYA GİDERİLMESİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Analitik Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir

**Danışman: Prof. Dr. Berkant KAYAN**

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

**Üye: Dr. Öğretim Üyesi Hasan KOÇYİĞİT**

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

**Üye: Dr. Öğretim Üyesi Ersan TURUNÇ**

Mersin Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 21/01/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden olduğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.



**Fatma Nur ÇATLIOĞLU**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini, ilgisini ve yardımlarını, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen saygı değer ve pek kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Berkant KAYAN'a sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Aynı zamanda eğitimimi tamamlayabilmem için sonuna kadar arkamda olup desteğini, sevgisini ve anlayışını esirgemeyen, eğitime zaman ayırmam da büyük desteği olan çok değerli ve sevgili Doğuş Çay Kalite Güvence, Çevre ve İsg Müdürü Sayın Zühre TÜRKOĞLU'na minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatı boyunca başarısı ile idolüm olan, lisans eğitimim boyunca beni okutan ve her türlü desteğini esirgemeyen ablam Dr. Arş. Gör. Esra CİNAN'a ve tüm hayatını çocuklarına adayan, bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan annem Hatice ORAL'a sevgilerimle teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü desteğini esirgemeyen sevgili eşim Enes ÇATLIOĞLU'na ve bebeğimin bakımını üstlenerek manevi desteğini esirgemeyen biricik kızımın halası Sema AYRILMIŐ'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda tecrübelerini esirgemeyen Sema AKAY'a ve laboratuvar çalışma arkadaşım Nazmiye Bahar BİLGE'ye teşekkür ederim.

Fatma Nur ÇATLIOĞLU  
AKSARAY, 2019

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	i
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ii
<b>ÖZET</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	ix
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	5
2.1. Boya Nedir?.....	5
2.1.1. Suda çözünen boyalar.....	5
2.1.2. Suda çözünmeyen boyalar.....	5
2.2. Boyarmadde Nedir?.....	5
2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırma.....	5
2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırma.....	6
2.2.3. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma.....	8
2.2.4. Sentetik gıda boyları.....	8
2.3. Boyarmaddelerin Giderim Yöntemleri.....	9
2.3.1. Fiziksel yöntemler.....	9
2.3.2. Kimyasal yöntemler.....	14
2.3.3. Biyolojik yöntemler.....	15
2.4. Ultrason Teknolojisi.....	17
2.4.1. Akustik kavitasyon.....	17
2.5. Nanopartiküller.....	18
2.6. Manyetik Nanopartiküller.....	19
2.7. Biyokömür & Hidrokömür (Biochar & Hydrochar).....	19
2.7.1. Biyokömür.....	19
2.7.2. Hidrokömür.....	20
2.8. Adsorbentler.....	20
2.8.1. Düşük maliyetli doğal adsorbentler.....	20
2.9. Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology, RSM).....	21
2.9.1. Box-Behnken tasarımı.....	22
2.10. Çalışmalarda Kullanılan Boyarmaddeler Hakkında Bilgi.....	23
2.10.1. Metilen mavisi.....	23
2.10.2. Brilliant siyah BN.....	23
2.10.3. Asit kırmızısı 1.....	24
2.11. Boya Giderimleri İle İlgili Önceki Çalışmalar.....	25
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM</b> .....	31
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	31
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	31
3.3. Yöntem.....	32
3.3.1. Manyetik nanopartiküllerin sentezi.....	32
3.3.2. Kullanılan adsorbentlerin karakterizasyonu.....	34
3.4. Deneysel Dizayn ve Optimizasyon.....	44
3.4.1. Manyetik hale getirilmeden önceki çalışmalar.....	49
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA</b> .....	50
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	71

<b>KAYNAKLAR</b> .....	73
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	79



## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### ULTRASONİK ORTAMDA MANYETİK NANOPARTİKÜLLER KULLANARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYA GİDERİLMESİ

Fatma Nur ÇATLIOĞLU

Aksaray Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Analitik Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Berkant KAYAN

#### ÖZET

Teknolojinin gelişmesiyle her geçen yıl endüstride artış gösteren renkli atıksular, ekosistem üzerinde ciddi tehdit unsuru olmaya başlamıştır. Endüstride kullanılan çeşitli boyarmaddelerin atık sulardan giderimi için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Ultrasonik sistemlerde yapılan giderim çalışmalarında bu yöntemlerden biridir.

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlardaki Brilliant Siyah BN, Metilen Mavisini ve Asit Kırmızısı 1 boyarmaddelerinin, ultrasonik banyoda farklı sıcaklık ve zamanlarda, manyetik hale getirilmiş portakal kabuğu, muz kabuğu ve zeolitik tüf adsorbentleri ile adsorpsiyon verimlilikleri incelenmiştir. Adsorpsiyon sonrası boyarmadde konsantrasyonları UV-VIS Spektrometre ile ölçülmüştür. Bu boyarmaddelerin adsorpsiyon çalışmalarında yanıt yüzey yöntemi kullanılmış ve Box-Behnken dizayn yöntemi kullanılarak deneysel optimizasyonlar yapılmıştır. Ultrasonik ortamdaki yapılan çalışmalar sonucunda Brilliant Siyah BN boyarmaddesi maksimum % 90,41 oranında, Metilen Mavisini boyarmaddesi maksimum % 91,23 oranında ve Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin maksimum % 73,23 oranında adsorbe oldukları tespit edilmiştir. Saf, manyetik ve adsorpsiyon sonrası adsorbentler SEM, EDX, BET ve XRF analizleri ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Ultrasonik, Manyetik nanopartikül, Boyarmadde, Optimizasyon, Yanıt yüzey yöntemi, Metilen mavisini, Brilliant siyah BN, Asit kırmızısı 1.

**Ocak, 2019; 79 sayfa**

**M.Sc. THESIS**

**REMOVAL OF DYE FROM AQUEOUS SOLUTION USING MAGNETIC  
NANOPARTICLES IN ULTRASONIC MEDIUM**

**Fatma Nur ÇATLIOĞLU**

**Aksaray University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Analytical Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Berkant KAYAN**

**ABSTRACT**

With the development of technology, the colored wastewater, which has been increasing in industry year after year, has become a serious threat to the ecosystem. Many methods are used for removal from wastewater of various dyes used in the industry. The ultrasonic systems is one of these methods.

In this study, adsorption efficiency of Brilliant Black BN, Methylene Blue and Acid Red 1 dyes of different concentrations in the presence of magnetized banana peel, orange peel and zeolitic tuff adsorbents at different temperatures and times in ultrasonic bath were investigated. After adsorption dye concentrations were measured by UV-VIS Spectrometer. The response surface method was used in adsorption studies of these dyes and experimental optimizations were made with Box-Behnken design method. As a result of the studies carried out in the ultrasonic environment, it was determined that Brilliant Black BN dye was adsorbed at a maximum of 90,41 %, Methylene blue dye maximum 91,23 % and Acid Red 1 dye adsorption maximum 73,23 %. The pure, magnetic and after adsorption adsorbents were characterized by SEM, EDX, BET and XRF analyzes.

**Keywords:** Adsorption, Ultrasonic, Magnetic nanoparticle, Dyestuff, Optimization, Response surface methodology, Methylene blue, Brilliant black BN, Acid red 1.

**January, 2019; 79 pages**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1.1. Tekstil atıksuyunun çevreye olan etkisinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.2. Renkli atıksu üreten firmaların endüstriyel bazda dağılımı. ....	4
Şekil 2.1. Ultrason sonucu oluşan kabarcığın sıvıdaki ses alanına yayılması. ....	18
Şekil 2.2. Metilen Mavisinin molekül yapısı. ....	23
Şekil 2.3. Brilliant Siyah BN'nin molekül yapısı. ....	24
Şekil 2.4. Asit Kırmızısı 1'in molekül yapısı. ....	25
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan ultrasonik banyo.....	31
Şekil 3.2. Tüfün manyetikleştirme aşamaları.....	33
Şekil 3.3. Saf portakal kabuğu partiküllerinin SEM görüntüleri.....	35
Şekil 3.4. Saf portakal kabuğu partiküllerinin EDX analiz sonucu.....	35
Şekil 3.5. Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin SEM görüntüleri. ....	36
Şekil 3.6. Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin EDX analiz sonucu. ....	36
Şekil 3.7. Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası SEM görüntüsü.....	37
Şekil 3.8. Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası EDX analiz sonucu. ....	37
Şekil 3.9. Saf muz kabuğu partiküllerinin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 3.10. Saf muz kabuğu partiküllerinin EDX analiz sonucu.....	38
Şekil 3.11. Manyetik muz kabuğu partiküllerinin SEM görüntüleri. ....	39
Şekil 3.12. Manyetik muz kabuğu partiküllerinin EDX analiz sonucu. ....	39
Şekil 3.13. Manyetik muz kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası SEM görüntüleri. ....	40
Şekil 3.14. Manyetik muz kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası EDX analiz sonucu. ....	40
Şekil 3.15. Saf zeolitik tüf partiküllerinin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 3.16. Zeolitik tüfün EDX sonucu.....	41
Şekil 3.17. Manyetik zeolitik tüf partiküllerinin SEM görüntüleri. ....	42
Şekil 3.18. Manyetik zeolitik tüf partiküllerinin boya giderimi sonrası SEM görüntüleri. ....	42
Şekil 4.1. Brilliant Siyah BN için artık değerlerin normal olasılık grafiği.....	53
Şekil 4.2. Brilliant Siyah BN için artık değerlerin - tahmini değer grafiği.....	53
Şekil 4.3. Brilliant Siyah BN için tahmini değerlerin - gerçek değer grafiği. ....	54
Şekil 4.4. Konsantrasyon ve adsorbent miktarı faktörlerinin Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi. ....	54
Şekil 4.5. Adsorbent miktarı ve sıcaklık faktörlerinin Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi. ....	55
Şekil 4.6. Adsorbent miktarı ve zaman faktörlerinin Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi. ....	56
Şekil 4.7. Metilen Mavisi için artık değerlerin normal olasılık grafiği. ....	60
Şekil 4.8. Metilen Mavisi için artık değerlerin - tahmini değer grafiği. ....	60
Şekil 4.9. Metilen Mavisi için tahmini değerlerin - gerçek değer grafiği.....	61
Şekil 4.10. Konsantrasyon ve adsorbent miktarı faktörlerinin Metilen Mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi. ....	61
Şekil 4.11. Sıcaklık ve adsorbent miktarı faktörlerinin Metilen Mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi. ....	62

<b>Şekil 4.12.</b> Zaman ve adsorbent miktarı faktörlerinin Metilen Mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi. ....	63
<b>Şekil 4.13.</b> Asit Kırmızısı 1 için artık değerlerin normal olasılık grafiği. ....	67
<b>Şekil 4.14.</b> Asit Kırmızısı 1 için artık değerlerin - tahmini değer grafiği. ....	67
<b>Şekil 4.15.</b> Asit Kırmızısı 1 için tahmini değerlerin - gerçek değer grafiği. ....	68
<b>Şekil 4.16.</b> Konsantrasyon ve adsorbent miktarı faktörlerinin Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi. ....	68
<b>Şekil 4.17.</b> Sıcaklık ve adsorbent miktarı faktörlerinin Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi. ....	69
<b>Şekil 4.18.</b> Zaman ve adsorbent miktarı faktörlerinin Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi. ....	70



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Boyarmaddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması.....	7
Çizelge 2.2. $R_L$ (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri.....	12
Çizelge 2.3. Endüstriyel etikardan mevcut boya çıkarma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlar. ....	16
Çizelge 3.1. Saf ve manyetik adsorbentlerin BET sonuçları. ....	43
Çizelge 3.2. PK, MK ve ZT'nin kimyasal bileşimleri (XRF sonuçları). ....	44
Çizelge 3.3. Brilliant Siyah BN boyarmaddesi için bağımsız değişkenleri ile deneysel aralık ve seviyeleri. ....	45
Çizelge 3.4. Brilliant Siyah BN/MPK için Box Behnken deneysel dizayn modeli. ...	45
Çizelge 3.5. Metilen Mavisi boyarmaddesi için bağımsız değişkenleri ile deneysel aralık ve seviyeleri.....	46
Çizelge 3.6. Metilen Mavisi/MMK için Box-Behnken deneysel dizayn modeli. ....	46
Çizelge 3.7. Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesi için bağımsız değişkenleri ile deneysel aralık ve seviyeleri.....	47
Çizelge 3.8. Asit Kırmızısı 1/MZT için Box-Behnken deneysel dizayn modeli. ....	48
Çizelge 3.9. Manyetik hale getirilmeyen ve manyetik hale getirilen adsorbentler ile optimum şartlarda yapılan % adsorpsiyon sonuçları. ....	49
Çizelge 4.1. Brilliant Siyah BN/MPK için Box-Behnken deneysel dizayn ve adsorpsiyon sonuçları. ....	50
Çizelge 4.2. Brilliant Siyah BN için adsorpsiyon varyans regresyon modelinin analizi.....	51
Çizelge 4.3. Metilen Mavisi/MMK için Box-Behnken deneysel dizayn ve adsorpsiyon sonuçları. ....	57
Çizelge 4.4. Metilen Mavisi için adsorpsiyon varyans regresyon modelinin analizi. 58	
Çizelge 4.5. Asit Kırmızısı 1/MZT için Box-Behnken deneysel dizayn ve adsorpsiyon sonuçları. ....	64
Çizelge 4.6. Asit Kırmızısı 1 için adsorpsiyon varyans regresyon modelinin analizi.....	65

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>a<sub>L</sub></b>	Adsorpsiyon Enerjisine Bağlı Olan Sabit (1/mg)
<b>AOP</b>	İleri Oksidasyon Prosesleri
<b>AR1</b>	Asit Kırmızısı 1
<b>b(a<sub>L</sub>)</b>	Langmuir Sabiti (1/mg)
<b>BB</b>	Brilliant Siyah BN
<b>BC</b>	Biochar (Biyokömür)
<b>BET</b>	Brunauere-Emmette-Teller
<b>C<sub>0</sub></b>	Maddenin Çözeltideki Başlangıç Derişimi (mg/L)
<b>C<sub>e</sub></b>	Adsorpsiyon Sonrası Çözeltide Kalan Maddenin Konsantrasyonu (mg/L)
<b>EDS</b>	Enerji Dağılımlı Spektroskopisi
<b>EDX</b>	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
<b>FT-IR</b>	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>HTC</b>	Hidro Termal Karbonizasyon
<b>k<sub>2</sub></b>	Yalancı İkinci Mertebe Oran Sabiti
<b>k<sub>ads</sub></b>	Birinci Mertebe Modelinin Oran Sabiti
<b>K<sub>F</sub></b>	Adsorpsiyon Kapasitesi (1/g)
<b>K<sub>L</sub></b>	Adsorbantın Adsorplanma Kapasitesine Bağlı Olan Sabit (1/g)
<b>KOİ</b>	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
<b>MB</b>	Metilen Mavisi
<b>MMK</b>	Manyetik Muz Kabuğu
<b>MPK</b>	Manyetik Portakal Kabuğu
<b>MZT</b>	Manyetik Zeolitik Tüf
<b>n</b>	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Birimsiz)
<b>pH</b>	Hidrojen İyonlaşmasının Aktivitesi
<b>ppm</b>	Miligram/Litre
<b>R<sup>2</sup></b>	Korelasyon Katsayısı
<b>R<sub>L</sub></b>	Dağılma Sabiti
<b>RSM</b>	Yanıt Yüzey Yöntemi
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>US</b>	Ultrases
<b>UV</b>	Ultraviyole Işınım
<b>UV/VIS</b>	Mor Ötesi/Görünür Bölge Spektroskopisi
<b>q<sub>e</sub></b>	Denge Durumunda Birim Adsorbanda Adsorplanan Madde Miktarı (mg/g)
<b>Q<sub>max</sub></b>	Adsorbantın Maksimum Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
<b>q<sub>t</sub></b>	t Anındaki Adsorplanmış Hedef Moleküllerin Miktarı (mg/g)
<b>X<sub>0</sub></b>	Adsorbent Derişimi (g/L)
<b>XRF</b>	X-ışını Floresansı
<b>XRD</b>	X-ışını Difraksiyon
<b>λ</b>	Dalga Boyu
<b>Ω</b>	Direnç (ohm)

## 1. GİRİŞ

Nüfusun giderek artışı, şehirleşme ve sürekli gelişen teknoloji zamanla doğal kaynakların hızlı bir şekilde tüketilmesine neden olmaktadır. Üretim ve tüketimde artış oldukça sanayi nedenli atıkların oluşması da kaçınılmaz olmuştur. Gelişen teknolojilerin topluma ve bireylere kazandırdıkları avantajların yanında çevre açısından da büyük problemler yaratmaktadır. Atıkların yapısı ve miktarı gitgide ciddi boyutlara ulaştığı için çevre kirliliğinin ve bunun yanında su kirliliğinin de artışına neden olmaktadır (Tanyıldızı, 2016). Su insan sağlığı için hayati önem taşıyarak dünyadaki yaşamın tüm yönlerine etki eder.

Global olarak tekstil, gıda, kozmetik, deri, plastik, kâğıt ve baskı gibi farklı endüstriler tarafından 10.000'den fazla farklı boya ve pigmentin kullanıldığı düşünülmektedir (Sohni vd., 2017). Finansal raporlara göre, her yıl  $7 \times 10^5$  tondan fazla boya maddesi üretilmekte ve bu eğilim dünya pazarında sürekli bir artış göstermektedir. Boyaların ve pigmentlerin yaklaşık %15-20'sinin boyama işlemlerinden çıkan atık suya karıştığı düşünülmektedir (Babaei vd., 2017). Özellikle tekstil endüstrileri ciddi miktarlarda su, boya ve diğer toksik kimyasalları kullanmaktadırlar. Kimyasal yapılarından ötürü ışığa, suya ve farklı kimyasal oksitleyici etkenlere maruz kaldıklarında ise renk solmalarına karşı oldukça direnç gösterirler (Yakın, 2015).

Renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltıp fotosentetik aktiviteyi de olumsuz olarak etkiler ve bunların yanı sıra estetik olarak olumsuz yönde etkilemektedirler. Bu atıksular çoğunlukla yüksek pH ve renk içeriği, düşük biyolojik parçalanabilirlik gibi özelliklerinden dolayı kirli atıksular olarak değerlendirilmektedirler. Tekstil ürünlerindeki çeşit artışı ve bu artışa bağlı olarak yüksek değişkenlikte kimyasal özelliklere sahip birçok boyarmaddenin tüketilmesinden dolayı tekstil sektöründen açığa çıkan atıksu arıtımını daha zorlaştırmaktadır (Uçar, 2009).

Tekstil endüstrilerinden açığa çıkan atık sular, suda çözünebilirliği yüksek, kanserojen ve mutajenik olarak bazı boyalar açısından zengindir. Su kirliliğinin ana etkenlerinden birisi olarak bu atık sular giderilmez ise alıcı sudaki yaşam, insan sağlığı ve çevre üzerinde ciddi bir tehlike göstermektedir. Aynı zamanda, boyalar ve organik

pigmentlere olan taleplerin artmasıyla, mevcut durumdaki durumu yıllık % 6'lık bir artışla 2019'a kadar 19.5 milyar dolara çıktığı rapor edilmiştir ("Dünya Boyaları ve Organik Pigmentler Pazarı", 2015) (Sohni vd., 2017).

Yoğun çalışmalar sonucu, renkli alerjenlerin kimyasal ve biyolojik asimilasyonlara maruz kalabileceği, ötrofikasyona neden olabildiği, çözünmüş oksijeni tüketebildiği, akarsu yataklarındaki tekrar eden oksijenirasyonu önlediği ve genotoksisiteyi ve mikrotoksisiteyi hızlandıran metal iyonlarını tecrit etme eğiliminde olduğu ortaya çıkarılmıştır. Renkli atıksulara düzensiz ve aşırı maruziyetin sonucu, geniş bir yelpazede bağışıklık bastırması, solunum, dolaşım, merkezi sinir ve nörodavranış bozuklukları, alerji, otoimmün hastalıklar, multiplmiyelom, lösemi, kusma, hiperventilasyon, uykusuzluk, bolca ishal, salivasyon, siyanoz, sarılık, kuadripleji, doku nekrozu, göz (veya cilt) enfeksiyonları, hatta akciğer ödeminde tahrişe sebep olabilir (Verma vd., 2012).

Atık suların oluşması önlenemeyeceği için arıtma ve tekniğine uygun bir uzaklaştırma sistemiyle çevreye zararlı etkileri azaltılabilir. Sonuç olarak günümüzde mühendisler sürekli olarak su arıtım sürecinde en ekonomik ve en verimli yöntemi aramaktadırlar.

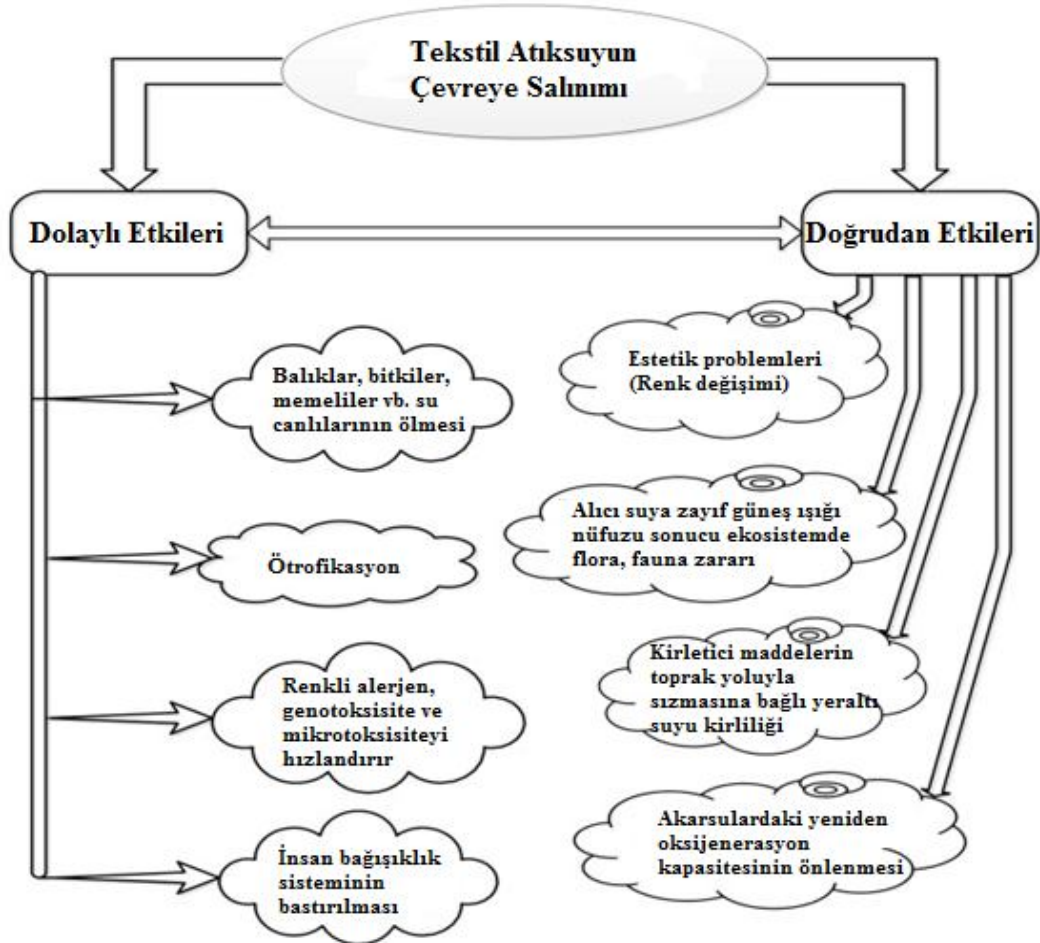
Çevre bilimcileri filtrasyon, koagülasyon, flokülasyon, parçalanma, adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemleri benimsemiş olup bu derece tehlikeli tehditlerin üstesinden gelmek için kullanmışlardır. Bununla birlikte, rapor edilen yöntemler, çamur oluşumu problemleri olan, zaman alan, maliyeti sınırlı ve karmaşıktır. Bu nedenle, sürdürülebilir yaklaşımla sulu ortamdan zehirli kimyasalların ve boyaların uzaklaştırılması adına yeterli bir teknik geliştirilmesi ciddi anlamda önemli ve gereklidir. Çeşitli yaklaşımlar arasında nanopartiküllere dayalı adsorbanlar, nanopartiküllerin daha yüksek yüzey/hacim oranına sahip olması ve dolayısıyla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasından dolayı atık suların arıtılması için verimli bir alternatif yöntem olarak kabul edilmektedir (Chaudhary vd., 2016).

Çoğu sentetik boyalar, geleneksel atık su arıtma tesislerinde genellikle güneş ışığı altında yüksek stabilite ve mikrobik saldırı ve sıcaklığa karşı direnç yoluyla bozunması uygun bulunmamıştır. Bu bileşiklerin çevresel etkilerini ve tehlikelerini azaltmak için renksizleştirme ve parçalama gibi güçlü ve pratik yöntemlere yönelik araştırmalar, son 10 yılda büyük ilgi görmüştür. Bu yöntemler arasında olan adsorpsiyon ve ileri

oksidasyon prosesleri (AOP) kirli suların renksizleştirilmesi için uygun sonuçlar vermiştir (Babaei vd., 2017).

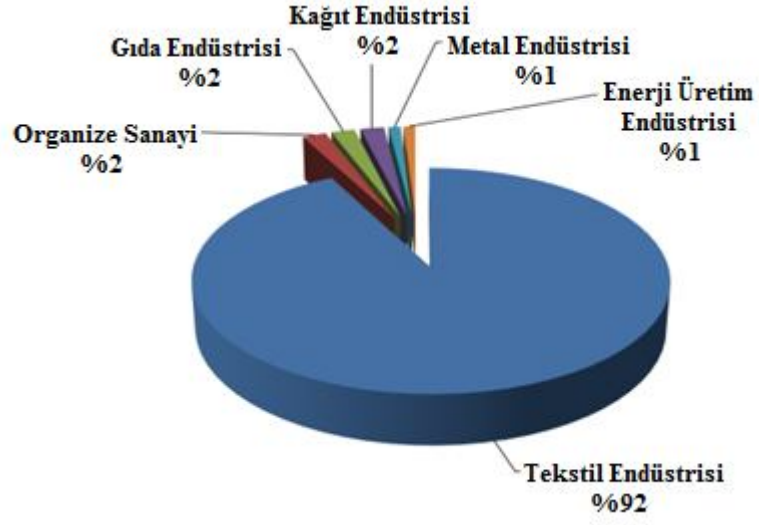
Atık su arıtımı için son zamanlarda sonokimyasal degradasyon olası bir yöntem olarak tanıtılmış olup halojenli hidrokarbonların, böcek öldürücü bileşenlerin ve boya bozunması için başarılı bir yöntem olduğu rapor edilmiştir. Bu uygulamada ultrason dalgaları, yüksek sıcaklık ve basınç ile kabarcıkların hızlı bir şekilde büyümesine ve çözelti içindeki kabarcıkların çökmesine neden olmaktadır. Kabarcıkların yakınındaki yüksek sıcaklık, termal olarak suyun ayrışmasına neden olup organik kirleticilerin seçici olmayan oksidasyonu için güçlü bir oksidan olarak hidroksil radikalleri üretir (Farhadi vd., 2017).

Tekstil atıksularının şematik olarak çevreye olan etkileri Şekil 1.1’ de verilmiştir.



Şekil 1.1. Tekstil atıksuyunun çevreye olan etkisinin şematik gösterimi (Verma vd., 2012).

Renkli atıksu üreten firmaların 2013'teki endüstriyel bazda dağılımları Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Renkli atıksu üreten firmaların endüstriyel bazda dağılımı (Tübitak, 2013).

## **2. KAYNAK ÖZETLERİ**

### **2.1. Boya Nedir?**

Boyarmaddeye çeşitli katkı maddelerin katılması sonucu elde edilen bileşiğe boya denir. Bir yüzeye dispersiyon veya çözelti olarak uygulanması sonucu renk katan maddedir. Bağlayıcıyla karışmış ancak çözünmemiş karışımlar olup kristal ve partikül yapıları korunur. Anorganik veya organik yapıda bulunabilir ve uygulandıkları yüzeyi değişime uğratmadan kazınarak bu yüzeylerden ayrıştırılabilirler. Uygulandıkları yüzey alanları tekstil elyaf, deri, kürk, kağıt veya plastik maddeler olabilir. Boyalar aşağıdaki gibi iki gruba ayrılır (Ayça, 2008).

#### **2.1.1. Suda çözünen boyalar**

Boya içerisinde sülfonik asit grubunun varlığı ile suda çözünürlük özelliği meydana gelir. Suda çözünmeyen boyaların bir kısmı sülfonlanarak suda çözünür duruma getirilebilir (Ayça, 2008).

#### **2.1.2. Suda çözünmeyen boyalar**

Bu tür boyalar farklı yöntemler ile tekstil materyallerine uygulanabilir ve sınıflandırması yüzeyde çözünen boyalar, geçici çözünen boyalar, pigmentler, oxazin boyalar ve tiyazin boyalar şeklindedir (Ayça, 2008).

### **2.2. Boyarmadde Nedir?**

Renklendirmede kullanılan kimyasal bileşiklere denir. Sulu çözelti veya dispersiyon şeklinde uygulanırlar. Kristal yapılarını geçici olarak bozan organik bileşikler olup uygulandıkları materyalin kimyasını önemli ölçüde değiştirirler. Boya gibi yıkama, sürtme veya silme gibi faaliyetler ile uygulandığı yüzeyden ayrıştırılamazlar.

#### **2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırma**

##### **2.2.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler**

Bu boyarmaddeler bünyesinde en az bir adet tuz oluşturabilen grup bulundurur. Bu tür boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılırlar.

**Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler:** Bu moleküller bünyelerinde daha çok sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ), asitlerin sodyum tuzlarını barındırırlar: ( $-\text{SO}_3\text{Na}$  ve  $-\text{COONa}$ ). Buradaki renk, anyonun mezomerisinden dolayı meydana gelir. Asit ve direkt boyarmaddeler bu grubun örneğidir.

**Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler:** Molekül içerisindeki çözünürlüğü sağlayan bazik grup (örneğin  $-\text{NH}_2$ ), asitler ile tuz oluşturmuş olarak bulunur. Burada asit olarak organik asitler ( $\text{HCl}$ ) ya da  $(\text{COOH})_2$  gibi organik asitler kullanılır.

**Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler:** Bu moleküller hem asidik hem de bazik gruplar bulundurur. Boyama esnasında bazik ya da nötral koşullarda anyonik boyarmadde gibi davranış sergilerler (Başer ve İnanıcı, 1990).

#### **2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler**

- Substratta çözünen boyarmaddeler,
- Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler,
- Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler,
- Polikondensasyon boyarmaddeler,
- Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler,
- Pigmentler.

#### **2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırma**

- Bazik boyarmaddeler,
- Asit boyarmaddeler,
- Direkt boyarmaddeler,
- Mordan boyarmaddeler,
- Reaktif boyarmaddeler,
- Küpe boyarmaddeleri,
- İnkişaf boyarmaddeleri,
- Metal-kompleks boyarmaddeler,
- Dispersiyon boyarmaddeleri,
- Pigment boyarmaddeleri.

### 2.2.2.1. Bazik (Katyonik) boyarmaddeler

Katyonik boyarmadde olarakta bilinmekte. Bunun nedeni çözelti içinde molekülünün renkli kısmı pozitif yüklü iyon haline geçmesidir. Bazik boyarmaddeler çoğunlukla organik boyaların hidroklorürleri halinde bulunurlar. Baz halinde mumların, gıdaların, ayakkabı cilalarının renklendirilmesi işleminde kullanılırlar. İpek, pamuk ve yün üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı çok mukavemetli değildir (URL-6).

### 2.2.2.2. Asidik (Anyonik) boyarmaddeler

Asit boyarmaddelerinin renkli kısmı  $-SO_3Na^+$  şeklinde olup, molekülde bir veya daha fazla  $-SO_3H$  sülfonik asit grubu veya  $-COOH$  karboksilik asit grubu bulundurlar (Başer ve İnanıcı, 1990). Bundan dolayı anyonik boyarmaddelerdir (Eren, 2009). Öncelikli olarak ipek, yün, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile deri, kâğıt e besin maddelerinin boyanması işleminde kullanılırlar. Boyamanın asidik banyolarda gerçekleştirilmesi ve neredeyse hepsinin organik asitlerin tuzları olmasından dolayı asit boyarmadde denilir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Boyarmaddeler uygulama yöntemlerine göre Çizelge 2.1'deki gibi sınıflandırılmıştır.

**Çizelge 2.1.** Boyarmaddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması (URL-9).

Boyarmadde	Uygulandığı Lif	Uygulama Metodu	Kromofor Grup
Asit	Yün, ipek, kâğıt, deri, mürekkep	Nötr ya da asidik boya banyosunda	Azo, antrakinin, metal kompleks
Bazik	Kâğıt, akrilik ve mürekkep	Asidik boya banyosu	Siyanin, hemisiyanin, azo, azin, oksazin
Direk	Pamuk, kâğıt, rayon ve deri	Nötr ya da hafif bazik tuzlu banyo	Azo, stilben, ftalosiyenin
Dispers	Polyester, akrilik, asetat, plastik	Yüksek sıcaklıkta dispersiyon olarak	Azo, antrakinin, benzodifuran
Küp	Pamuk, rayon, yün	Bazik ortamda indirgenerek	Antrakinin ve indigoid
Reaktif	Pamuk, yün, ipek, poliamit	Bazik ortamda tuz kullanarak	Azo, antrakinin, ftalosiyenin
Solvent	Plastik, petrol ürünleri, vernik	Madde içinde çözünerek	Azo, antrakinin, trifenilmetan
Kükürt	Pamuk ve rayon	Bazik ortamda indirgenerek	Ara madde yapıları
Optik beyazlatıcı	Sabun, deterjan, tüm liflerde	Çözeltiden ya da dispersiyondan	Stilben, kumarin, piyrazol
Gıda ve ilaç boyarmaddeleri	Gıda ve ilaçlarda		Azo, antrakinin, karoten

### 2.2.3. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma

Yapısal olarak sınıflandırma da molekülün temel yapısı göz önünde bulundurulabilir. Aynı zamanda molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmında göz önünde bulundurulabilir. Sentez ve pratik uygulamalarına göre kimyasal sınıflandırması;

→ Azo,

→ Nitro ve nitrozo,

→ Polimetin,

→ Arilmetin,

→ Aza (18) annulen,

→ Karbonil,

→ Kükürt boyarmaddeleri şeklindedir (Başer ve İnanıcı, 1990).

#### 2.2.3.1. Azo boyarmaddeleri

Azo boyarmaddeler çoğunlukla renklendirmek amaçlı kullanılır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların yaklaşık yarısını temsil eder. Reaktif azo boyalar, parlak renk bandı, çeşitli renk tonları, su haslığı profili ve düşük enerji tüketimi ile kolay uygulama tekniği gibi benzersiz özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boyalarının çevreye salınması, ışık nüfusunu sınırlandırarak su bitkisindeki fotosentez aktivitesini yoğun olarak etkilediğinden ciddi hasarlara yol açar. Azo grupları genellikle aromatik heterosiklik veya alifatik gruplara bağlanır ve bu yan zincirler boyanın rengini vermek için gereklidir. Azo boyaları, bozulmaya karşı dirençlidir. Kaynaşmış aromatik yapıları nedeniyle uzun süre kalıcıdır (Parvez vd., 2015). Azo grupları doğal boyarmaddeler de görülmez (Yakın, 2015).

#### 2.2.4. Sentetik gıda boyaları

Bu grup boyaların sentezlerinde hemen hemen hepsinde de başlama maddelerinin kömür katranı olmasından dolayı bunlar kömür katranı boyaları olarakta isimlendirilmektedir. Sentetik gıda boyalarının çoğunun azo boyalar olarakta isimlendirilmelerinin sebebi yapılarında  $-N=N-$  grubu bulundurmalarıdır. Örneğin Brillant Siyah BN (E151) gıda boyarmaddesi (Atlı, 2010).

#### **2.2.4.1. Sentetik boyarmaddelerin avantajları**

- Renk çeşitinin oldukça zengin olması ve renklerinin parlak olması,
- Aynı koşullar uygulandığında aynı rengin meydana gelmesi,
- Boyama sürecinin oldukça kısa olması,
- Her zaman için ihtiyaç duyulan miktar temininin mümkün olması,
- Haslık değerlerinin çok iyi olması yanı sıra düşük olanlarında mevcut olması,
- Genellikle suda çözünen maddeler olmasından elyafi daha kolay boyaması.

#### **2.2.4.2. Sentetik boyarmaddelerin dezavantajları**

- Haslık değerinin düşük olduğu boyarmaddeler ile çalışırken, solmaların ortaya çıkması ve bu solmaların diğer bölgelerle renk ahengini bozması. Haslık değerlerinin yüksek olduğu boyarmaddeler ile çalışırken, solmaların olmaması.
- Kırsal bölgeleri için, doğal boyarmaddelere göre daha pahalı olması (URL-5).

### **2.3. Boyarmaddelerin Giderim Yöntemleri**

Atıksulardaki boyarmaddelerin renk giderimi için, atıksuyun çeşidine göre kullanılacak yöntemler üçe ayrılır. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir.

#### **2.3.1. Fiziksel yöntemler**

##### **2.3.1.1. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon gaz, buhar, çözülmüş maddelerin ve sıvı moleküllerinin katı bir yüzey üzerinde yoğunlaştığı bir prosesi ifade eder. Adsorpsiyon teknikleri, kirletici maddelerin konvansiyonel yöntemlere göre çok daha stabil kalması durumundaki verimliliklerinden dolayı (Jebapriya vd., 2013) ve geleneksel arıtım metotları içerisinde uygulaması daha basit, hızlı, ekonomik ve zararlı yan ürünler oluşturmamasından dolayı son yıllarda oldukça önem kazanmıştır (Biçer, 2017). Adsorpsiyon işlemlerinin avantajı, adsorpsiyon sonrasında hem adsorplayıcı hem de kirlilik yaratan türün yeniden kazanılıp değerlendirilebilir olmasıdır. Dezavantajı ise, adsorbanın rejenere edilmesinin gerekmesidir. Bu durum işlemin maliyetini artırmakta ve bazen fazla zaman almaktadır. Çamur kalitesi, su sertliği, test süresi ve test maddesi

konsantrasyonu adsorpsiyon testini etkileyen en önemli faktörlerdir (Slokar ve Marechal, 1998).

**Fiziksel adsorpsiyon:**

Katı yüzey ve adsorbent molekülleri arasındaki etkileşimin fiziksel karaktere sahip olmasına (fizisorpsiyon) denir. Van der Waals kuvvetleri ile meydana gelir. Bu yöntem için düşük sıcaklık aralığı gerekir. Bağlar zayıf ve tersinir yani geri dönüşümlüdür. Çok tabakalı adsorpsiyondur. Rejenerasyonu kolaydır (Anonim, 2016).

**Kimyasal adsorpsiyon:**

Katı yüzey ile adsorbe edilen moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin kimyasal bağdan kaynaklanmasına (kemisorpsiyon) denir (Jebapriya vd., 2013).

**Değişim (iyonik) adsorpsiyonu:**

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması olayıdır. Adsorplanmanın daha iyi olması, elektrik yükünün fazla olması ve iyon çapının küçük olmasına bağlıdır (Biçer, 2017).

**Adsorpsiyonu etkileyen faktörler:**

**Adsorbentin yüzey alanı:** Adsorbentin yüzey alanı büyüdükçe adsorbat ile etkileşiminin daha iyi olacağından adsorpsiyon da artar.

**Sıcaklık:** Adsorpsiyon olayı çoğunlukla ekzotermik reaksiyonlar üzerinden ilerlediği için sıcaklık arttıkça adsorpsiyon çoğunlukla azalır.

**Adsorbentin gözenek büyüklüğü:** Adsorbent gözenekleri ne kadar büyük olursa adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme olasılığı da o kadar artar. Dolayısıyla adsorpsiyon olayı da artar.

**pH:** Çözeltinin pH'ı adsorpsiyon için oldukça önemlidir. Hidronyum ( $H_3O^+$ ) ve Hidroksil ( $OH^-$ ) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir (Erkurt, 2006). Maddelerin nötr olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon daha yüksek oranda gerçekleşir.

Adsorbent boyutu: Küçük tanecikli adsorbent daha büyük yüzey alanına sahip olduğundan adsorplanan madde ile etkileşimi daha fazla olur. Dolayısıyla adsorpsiyon hızı da artar.

Derişim: Düşük derişimlerdeki adsorpsiyon çok daha az sürede, daha yüksek derişimlerde ise daha uzun sürede en yüksek dengeye ulaşabilir (Biçer, 2017).

Adsorpsiyon izotermi:

Ortamda bulunan serbest ve adsorplanmış moleküller dinamik denge içerisinde. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon miktarının sabit bir sıcaklıkta basınç ya da derişime bağlanan bağıntı ya da grafiğidir. Adsorpsiyon eğri tipleri bize, adsorbanın adsorbat moleküllerine karşı ilgisi, adsorbat moleküllerinin yüzeyde yönelme şekli ve adsorbanın kapasitesi hakkında bilgi verir (Avcı, 2014).

Langmuir izotermi: Bu izotermin matematiksel denklemleri;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) \cdot C_e \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot a_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e} \quad (2.2)$$

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

$C_e/q_e$ 'nin  $C_e$ 'ye göre grafiğe dökülmesi ile oluşan doğrunun eğimi  $a_L/K_L$  sabitini ve kesim noktası ise  $1/K_L$  sabitini verir.  $Q_{\max} (K_L/a_L)$  tek tabanlı adsorban kapasitesini ve adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini gösterir. Langmuir izotermi, tek tabakalı adsorpsiyonun olduğu heterojen adsorpsiyon sistemlerindeki denge durumunu tam tanımlayamaz. Bunun için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti hesaplanır (eşitlik 2.4).  $R_L$ 'nin 0-1 arasındaki değerleri (Çizelge 2.2) elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir (Erkurt, 2006).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (2.4)$$

**Çizelge 2.2.**  $R_L$  (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri (Erkurt, 2006).

<b><math>R_L</math> Değerleri</b>	<b>İzoterm Tipi</b>
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Freundlich izotermini:

Freundlich, çözümlerin adsorpsiyonu için Eşitlik 2.5'i tanımlamıştır.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'in her iki tarafının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirmiştir (Eşitlik 2.6).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.6)$$

$\log q_e$  değerinin  $\log C_e$  değerine göre grafiğe dökülmesi ile  $K_F$  ve  $n$  sabitleri elde edilir. Oluşan doğrunun eğimi  $1/n$ 'yi kesim noktası ise  $\log K_F$ 'yi verir.  $n > 1$  ise adsorpsiyon işlemi elverişlidir (Erkurt, 2006).

Adsorpsiyon kinetiği:

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon başlangıcından denge durumuna kadar elde edilen bulguların adsorplayıcı performansı, adsorplanma oranı ve sürecin işleyişi konularında bilgileri vermesidir (Özdemir, 2016).

Yalancı 1. Derece Denklem Modeli

Adsorpsiyon oranını belirlemek için kullanılan yalancı 1.derece denklemler:

$$\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = k_{ads}(q_e - q_t) \quad (2.7)$$

$$t = 0 \rightarrow q_t = 0 \quad (2.8)$$

$$t = t \rightarrow q_t = q_t \quad (2.9)$$

Yukarıdaki gibi sınır şartları belirtilip denklemin integrali alınır.

$$\log \frac{q_e}{q_e - q_t} = \frac{k_{ads}}{2.303} t \quad (2.10)$$

$$\log(q_t - q_e) = \log q_e - \frac{k_{ads}}{2.303} t \quad (2.11)$$

(2.11)'deki  $\log(q_e - q_t)$  değerinin  $t$  değerine göre grafiğe dökülmesi ile elde edilen doğrunun eğimi  $k_{ads}$  sabitini kesim noktası ise denge durumundaki gazın adsorpsiyon miktarını verir (Özdemir, 2016).

### Yalancı 2. Derece Denklem Modeli

Adsorpsiyon olayı adsorplanmamış moleküllerin karesi ile doğru orantılı olduğu düşünülerek aşağıdaki denklem oluşturulmuştur.

$$\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.12)$$

(2.12) denklemi (2.8) ve (2.9)'daki gibi sınır şartları ile integre edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.13)$$

$t/q_t$  değerinin  $t$  değerine göre grafiğe dökülmesi ile eğimden denge durumundaki adsorpsiyon miktarı, kesim noktasından da  $k_2$  hesaplanabilir (Özdemir, 2016).

### 2.3.1.2. İyon değişimi

Standart iyon değiştirme sistemleri, iyon değiştiricilerin çeşitli boyalarda ve atık sudaki diğer katkı maddelerinin varlığında kötü performans gösterdiklerinden dolayı boya içeren atıkların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmamaktadır (Slokar, 1998). Avantajları, çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesi, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmamasıdır (Robinson vd., 2001). Dezavantajı ise, iyon değiştiricinin rejenerasyonu için pahalı olan organik çözücülerin kullanılmasıdır (Slokar, 1998).

### 2.3.1.3. Membran filtrasyonu

Bu yöntem, genellikle içme ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılır. Filtrasyon işlemi ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ters osmozdan oluşur (Jebapriya vd., 2013). Ortam sıcaklığında işlemler gerçekleştirilir. Bu şekilde bileşenlere zarar vermeden veya kimyasal olarak değiştirilmeden sıcaklığa duyarlı

akışkanların işlenmesine izin verilir. Nanofiltrasyon ile kolayca tekrar kullanılabilen temiz bir solvent elde edildiğinden daha uygundur (Torma ve Cséfalvay, 2018).

### **2.3.2. Kimyasal yöntemler**

#### **2.3.2.1. Oksidasyon**

Basit olmasından dolayı en çok kullanılan kimyasal yöntemlerden birisidir. Oksitleyici etken olarak genellikle  $H_2O_2$  kullanılır ve bazı yollarla (UV gibi) aktif hale getirilmesi gerekir. Kimyasal renk gideriminin birçok yöntemi,  $H_2O_2$ 'nin aktive edilmesine bağlı olarak değişir. Bu yöntem ile boya moleküllerindeki aromatik halka parçalanmasıyla atık sudaki boyarmadde uzaklaşır (Robinson vd., 2001).

$H_2O_2$ -Fe(II) tuzları:

Fenton reaktifi, biyolojik arıtmaya dirençli veya canlı biyokütle için zehirli olan atıksu arıtımı için uygundur. Kimyasal ayırma, çözünmüş boyaların atık sudan ayrılması için sorpsiyon veya bağlama eylemini kullanır ve çözünebilir ve çözünmeyen boyaların renginin bozulmasında etkili olduğu gösterilmiştir. Dezavantajı, reaktif ve boya moleküllerinin flokülasyonu ile çamur oluşumudur. Konsantrasyon safsızlıkları içeren çamur hala bertaraf edilmesini gerektirir (Robinson vd., 2001).

Ozon:

Ozon ile oksidasyon klorlu hidrokarbonları, fenoller, pestisitleri ve aromatik hidrokarbonları parçalayabilir. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, tortu veya çamur oluşumu ve toksik metabolit yokken giderilecek KOİ toplam renk ve kalıntıya bağlıdır. Ozonlama, atık suları çevresel su yollarına deşarj etmek için uygun renk ve düşük KOİ içermez. Bu yöntem çift bağlı boya molekülleri için tercih edilir. Önemli bir avantajı, ozonun gaz halinde uygulanabilir olması ve dolayısıyla atık su ve çamur hacminin artmamasıdır. Renksizleştirilmesi nispeten kısa bir sürede gerçekleşir. Dezavantajı, kısa yarı ömürlü olmasıdır (sürekli ozonlama gerektirdiğinden yüksek maliyetlidir). Bu süre, boyalar mevcut olduğunda daha da kısaltılabilir; kararlılığı tuz, pH ve sıcaklığın varlığından etkilenir (Robinson vd., 2001).

Sodyum hipoklorit (NaOCl):

Klorlu bileşikler ile renkli atıksuların giderimi yapılabilir. Bu yöntemde  $Cl^+$ , boya molekülünün amino grubuna ve azo bağının kopmasına etki eder. Klor konsantrasyonu ne kadar artarsa renk giderimide o kadar etkin olur. Asit ve direkt boyaların gideriminde alternatiftir. NaOCl ile dispers boya çözeltilerinde ise renk giderimi meydana gelmez. Giderim için klor kullanımı son zamanlarda azalmıştır. Bunun nedeni alıcı ortamlardaki olumsuz etkileridir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Elektrokimyasal yöntem:

Bu yöntemin temeli anotta oksidasyon reaksiyonuna ve katotta indirgeme reaksiyonuna dayanır (Garcia-Segura vd., 2018).

### **2.3.2.2. Kimyasal koagülasyon-flokülasyon**

Bu yöntemler sıvı içerisinde çökmeden askıda kalan ya da çok yavaş çöken ve bu sebeple bulanıklığa neden olan ince boyutlardaki katı taneciklerin bir katkı maddesi desteği ile bir araya getirilip hızlı olarak çöktürülmesi uygulamalarıdır. Taneciklerin kümeleşmesi için koagülasyon tekniğinde ortama inorganik elektrolitler eklenir ve yüzey elektrik yükleri nötralize ile kararsız duruma getirilir. Flokülasyon tekniğinde ise yüksek molekül ağırlıklı organik polimerlerin eklenmesiyle taneler arasında fiziksel bir köprü oluşturulur (Taşdemir T. ve Erdem V., 2010).

### **2.3.3. Biyolojik yöntemler**

Atıksu içerisindeki çökelmeyen kolloidal katıları pıhtılaştırarak giderip organik maddeleri kararlı hale dönüştürür. Bakteriler ve çeşitli mikroorganizmalar kullanılır. Evsel atıksulardaki organik madde içeriğinin yanında azot ve fosfor gibi besi maddeleri de arıtılabilir (URL-4).

#### **2.3.3.1. Aerobik yöntem:**

Organik atıklar sentez ve oksidasyon yolu ile giderilirler. Başka bir tarif ile organik maddelerin bir bölümü yeni hücrelere dönüşürken diğer bölümü ise ihtiyaç duyulan enerjiyi üretmek için oksidasyona uğrattılır. Organik maddeler giderildikçe biyolojik hücrelerin bir bölümü ihtiyaç duyulan enerjiyi sağlamak için kendi kendini oksitler

(Curt K.). Kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için çoğu boya bileşiği biyolojik indirgenmeye karşı direnç gösterirler. Atıksudaki çözünmüş direkt, bazik ve bazı azo boyarmaddeler mikroorganizmalar ile indirgenemeyip, bakteri üzerine boyarmaddelerin bir bölümü adsorbe olarak artılabilmektedir (Yılmaz, 2010).

### 2.3.3.2. Anaerobik yöntem:

Organik ve inorganik maddelerin moleküler oksijenin olmadığı bir ortamda anaerobik mikroorganizmalar ile çözülmesi sonucu meydana gelir. Bu biyolojik süreçte organik maddeler asit yapıcılar olarak isimlendirilen mikroorganizmalar ile organik asitlere dönüştürülür. Sonrasında organik asitler metan yapıcı organizmalar ile metan ve CO<sub>2</sub> gazlarına dönüştürülür (Curt K.).

Endüstriyel atıklardaki boyayı çıkarma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.3'deki gibidir.

**Çizelge 2.3.** Endüstriyel atıktan mevcut boya çıkarma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlar (Robinson vd., 2001).

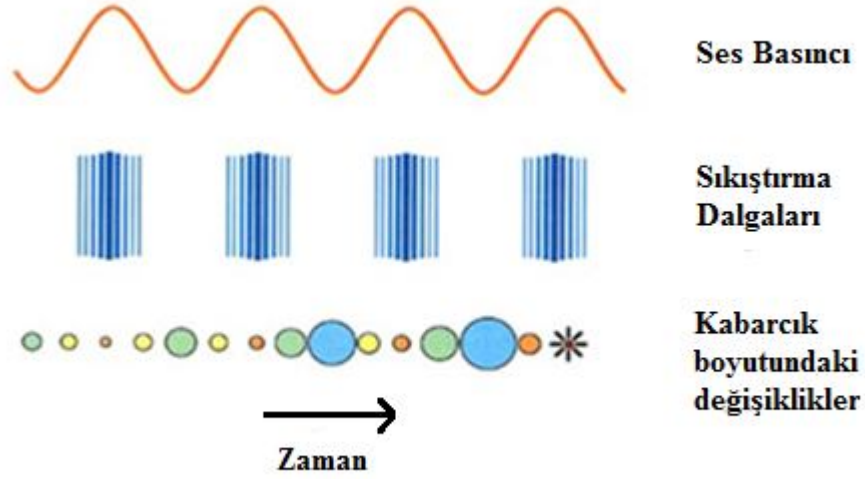
Fiziksel/Kimyasal Metod	Avantajlar	Dezavantajlar
Fenton reaktifi	Hem çözüdür hem de çözünmeyen boyaların etkili dekolizasyonu	Çamur oluşumu
Ozonlama	Gaz halinde uygulanır: hacim değişikliği olmaz	Kısa yarı ömür (20 dk)
Fotokimyasal	Çamur oluşumu yok	Yan ürünlerin oluşumu
NaOCI	Azo-bağ bölünmesini başlatır ve hızlandırır	Aromatik aminlerin salınımı
Elektrokimyasal yıkım	Bozulan bileşikler tehlikeli değildir	Elektrik akımının yüksek maliyeti
Aktif karbon	Geniş çaptaki çeşitli boyaların iyi giderimi	Çok pahalı
Silika jel	Temel boya giderimi için etkili	Yan reaksiyonlar ticari uygulamayı engeller
Membranfiltrasyonu	Tüm boya tiplerini giderir	Konsantre çamur oluşumu
İyon değişimi	Rejenerasyon: adsorban kaybı yok	Tüm boyalar için etkili değil
Işınlama	Laboratuvar skalasında etkili oksidasyon	Çok fazla çözülmüş O <sub>2</sub> gerektirir
Elektrokinetik koagülasyon	Ekonomik bir şekilde uygulanabilir	Yüksek çamur oluşumu

## 2.4. Ultrason Teknolojisi

Atık sudaki spesifik organizmaların ve kirleticilerin ortadan kaldırılması için belirli frekans ve yoğunluklarda kullanılan önemli bir teknolojidir. Ultrason, 1800'lerin sonlarında başlayıp son on yılda umut verici olarak yaygınlaşan "sonokimya" kimyasal uygulamaları olarak yeni araştırma alanı haline gelmiştir (Dükkancı, 2004). Ultrason biyolojik hücre bozulması, sterilizasyon, gaz giderme, çözünme, lehimleme, sondaj, temizleme, homojenizasyon, filtrasyon, kurutma, emülsifikasyon, ekstraksiyon, plastik kaynak, kimyasal reaksiyonlar için bir uyarıcı ve köpük giderme gibi çok yaygın uygulama alanına sahiptir (Seymour vd, 1997). Ultrasonik sıvı arıtımda sıvılardaki titreşimi meydana getiren yüksek frekanslı enerji kullanılarak fiziksel veya kimyasal etkiler elde edilir. Ultrasonik, elektrik ya da mekanik enerjiyi yüksek frekanslı akustik enerjisine dönüştüren bir dönüştürücü ile 20 kHz-10 MHz arasında bir sonik spektrumun elde edilmesidir. Kimyasal ve fiziksel değişiklikler ile bu yüksek frekanslı titreşimlerden etkilenen sıvılar fiziksel bir olgu sonucu kavitasyonu ortaya çıkarır. Kaviteasyon, ultrasonik enerjiyi absorbe eden sıvıdaki moleküllerin sıvı içerisinde mikroskobik gaz kabarcıklarının oluşmasını, yayılmasını ve patlamasını sağlamasıdır (Dükkancı, 2004).

### 2.4.1. Akustik kaviteasyon

Sıvılardaki sonokimyasal etki akustik kaviteasyona dayalıdır. Akustik enerji mekanik enerji olduğundan moleküller tarafından emilmez. Çünkü ultrason, zamanla değişim gösteren basıncın sebep olduğu ortamdaki moleküllerin yapısını sırayla sıkıştırıp gerdiren ve bu moleküllerde oluşan titreşimsel hareketleri indükleyerek basınç dalgaları sayesinde bir ortamdan iletilir ve bu şekilde moleküller arası mesafeler değişir. Sıvıdaki ultrason yoğunluğu arttıkça molekül içi kuvvetler moleküler yapıyı sağlam tutamayacak hale gelir. Bu da parçalanmasına ve bir boşluk oluşmasına sebep olur. Oluşan bu boşluk kaviteasyon kabarcığı olup kaviteasyon eşiğinin başladığı noktadır. Bir kabarcığın sıvıdaki ses alanına genişleyerek ve daralarak yayılması Şekil 2.1'deki gibidir (Suslick,1994). Akustik kaviteasyon, önce çekirdeklenme sonra kabarcık büyümesi ve daha sonra da uygun koşullar altında patlayıcı çökme olmak üzere üç aşama içerir.



**Şekil 2.1.** Ultrason sonucu oluşan kabarcığın sıvıdaki ses alanına yayılması (Suslick, 1994).

## 2.5. Nanopartiküller

Nano kelimesi Yunanca “cüce” anlamındadır. Nanopartiküller, organik ya da inorganik maddelerden oluşan genel olarak 1-100 nm arasındaki mikron altı parçacıklardır. Bu nanopartiküllerin önemi, yüksek orandaki boyut etkilerinden dolayı manyetik ve elektronik özellikleri ve boyut küçülmesiyle yüzey etkilerinde rol oynamasıdır. Bu durum aynı bileşimdeki kütle malzemelerinin farklı olmasına dayanır (Huang ve Juang, 2011). Nano boyutlardaki malzemelerin yüzey/hacim oranlarındaki artıştan dolayı yüzeydeki atomların oranı malzemenin geneline göre artar ve malzemenin yüzey enerjisi de artar. Buna bağlı malzeme daha reaktif duruma gelir. Bu durum taneciklerin yük stabilizasyonuna gelme eğiliminden dolayı adsorblama kapasitesi, diğer atomlar ile etkileşme ve tepkimeye girme eğiliminin artmasına sebep olur (Crane ve Scott, 2012). Nanopartiküller oldukça kararsız olmalarından dolayı çözeltide kümeleşmeye (agregasyona) uğramaları muhtemeldir. Bu durum yüzey alanı/hacim oranının düşmesine sebep olur. Çözeltideki çökmelerini önlemek adına farklı sentez ve yüzey modifikasyonu yöntemlerine başvurulmuştur. Bunlardan biri yüzey aktif maddelerin kullanılması ile kümeleşme oluşumunun önüne geçilmesidir. Partiküllerin yüzeyleriyle etkileşen stabilizör ajanlar nanopartiküllerin süspansiyonunda partikül yüzeyini kaplar ve aynı yüklü partiküllerin elektrostatik etki ile birbirlerini itmesi ile partikül kümeleşmesinin önüne geçilir (Doron,1995).

## **2.6. Manyetik Nanopartiküller**

Manyetik özellik verilen katalizörler heterojen ortamda filtrasyon veya santrifüjleme işlemine gerek duyulmadan başka bir manyetik alan kullanılması ile sudan katalizör nanoparçacıklarının çıkarılmasında oldukça elverişli olup tekrar kullanılabilir özelliktedirler (Fisli vd., 2017). Nano boyuttaki demir partikülleri yüksek yüzey reaktivitesi ve geniş yüzey alanları gibi özelliklerinden dolayı mikro boyutluya göre reaksiyon çok daha hızlı gerçekleşir (Zang, 2003). Nano demir partiküller kümeleştiklerinden dolayı askıda iken kararlı bulundurulmaları zordur. Manyetik nanopartiküller üzerine yapılan çok sayıdaki çalışmalar, manyetik nanopartiküllerin toprağın, havanın ve yeraltı suyunun temizlenmesinde ve hem uygulama alanlarında hem de deney ortamlarında oldukça etkin malzemeler oldukları belirlenmiştir. Bunların yanısıra birçok çevresel kirleticiler ile (klorlu inorganikler, organikler ve ağır metaller gibi) oldukça etkin olarak reaksiyona girdikleri ortaya konulmuştur (Li vd., 2006).

## **2.7. Biyokömür & Hidrokömür (Biochar & Hydrochar)**

### **2.7.1. Biyokömür**

Çevre yönetimindeki artan üstün avantajlarından dolayı biyokömüre her geçen gün ilgi artmaktadır. Bu avantajlar; biyokütle atık yönetimi, toprak düzeltme, iklim değişikliğinin hafifletilmesi ve suların iyileştirilmesini içerir. En önemli avantajı ise potansiyel biyokömür ihtiyacı için hammadde miktarının oldukça bol olmasıdır. Fotosentezle meydana gelen yılda yaklaşık 6 milyar ton biyokütle tarımsal atıklar halini alır. Biyokömür, toprak düzeltme olarak, toprak verimliliğini ve su tutma kapasitesini artırabilir. Dolayısıyla ürün verimini de artırır. İklim değişikliğinde azaltma olarak, güvenli ve uzun vadeli karbon sekestrasyon özellik gösterir. Suların iyileştirilmesi olarak, geniş spesifik yüzey alanına, gözenekli yapıya ve bol fonksiyonel gruplara sahip olmasından dolayı bu üstünlükler sayesinde düşük maliyetli ve etkili bir yeni sorbent olmuştur (Wang ve Wang, 2018). Biyokömürün adsorpsiyon mekanizması fiziksel özellikleri sayesinde üretilir. Bu adsorpsiyon kapasitesini veren özellikler piroliz işleminin yapısı, boyut, gözenek büyüklüğü dağılımı ve toplam yüzey alanıdır. Mikro gözenekler (<2 nm), biyokömürün yüzey alanına en çok katkıda bulunanları olup küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Biyokömürün gözenekleri mikro gözenekler (iç çap <2nm), mezo

gözenekler (iç çap <50 nm) ve makro gözenekler (iç çap > 50 nm) olmak üzere 3 grupta sınıflandırılır. Bunun nedeni moleküler ve yapısal etkiler üzerine farklı yorumlar yapmasıdır (Gordillo, 2017).

### **2.7.2. Hidrokömür**

Termik ayrıştırma işlemlerinde hidrotermal karbonizasyonun (HTC) veya sıvılaştırmanın bir sonucudur. Üretim prosesi ve özellikleri bakımından biyokömürden farklıdır. Biyokömüre göre daha yüksek H/C oranına sahiptir. Daha az aromatikliğe ve az erimiş ya da hiç erimemiş aromatik halka yapılarına sahiptir. Hidrokömür, hem enerji eldesinde ve toprak düzeltme süreçlerinde kullanılır hem de aktif karbon adsorbanları, katalizörler ve nanoyapılı malzemeler üretme işlemlerinde kullanılır. Aktif karbonların ana uygulamalarından biri adsorpsiyondur. 180°C'de işlenen HTC karbonları mikro gözeneklere sahip olmamasına rağmen yüzeye yerleştirilen çok sayıda oksijenli grup adsorpsiyona sahiptir (Gordillo, 2017).

## **2.8. Adsorbentler**

### **2.8.1. Düşük maliyetli doğal adsorbentler**

Son yıllarda endüstriyel atıksulardaki çözünmüş kirletici maddelerin absorpsiyon yöntemiyle gideriminde düşük maliyetli doğal adsorbentler kullanılması için yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Turan, 2007). Bunlar aşağıda sıralanmıştır.

#### **2.8.1.1. Tarımsal ve endüstriyel atık maddeler**

Katı atıklardan elde edilmiş aktif karbon: Tarımsal ve ağaç atıklarından çok fazla aktif karbon elde edilebilmektedir. Bunlara örnek olarak pancar posası, hindistan cevizi lifi, muz lifi, adaçayı atığı, hurma çekirdekleri, mısır koçanı, pamuk kabuğu, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri, çam ağacı, fındık kabuğu, bambu, saman verilebilir. Bunların yanı sıra evsel atıklardan veya endüstriyel yan ürünlerden de aktif karbon elde edilebilmektedir. Bunlara örnek olarak atık pet şişeler, atık lastikler, katı atıklardan üretilen maddeler, evsel atıksu çamurları, atık kâğıtlar, atık karbon çamurları, maden eritme fırın curufu verilebilir.

Tarımsal katı atıklar: Tarımsal atıklar ve orman endüstrisi atıklarıdır. Bunlara örnek olarak ağaç kabuğu, hızar tozu, eğrelti otu verilebilir.

Endüstriyel yan ürünler: Endüstriyel katı atıklardır. Bunlara örnek olarakta uçucu kül, metal hidroksit çamurları, kırmızı çamur verilebilir (Turan, 2007).

### **2.8.1.2. Doğal mineraller**

Killer: Çok eskiden beri kullanılan ve tabakalı yapıda olan doğal adsorbandır. Tabaka yapılarına göre smectitler, kaolinit, mika, serpentin, vermiculit, pyrophyllite, sepiyolit ve bentonit olarak sınıflandırılırlar.

Silisli maddeler: Örnek olarakcamlar, silika tanecikleri, alunit, perlit ve dolomit verilebilir.

Zeolitler: Tektosilikatlar sınıfındadır. Yapısında alkali ve toprak alkali elementler bulundurur. Kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır. Çok fazla türleri vardır. En çok kullanılan türü klinoptilolittir (Turan, 2007).

### **2.8.1.3. Biyosorbentler**

Biyosorbentler, adsorpsiyon yöntemi ile atıksuların arıtım işlemlerinde kullanılan biyolojik maddelerdir. Bu maddelere örnek olarakçitosan, çitin, bakteriyel biyoküteller, turba kömürü, mantar ve mayalar verilebilir (Turan, 2007).

## **2.9. Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology, RSM)**

Yanıt yüzey yöntemi zaman, maliyet ve süreç değişkenliği yüzdesi gibi birden fazla parametre arasındaki etkileşimin analizinde yardımcı olan etkili bir istatistik uygulamadır (Hatami vd., 2018). Diğer bir ifade ile işlem tahmini ve deneysel tasarım gibi iki aşama gerektiren deneysel modelleri belirlemek için matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin bir araya getirilmesidir (Khoshnamvand vd., 2018). Geleneksel deney dizayn yöntemlerinde parametrelerden bir tanesinin deney performansı üzerindeki etkisini bulmak için diğer tüm parametreler sabit tutulur. Deney performansını etkileyen tüm değişkenlerin farklı seviyelerinin etkisinin aynı anda incelenmesi olanaksızdır. Deney sayısını azaltma, kaynakları verimli kullanma,

zaman ve maliyet tasarrufu ve en önemlisi araştırma-geliştirme faaliyetlerinde hızlandırmada sistemin araştırılan cevabını ölçmeyi sağlaması için deneysel dizaynın oluşturulması bir zorunluluk olmuştur.

Yanıt yüzeyi  $y$  ile  $X_1, X_2, \dots, X_k$  şeklinde gösterilen bir çeşit değişkenler arasında yeterli bir fonksiyonel ilişki oluşturmak adına matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntemdir. Deneysel planlama da, prosesi etkileyen faktörler için ön deney çalışmaları yapılarak sınırlar belirlenir. Daha sonra programın önerdiği düzende deneysel çalışmalar tamamlanır ve program sayesinde değerlendirme yapılarak prosesin optimum koşulları belirlenir (Aygün, 2012).

Yanıt yüzey yöntemi için birkaç tasarım çeşiti vardır. Bunlardan bazıları; merkez kompozit tasarımı, 3 düzeyli tasarım, pentagonal tasarım, faktöriyel tasarım, Box-Behnken tasarımı, hibrid tasarım, bir faktör tasarımı, D-Optimal tasarım, hegzagonal tasarım, kullanıcı tanımlı tasarımdır (Bora, 2017). Bu çalışmada Box-Bohnken tasarımı kullanılmıştır.

### **2.9.1. Box-Behnken tasarımı**

Bu tasarım Box ve Behnken tarafından 1960 yılında geliştirilmiştir. İkinci dereceden modellerin tahminine, ardışık tasarımların kurulumuna, modelin güven eksikliğinin analizine ve bloklara izin verdiğinden dolayı tercih edilen bir cevap yüzeyi tasarımıdır. Avantajları, 34 merkezsiz bileşik tasarıma göre daha az maliyetli bir tasarım çeşiti olması, küresel bir tasarım olması ve sadece üç düzeyde verilere sahip olmasıdır. Bu tasarım, tamamlanmamış bir blok tasarımının uygun bir biçimde iki düzeyli çok etkenli bir tasarım ile bir araya getirilmesi sonucu ortaya çıkar.

Merkezi bileşik ve Box Behnken tasarımlarının genel kullanım alanları ve makalelerden çıkarımlar; Kimya, biyoteknoloji, kimya mühendisliği, gıda teknolojileri, çevre, eczacılık ve imalat alanlarında iki tasarımında kullanıldığı görülmüştür. Biyoloji alanında ise merkezi bileşik tasarım ile dönersellik bir arada kullanılmıştır (Baş, 2010).

## 2.10. Çalışmalarda Kullanılan Boyarmaddeler Hakkında Bilgi

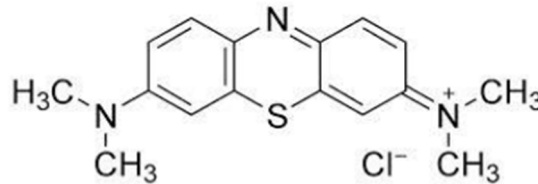
### 2.10.1. Metilen mavisi

Bazik bir boyadır. Tiyazin sınıfındadır. Tetra metil tiyonin, swiss blue, bazik mavi 9 ve solvent mavi 8 olarak da bilinir (Ayça, 2008). Yaygın kullanım alanları tekstil sektörü ve redoks indikatörüdür. Sulu fazdanegatif yüklü kil yüzeylerine adsorbe olan katyonik bir boyadır (Şenbil vd., 2018). Klorür formu başka uygulamalarda kullanılabilir. Kolay yükseltgenir. Mavi rengi yükseltgenmiş olduğunu beyaz rengi ise indirgenmiş olduğunu gösterir ve Lekometilen mavisi olarak isimlendirilir. Boya formunda bakteriyoloji alanında kullanılan türleri mevcuttur. Bunlar daha az miktarda çözünür ve izolesi çok daha kolaydır. Fakat nükleer formunun yapısında Zn bulunur. Bundan dolayı tıbbi alanda toksik olarak nitelendirilir. Metilen mavisi redoks indikatöründe okside olarak renksiz formdan maviye döner. İndirgen bir maddeyle (örnek glukoz) yeniden maviden renksiz forma indirgenir (Ayça, 2008).

Molekül formülü:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Molekül Ağırlığı: 867,68 g/mol

Metilen Mavisi boyarmaddesinin molekül yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Metilen Mavisinin molekül yapısı (Şenbil vd.).

### 2.10.2. Brilliant siyah BN

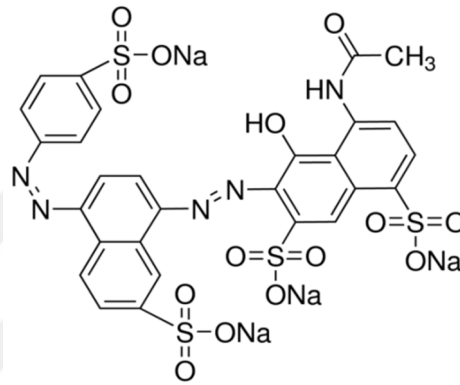
Granül veya toz halinde bulunabilen E151 kodlu siyah renkli gıda boyasıdır. Sentetik azo boyar maddeler grubunda geçer. Sentetik diazo boyadır. Suda çözünebilir (URL-1). Gıdalarda renklendirici olarak; hardal, marmelatlar, dondurma, aromalı sütlü içecekler, soslar, kekler, balık ezmesi, içecekler ve tatlılarda kullanılır. İnsanlar üzerindeki olumsuz etkileri; histamini serbest bırakması, benzoatlar ile kombinasyonlar halinde olması, astım bulgularını yoğunlaştırması, bağırsaklarda

bakteriler ile zararlı bileşenlere dönüşebilirliği ve çocuklar üzerinde hiperaktiviteye sebep olabirliğidir. Bundan dolayı ADI'li çok düşük ve kullanımı sınırlandırılmıştır (URL-8). Fransa, Belçika, Almanya, İsveç, Avusturya, İsviçre, Avustralya, Danimarka, Norveç ve Amerika'da kullanımı yasaklanmıştır (URL-3).

Molekül formülü:  $C_{28}H_{17}N_5Na_4O_{14}S_4$

Molekül Ağırlığı: 867,68 g/mol

Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin molekül yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Brilliant Siyah BN'nin molekül yapısı (URL-2).

### 2.10.3. Asit kırmızısı 1

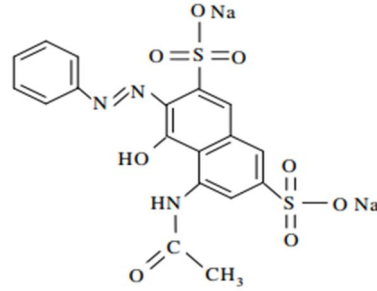
Asit Kırmızı 1, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan en büyük boya sınıfına ait sentetik kırmızı renkli reaktif azo boyarmaddedir ve bunlar ciddi bir çevresel tehlikeye neden olur. AR1, bir fenil-azo grubunun naftol halkasına bağlandığı ve bir asetil grubunun H-asitin N atomuna bağlandığı bir H-asit esaslı boyadır. Kristal toz görünümüne sahiptir. AK 1'in yoğunluğu 0,7 g.cm<sup>-3</sup> olup sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir (Földvary ve Wojnarovits, 2007; Arat, 2009).

Adlandırılması: 8 – asetamido – 1 – hidroksi – 2 – fenilazonaftalin – 3,6 – disülfonik asit disodyum tuzu, Asit Kırmızısı 1, Kırmızı 2G, Amidonaftol Kırmızı G, Azofloksin, Azogeranine.

Molekül formülü:  $C_{18}H_{13}N_3Na_2O_8S_2$

Molekül ağırlığı: 509,42 g/mol

Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin molekül yapısı Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Asit Kırmızısı 1'in molekül yapısı (Arat, 2009).

### 2.11. Boya Giderimleri İle İlgili Önceki Çalışmalar

Khataee vd., (2015) tarafından yapılan çalışmada basit bir sonokimyasal yöntem kullanılarak hazırlanan katkısız ve Pr-katkılı ZnO nanopartiküllerin sonokatalitik aktiviteleri, Asit Kırmızısı 17'nin ultrasonik (US) radyasyon altında parçalanması yönünden araştırılmıştır. Bunun sonucunda, AR17'nin bozulması, ZnO nanopartiküllerin varlığında ve yokluğunda ultrasonik ışınlama (US) altında incelenmiş olup; katalizörün yokluğunda (tek başına sonoliz), 70 dakikalık ultrasonik ışınlamadan sonra % 24'lük renk giderme etkinliği elde edilmiş ve katkısız ZnO ve % 5 Pr-katkılı ZnO nanopartiküllerin varlığında 70 dakika sonra sırasıyla renk giderme verimliliği, % 46'ya ve % 100'e yükselttiğini tespit etmişlerdir.

Chaudhary (2016) tarafından yapılan çalışmada çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri ile fonksiyonlaştırılmış 1-butil-3-metilimidazolium tetra floroborat (BMTF)'nin sentezi ve karakterizasyonu için mikrodalga (MW) ışınlama tekniği kullanılmış. Detaylı morfolojik ve yapısal karakterizasyonlar, hazırlanan nanoparçacıkların yüksek yoğunlukta olgunlaştığını ve wurtzit altıgen faza sahip olduğunu ortaya çıkarmış. Bu nanopartiküller, sulu ortamdan zararlı toksik organik boyaları çıkarmak için potansiyel yapı iskeleti olarak kullanılmış. Detaylı adsorpsiyon çalışmaları sonucu, direct red 81 (% 59,06), victoria blue (% 56,66), rhodamine 6G (% 71,40), fast green (% 78,60), erichrome black T (% 62,50), veacridine orange (% 61,60) gibi katyonik ve azo boyalarının ZnO nanopartikülleri ile fonksiyonlaştırılmış BMTF üzerindeki 2 saatlik muamelesinden sonra çok az adsorpsiyon eğilimi göstermiş. Bununla birlikte, methyl orange (% 85,60) ve coomassie brilliant blue R-250 (BBR-250) (% 98,02) gibi anyonik

boyalar, çözeltiyi 90 dakika içinde renksiz hale getirmiş. Elde edilen sonuçlar ayrıca adsorpsiyon izotermi ve kinetiği ölçümleriyle doğrulanmıştır.

Thomas vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada sıfır değerlikli demir nanoparçacıklar (ZVINP) ile başlatılan Acid Red 1 (AR1) 'in heterojen katalitik bozunumu ve ultrason ile sinerjik etkisi araştırılmıştır. Ph 3'te ortamında ZVINP kullanılarak AR1'in muamelesi sonucu, 25 dakikalık reaksiyon sonrası renk giderimi (% 53,0) ve mineralizasyon (% 48,5 TOC indirilmesi) açısından maksimum verimlilik elde edilmiştir. US/ZVINP sisteminde 5 dakika da % 95'den fazla renk giderme elde edilmiştir. Bu birleşmiş sistemdeki yüksek verimliliğin nedeni ZVINP'lerin ve ultrasonun sinerjik etkisine bağlanmıştır. Yüksek asidik (pH 3) ve alkali (pH 9)'da elde edilen en yüksek giderim oranlarına dayanarak her iki pH'da da farklı mekanizmalar olduğundan pH ve katalizör dozajını değiştirerek daha kısa reaksiyon sürelerinde hızlı ve verimli (% 100) renk giderimi sağlanabileceği önerilmiştir.

Balcı vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada Eucalyptus camaldulensis kabuklarının (NEK) yüzeyinin nano manyetit ile kaplanması ile elde edilen adsorban Reaktif Black 39 (RB39) tekstil boyarmaddesinin sentetik atıksudan ve distile sudan gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon süreci için pH, zaman, adsorban miktarı, başlangıçtaki RB39 konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkilerine bakılmıştır. Yapılan çalışma sonuçlarına göre pH, sıcaklık ve RB39 konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Optimum pH'ın 9 sıcaklığın ise 50°C olduğu sonucunu elde etmişlerdir. 300 mg/L RB39'un, 150 mL'lik distile sudan yaklaşık % 94 verim ile giderilmesi için 0,2 g ve sentetik atıksudan ise yaklaşık % 92 verim ile giderilmesi için 0,4 g NEK miktarlarının yeterli olduğunu tespit etmişlerdir. Langmuir izoterminden Freundlich izotermi  $R^2=0,993$  sayısı ile adsorpsiyon sürecini çok daha iyi açıklamıştır. Langmuir izotermi ise NEK adsorbentinin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 432,12 mg/g şeklinde tahmin etmiştir.

Shen vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada ultrason yöntemi ile Reactive Red X-3B'nin gideriminde kombine ozonun etkinliği değerlendirilmiştir. Bu giderim için ozon (O<sub>3</sub>), ultrasonik (US) ve ozon/ultrasonik (O<sub>3</sub>/US) arasında bir kıyaslama çalışması yapılmıştır. En etkili ve en uygun sinerjik faktör O<sub>3</sub>/US sisteminde 1.42'ye ulaştığını ve bu sistemde 100 mg.L<sup>-1</sup>, pH 6,52, ozon akışı 40 L.h<sup>-1</sup> ve 200 W.L<sup>-1</sup>

ultrasonik yoğunluğundaki ilk konsantrasyonda, reaksiyonun 6 dakika sonrasında % 99.2 boya giderimi elde edilmiştir. Bu sistemde ayrışmanın pseudo-first-order reaksiyon kinetiklerini izlediğini, ancak giderim verimlerinin özellikle de başlangıç pH ve ultrasonik yoğunluk gibi çalışma koşullarından etkilendiğini göstermişlerdir.

Khataee vd., (2017a) tarafından yapılan çalışmada  $TiO_2$ -biochar ( $TiO_2$ -BC) nanokompoziti sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenip XRF, SEM, EDX, FT-IR,  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir.  $TiO_2$ -BC'nin Reactive Blue 69 (RB69) boyasının gideriminde yüksek sonokatalitik performans gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bu sistemde  $TiO_2$ -BC dozu 1,5 g/L, pH 7, RB69 başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L ve 300 W ultrasonik güç ile 80 dakika sonra % 97,5 boya giderimi elde edilmiştir. NaCl,  $Na_2SO_4$  ve  $Na_2CO_3$  gibi inorganik tuzların varlığında ise giderim veriminin önemli ölçüde azaldığı gösterilmiştir.

Fisli vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  kompozitleri, pH 5 koşullarında  $Fe_3O_4/SiO_2$  ve  $TiO_2$  nanoparçacıklarını içeren sulu bir çözeltisi içerisinde heteroagglomerasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. 20 nm boyutundaki  $Fe_3O_4/SiO_2$  partikülleri  $TiO_2$  yüzeyine başarıyla bağlanmıştır. Bu kompozitler metilen mavisinde renk giderimi için ultraviyole (UV) ışınlaması altında muamele edilmiştir. Bu muamele sonucunda  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  (% 50 oranında kompozitte  $TiO_2$  içeren), adsorpsiyon ve fotokatalitik işlemler ile sudaki metilen mavinin giderimi % 87.3 olarak tespit edilmiştir. Metilen mavisinde saf  $TiO_2$  ile giderim verimliliği % 96'dır.

Sajjadi vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada sentezlenen CdSe/GQDs nanokatalizörler SEM, EDX, XRD, FT-IR, DRS, PL ve BET analizleriyle karakterize edilmiştir. CdSe/GQDs ile saf CdSe nanokatalizörleri sulu çözeltideki metilen mavisinin (MB) giderimi için kıyaslanmıştır. CdSe/GQDs miktarı (0,25–1,25 g/L), başlangıç MB konsantrasyonu (20–30 mg/L), başlangıç çözelti pH (3-12) ve ultrasonik çıkış gücü (200-600 W/L) aralıklarında çalışmalar yapılmıştır. En yüksek degradasyon verimliliği (DE) 1 g/L CdSe/GQDs, 20 mg/L MB, pH 9 ve 90 dakika ultrasonik ışınlamada 200 W/L çıkış gücü ile % 99'luk verim elde edilmiştir. Ortamda  $K_2S_2O_8$  ve  $H_2O_2$  ilavesiyle daha fazla serbest radikal üreterek % DE'nin arttığını ve radikal süpürücü olarak sülfat, karbonat ve klorür ilavesi ile de % DE'nin azaldığını tespit edilmiştir. Ayrıca CdSe/GQDs sonokatalizörünün tekrar kullanılabilirliği de ispatlanmıştır.

Farhadi vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada 200 °C'lik düşük sıcaklıkta CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküller üzerinde çinko (II) dietanol-ditiokarbamat kompleksinin tek adımlı hidrotermal reaksiyon ile sentezlenen manyetik CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ZnS nanokompoziti, ultrason ışınması altında organik kirletici olan metilen mavisinin (MB) giderimi için sonokatalizör olarak kullanılmıştır. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ZnS nanokompozit ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mM) varlığında 70 dakika içinde MB'nin (25 mg/L) tamamen giderildiğini göstermiştir. Saf ZnS ve CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'nin giderim verimliliği daha düşük tespit edilmiştir. Başka boyalar ile kıyaslanınca, 70 dakika ultrasonik ışınlama, 0,5 g/L CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ZnS, 25 mg/L boya ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mM) için, MB, RhB ve MO için sırasıyla % 100, % 74 ve % 44'lük sonokatolitik giderim oranı elde edilmiştir.

Khataee vd., (2017b) tarafından yapılan çalışmada ZrO<sub>2</sub>-biochar (ZrO<sub>2</sub>-BC) nanokompoziti modifiye sonokimyasal/sol-jel yöntemiyle sentezlenip SEM, EDS, XRF, FT-IR, BET analizleri ile karakterize edilmiştir. ZrO<sub>2</sub>-BC'nin sonokatolitik performansı, Reaktif Sarı 39'un (RY39) sonokimyasal giderimi için kullanılmıştır. En yüksek giderim verimliliği, ZrO<sub>2</sub>-BC 1,5 g/L, pH 6, başlangıç RY39 konsantrasyonu 20 mg/L ve 300 W ultrasonik güç şartlarında % 96,8 olarak tespit edilmiştir.

Nuengmatcha vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada solvotermal yöntem kullanılarak ZnO/Grafene/TiO<sub>2</sub> (ZGT) sentezlenmiştir. Kirletici boya olarak metilen mavisi, texbrite BAC-L, texbrite BBU-L ve texbrite NFW-L kullanılmıştır. ZGT'nin sonokatalitik performansı ZG, grafen, ZnO ve TiO<sub>2</sub>'den daha iyi giderim sağlamıştır. En iyi optimum koşullar ise ışınlama süresi 120 dk, pH 9, boya konsantrasyonu 20 mg/L, katalizör dozajı 1,00 g/L ve ultrasonik yoğunluğu % 40 olarak tespit edilmiştir. ZGT, diğer boyalara göre MB de daha yüksek geliştirilmiş sonokatalitik bozunum göstermiştir. Bu çalışmalar sonucunda ZGT'nin boya kirleticileri için son derece etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Sohni vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada manyetik kitosan-grafen oksit kompoziti (<sup>m</sup>Ç-GO) sentezlenmiştir ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan asit kırmızı 17 (AR17) ve bromofenol mavisi (BPB) boyalarının gideriminde kullanılmıştır. pH 2-8, zaman 10-100 dk, adsorban dozu 2-10 mg, başlangıç boya konsantrasyonu 2-30 µg.mL<sup>-1</sup> ve sıcaklık 303, 313 ve 323 K gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Optimum koşullar altında AR17 % 79 ve BPB % 97'lik bir giderim elde edilmiştir. Langmuir ve Freundlich modelleri ile denge ilişkileri

incelenmiş olup kinetik ve denge çalışmaları, sırasıyla yalancı-ikinci dereceden ve Freundlich izoterm modelleri ile verilen boyaların adsorpsiyonunu göstermiştir.

Khataee vd., (2017c) tarafından yapılan çalışmada basit bir çökeltme yöntemi kullanılarak  $Fe_3O_4$  yüklü kahve atık hidrochar ( $Fe_3O_4$ -CHC) sentezlenip SEM, TEM, EDX, XRD, BET ve FT-IR analizleri ile hidrocharın yüzeyinde  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin oluşumu doğrulanmıştır.  $Fe_3O_4$ -CHC, Acid Red 17 (AR17) boyasının ultrason destekli adsorpsiyon yöntemle giderimi için kullanılmıştır.  $Fe_3O_4$ -CHC dozağı 2 g/L'ye kadar attıkça AR17'nin giderim verimliliğinde de artış gözlemlenmiştir. Renklendirme veriminde ise başlangıçtaki boya konsantrasyonu artışı ile % 100'den % 74'e düşmüştür. Sırasıyla NaCl ve  $Na_2SO_4$ 'ün varlığında ise % 100'den % 91'e ve % 85'e düşmüştür. Langmuir modelindeki korelasyon katsayısının yüksek olması ( $R^2=0.997$ ),  $Fe_3O_4$ -CHC yüzeyinde boya moleküllerinin fiziksel ve tek tabakalı adsorpsiyonunun olduğunu ortaya koymuştur. Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi analizi ilede AR17'nin bozunması sonucu oluşan yan ürünler belirlenmiştir.

He vd., (2016) tarafından yapılan çalışmada  $Bi_2WO_6$ , hidrotermal yöntemle sentezlenip metil turuncu (MO) çözeltilerindeki giderim etkinliği için sonokatalitik aktivitesi incelenmiştir. SEM ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir.  $Bi_2WO_6$ , pH, ilk boya konsantrasyonu, ultrasonik güç ve irradyasyon süresi gibi parametrelerin giderim oranı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ultrasonik ışınlama süresi 60 dk, MO konsantrasyonu 10 mg/L, pH 7 ve ultrason çıkış gücü 200W koşullarında 0,25 g/L aralıklarla 0,50-1,50 g/L arasındaki  $Bi_2WO_6$  ek miktarının etkisi araştırılarak en iyi giderim miktarı 1 g/L olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlara göre MO'nun sonokimyasal reaksiyonlarının kinetiklerinin sözde birinci mertebeden kinetikler ile tutarlı olduğunu,  $Bi_2WO_6$ 'nın sonokatalitik bozunumu esnasında mükemmel sonokatalitik aktiviteye, tekrar kullanılabilirliğe ve stabilizeye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Khataee vd., (2016) tarafından yapılan çalışmada sonokimyasal yöntem ile sentezlenen saf ve Sm-katkılı ZnO nanopartikülleri azo boya olan Asit mavisi 92'nin (AB92) giderimi için nanokatalizör olarak kullanmışlardır. XRD, SEM ve XPS analizleri nanokatalizörlerin başarılı olarak sentezlendiğini desteklemiştir. AB92'nin giderim verimliliği (% DE) katkısız, ZnO ve % 6 Sm-katkılı ZnO ile 150 dakikalık muamelesinden sonra sırasıyla % 45,73, % 63,9 ve % 90,10 'dur. AB92'nin

sonokatalitik gideriminde katkı maddesinin arttırılması, katalizör miktarının arttırılması ve başlangıç AB92 konsantrasyonunun azaltılması ile artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Peroksidisülfat, hidrojen peroksit ve potasyum periodat gibi güçlendiricilerin varlığında serbest radikaller üretildiği için % DE artarken klorür, karbonat, sülfat ve tert-bütanol gibi radikal süpürücüler ile % DE azalmıştır. Sonuçlar katkılı sonokatalizörün tekrar kullanılabilirliğini ispatlamıştır.



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere gıda boyarmaddesi olan Brilliant Siyah BN ve tekstil boyarmaddeleri olan Metilen Mavisi ve Asit Kırmızı 1 Sigma/Aldrich (Steinheim, Almanya) firmasından temin edildi. Muz kabuğu ve portakal kabuğu atık meyvelerden ve zeolitik tüf Aksaray İli Selime bölgesinden toplandı. Adsorbentlerin manyetik hale getirilmesi için kullanılan  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ve  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  Sigma/Aldrich firması (Steinheim, Almanya) ve  $NH_4OH$  Merck (İstanbul, Türkiye) firmasından temin edildi. Deneyler esnasında kullanılan ultra saf su ( $18,2 M\Omega \cdot cm$ ) MilliPore Milli-Q Gradient su arıtma sistemi (Billerica, MA, ABD) kullanılarak elde edildi.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneyler aşağıda Şekil 3.1’de gösterilen VWR (USC300TH) markalı ultrasonik banyoda gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan ultrasonik banyo.

Deney çalışmalarında ARE Heating Magnetic Stirrer-VELP Scientifica markalı manyetik karıştırıcı, ISOLAB markalı termometre, Nüve-dry heat sterilizer markalı etüv, KERN (ABJ-NM/ABS-N) markalı hassas terazi, Shimadzu markalı T80<sup>+</sup> model UV/VIS Spektrofotometre, Zeiss markalı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Pan

Analytical markalı X-Işınları Floresans Spektroskopisi (XRF) ve Perkin Elmer markalı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanıldı.

### 3.3. Yöntem

Deneysel dizayn ve optimizasyon için Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılmış olup Box-Behnken dizayn yöntemi ile deneylerin optimizasyon şartları belirlenmeleri yapıldı.

Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin adsorpsiyonu için manyetik portakal kabuğu (MPK) adsorbenti, Metilen Mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyonu için manyetik muz kabuğu (MMK) adsorbenti ve Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için manyetik zeolitik tuf (MZT) adsorbenti kullanılarak ultrasonik banyoda sabit 45 kHz frekansta deneysel dizayna göre deneyler gerçekleştirildi.

Bu boyarmaddelerden Brilliant Siyah BN için 50 ve 100 ppm, Metilen Mavisi ve Asit Kırmızısı 1 için 100 ppm'lik derişimlerde stok çözeltiler hazırlandı ve çalışma şartlarına göre farklı derişimlere seyreltildi.

Tüm deneylerde konsantrasyon 5-25 ppm, sıcaklık 25-45 °C, deney süresi 10-60 dakika aralığında olacak şekilde farklı miktarlardaki adsorbentler ile adsorpsiyon deneyleri tamamlandı. Boyarmaddelerin adsorpsiyonunun ardından çözeltilerin son konsantrasyonları UV/VIS Spektrofotometri kullanılarak, Brilliant Siyah BN için dalga boyu 570 nm'de, Metilen Mavisi için dalga boyu 600 nm'de Asit Kırmızısı 1 için 506 nm'de ölçümler alındı.

#### 3.3.1. Manyetik nanopartiküllerin sentezi

Manyetik zeolitik tuf adsorbentinin sentezi:

→ Aksaray İli Selime bölgesinden alınan zeolitik tufün kırma işleminden sonra elekten geçirilmesi ile partikül büyüklüklerine göre ayrılıp saf su ile yıkama yapılmıştır. Yıkama yapılarak safsızlıklarından arındırılan 10 gr zeolitik tuf nemini atması için 30°C etüvde 1,5 gün kurumaya bırakılmıştır.

→ 9,15 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 6,3 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  + 150 ml saf su çözeltisi beherde koyu turuncu rengini almıştır. Manyetik balık karıştırıcı ile

çözeltinin homojen karışımı sağlanıp çözeltinin sıcaklık takibi için termometre yerleştirilerek manyetik karıştırıcıda çözeltinin 90°C'ye ulaşması beklenmiştir.

→ 15 ml NH<sub>4</sub>OH + 1,5 g tuf + 300 ml saf su ilavesi ile çözelti rengi siyahlaşmıştır. 30 dk boyunca çözeltinin 80°C de sabit tutulması sağlanıp sonrasında oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi ve eklenen demir kompleks yapılarından gelen pasları arındırmak için süzgeç kâğıtlarında saf su ile yıkama yapılarak süzme işlemi gerçekleştirilmiştir.

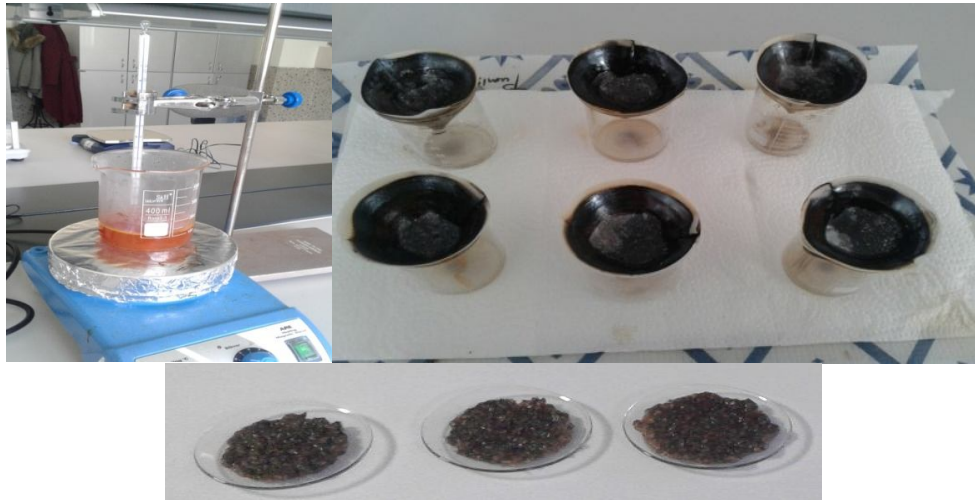
→ Elde edilen madde 50°C etüvde 24 saat kurutulularak nem almadan kabına alınmıştır. Adsorbent nem almaması, adsorbent yüzeyinde tutunan su molekülleri adsorbentteki gözenekleri azaltıp adsorpsiyonun azalmasına sebep olacağı için önemlidir.

Manyetik muz kabuğu ve portakal kabuğu adsorbentlerinin sentezi:

→ Portakal kabuğu hidrotermal karbonizasyon işlemi ile hidrokömüre dönüştürülmüştür. Muz kabukları ise saf su ile yıkanarak 80°C etüvde 24 saat kurutulmuştur. Ardından saf su ve bir miktar etil alkol ile yıkama yapılarak tekrar etüvde kurumaya bırakılmıştır. Blender da belli bir partikül boyutuna getirilerek elekten geçirilmiştir.

→ 1,5 gr muz ve portakal kabuğu partiküllerinin manyetik hale getirilmesi için tüfte belirtilenaynı deneysel işlemler uygulanmıştır.

Sentezlenen bu manyetik nanopartiküllerin deneysel aşamaları Şekil 3.2'deki gibi olup seçilmiş boyaların adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmışlardır.



Şekil 3.2. Tüfün manyetikleştirme aşamaları.

### **3.3.2. Kullanılan adsorbentlerin karakterizasyonu**

Manyetik nanopartikül haline getirilen portakal kabuğu, muz kabuğu ve zeolitik tüf adsorbentlerinin karakterizasyon çalışmaları için SEM, EDX, BET ve XRF analizlerine başvurulmuştur.

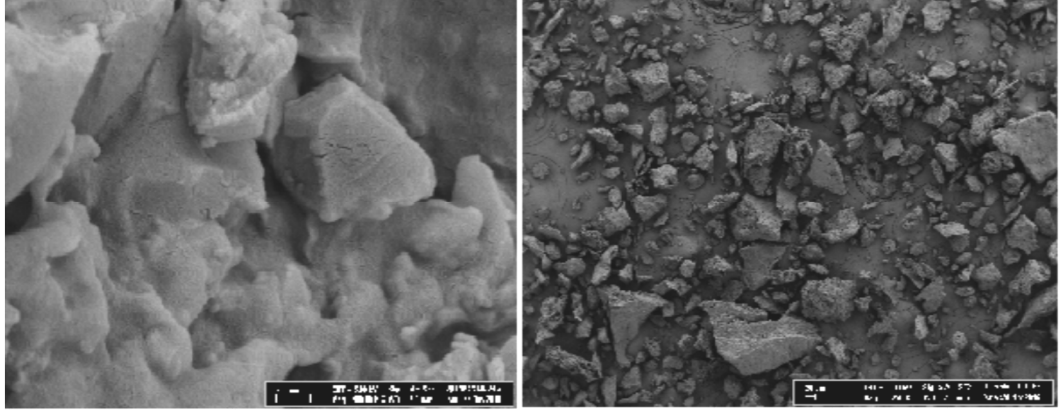
#### **3.3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

SEM, yüksek enerjili elektronlar içeren bir kiriş demeti kullanarak katı numunelerdeki yüzeylere göndermiş olduğu sinyaller sayesinde elektron-numune etkileşimlerinden sinyaller elde eder ve bu sinyaller sayesinde numune yüzeyinin dış morfolojisinden, kimyasal yapısından ve örneği meydana getiren kristal yapı ve oryantasyonla birlikte numune hakkında bilgiler sağlar. Bunun yanı sıra numune üzerindeki seçilen herhangi bir noktanın analizini de verir. SEM görüntüleri ile tanecik boyutu, tanecik şekli ve yüzey morfolojisi hakkında bilgiler elde edilir.

#### **3.3.2.2. Enerji dağılımlı x-ışını (EDX)**

Yüksek enerjili elektronlar numune yüzeyine çarptırıldığında numuneden bazı elektronların kopmasına sebep olur. Bu kopan elektronlar eğer içteki yörüngelerden kopmuş ise atomik kararlılığı kaybedeceği için dış yörüngedeki elektronlar geçiş yaparak bu iç boşlukları doldururlar. Dış yörüngedeki elektron daha yüksek enerjili olduğundan bu geçiş esnasında elektron fazla enerjisini kaybederken karşımıza X-ışını olarak ortaya çıkar. Bu X-ışını, kopan elektronun karakteristik özelliği, hangi element atomunu içerdiği ve hangi enerji kabuğuna ait olduğu hakkında bilgiler verir. Elektronik alıcılar ile bu X-ışınları algılanıp bilgisayar ekranında pikleri meydana getirir. EDX, bu elde edilen pikler aracılığıyla elementel analizler yapılmasını sağlar.

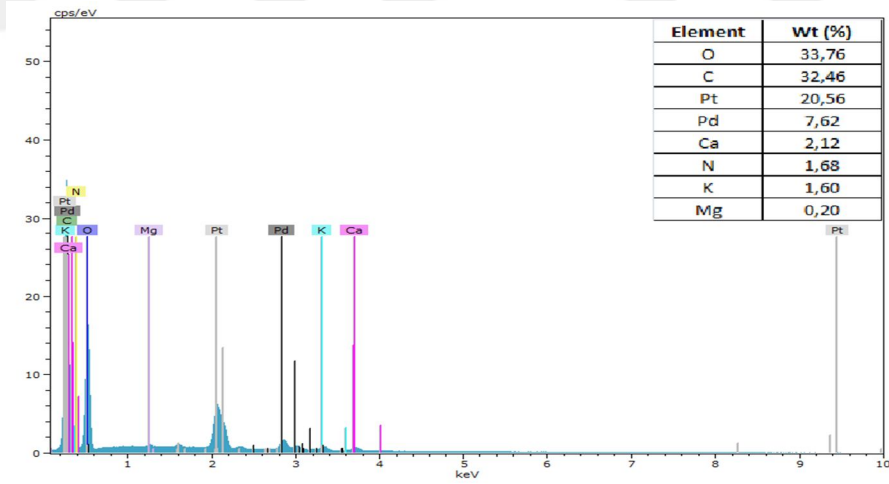
Saf portakal kabuğu partiküllerinin yüzey yapısı taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş olup görüntüleri Şekil 3.3'te verilmiştir.



**Şekil 3.3.** Saf portakal kabuğu partiküllerinin SEM görüntüleri.

Saf portakal kabuğu partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek, 200 nm çözünürlükteki görüntüler daha net ve ayrıntılı görülmektedir. SEM analizi görüntülerine göre partiküllerin ortalama 30 nm civarında olduğunu ve görüntülerde homojen bir dağılımın olmadığı ve pürüzlü bir yapının olduğu görülmektedir.

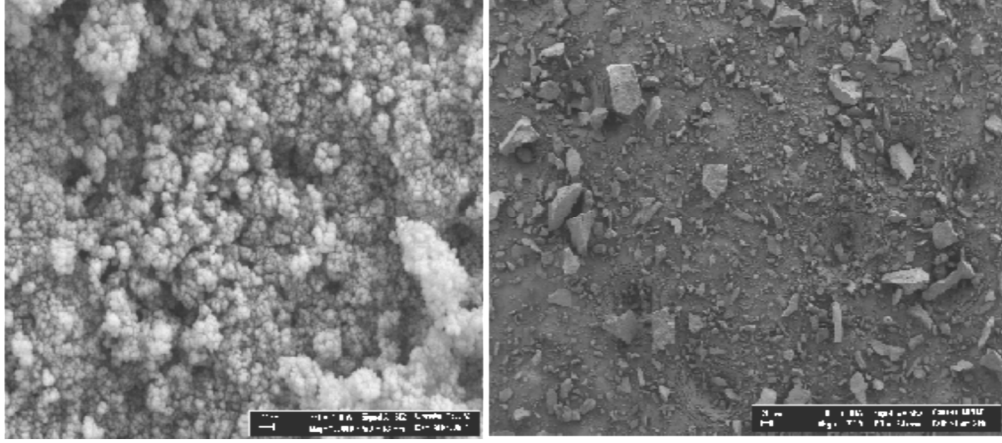
Saf portakal kabuğu partiküllerinin elementel analizi, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi ile incelenmiş olup aşağıda Şekil 3.4’te verilmiştir.



**Şekil 3.4.** Saf portakal kabuğu partiküllerinin EDX analiz sonucu.

Saf portakal kabuğu partiküllerinin EDX analizi % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır. Saf yapının en fazla % 33,76 oksijen, % 32,46 karbon ile birlikte kalsiyum, azot, potasyum ve magnezyum elementlerinin de içerdiği görülmektedir.

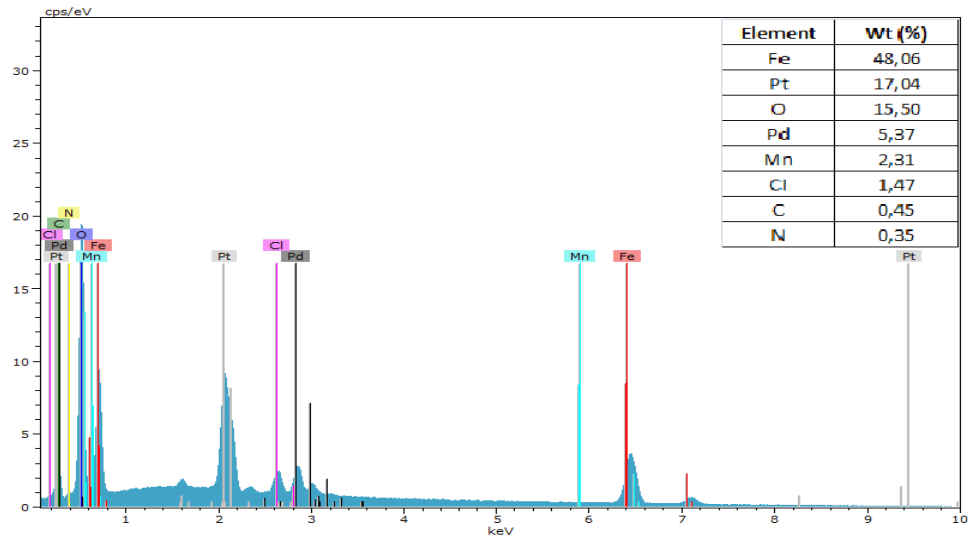
Manyetik hale getirilen portakal kabuğu partiküllerinin taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu görüntüleri aşağıda Şekil 3.5’te verilmiştir.



**Şekil 3.5.** Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin SEM görüntüleri.

Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek, yapıya Fe'in eklenmesiyle yüzey morfolojisinde kümeleşme, partiküllerin küresel, nano boyutlarda ve sık istiflendiği gibi değişiklikler olduğu görülmektedir. Bu morfolojideki değişiklik manyetikleştirilmeden kaynaklanmıştır. Saf yapıya kıyasla manyetik yapıdaki görüntülerde bazı partiküllerin koyu bazı partiküllerin ise daha açık ve parlak olması yapının manyetik halde olduğunun kanıtıdır.

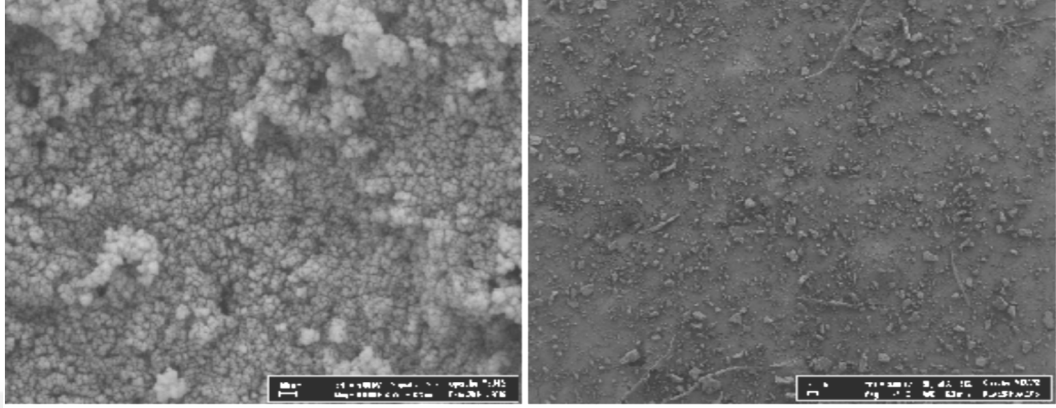
Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin elementel analizi, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi ile incelenmiş olup aşağıda Şekil 3.6'da verilmiştir.



**Şekil 3.6.** Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin EDX analiz sonucu.

Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin EDX analizleri incelendiğinde, yapıda % ağırlıkça oranı en yüksek olan % 48,06 Fe elementi bulunmuştur.

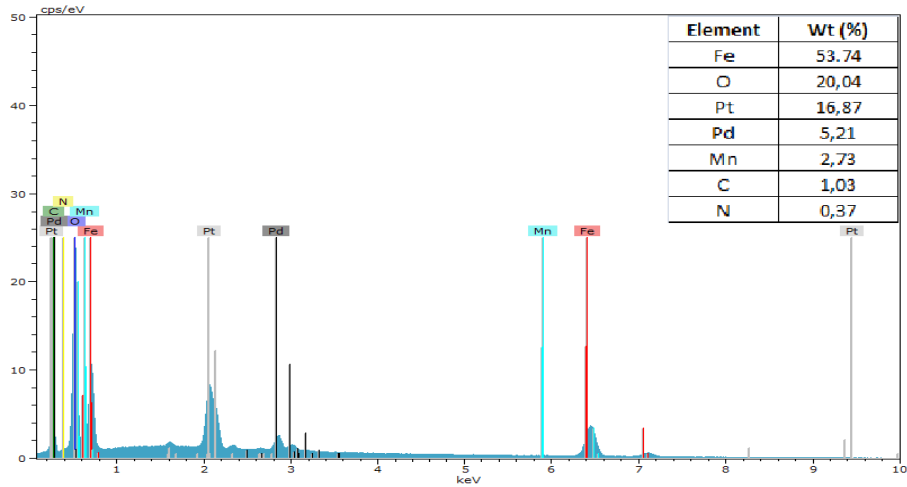
Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin Brilliant Siyah BN boyarmaddesi ile muamelesi sonucu taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu görüntüleri aşağıda Şekil 3.7’de verilmiştir.



**Şekil 3.7.** Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası SEM görüntüsü.

Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası SEM analiz sonuçlarını incelersek, adsorpsiyon öncesi gözenekli yüzeye sahip olduğu görülen küresel nanopartiküllerin, adsorpsiyon sonrasında gözeneklerin boyarmadde ile dolu olduğu görülmektedir.

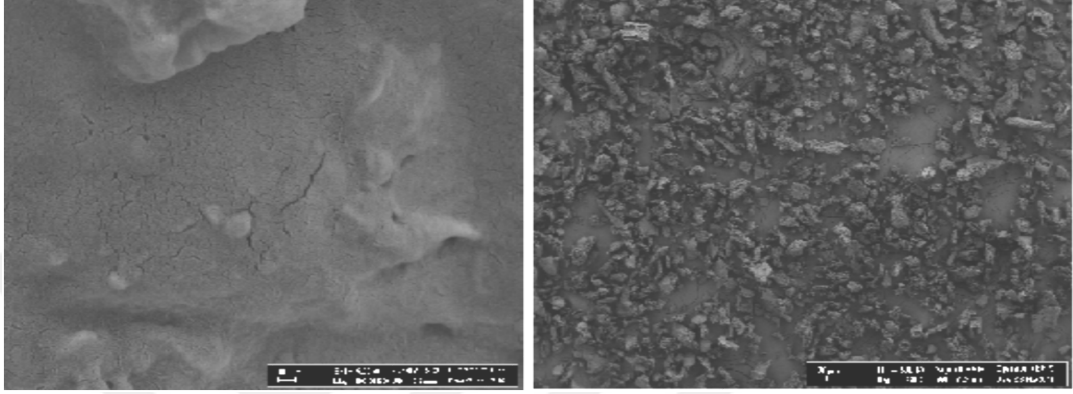
Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası elementel analizi, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi ile incelenmiş olup aşağıda Şekil 3.8’de verilmiştir.



**Şekil 3.8.** Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası EDX analiz sonucu.

Manyetik portakal kabuğu partiküllerinin giderim sonrası EDX analizleri incelendiğinde adsorpsiyon sonrası yapının korunduğu anlaşılmaktadır.

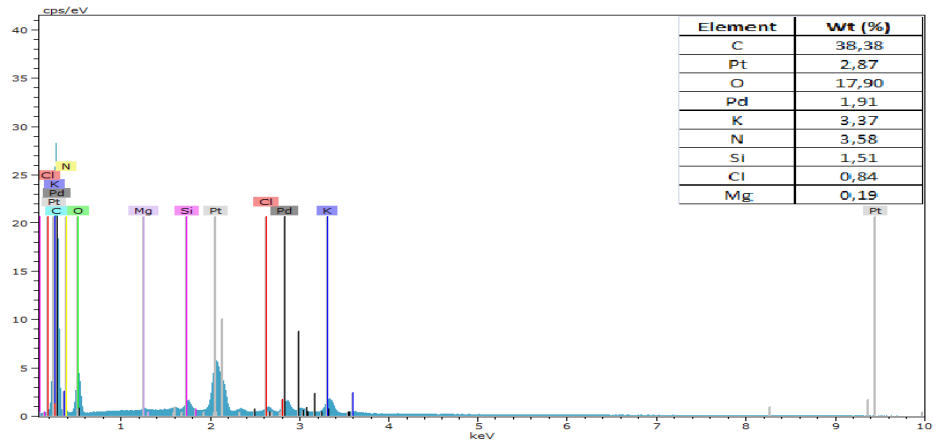
Saf muz kabuğu partiküllerinin taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu görüntüleri aşağıda Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9. Saf muz kabuğu partiküllerinin SEM görüntüleri.

Saf muz kabuğu partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek, 200 nm çözünürlükteki görüntüler daha net ve ayrıntılı görülmektedir. SEM analizi görüntülerine göre partiküllerin ortalama 32 nm civarında olduğunu ve görüntülerde saf portakal kabuğuna kıyasla daha homojen bir dağılımın olduğu ve daha pürüzsüz bir yapının olduğu görülmektedir.

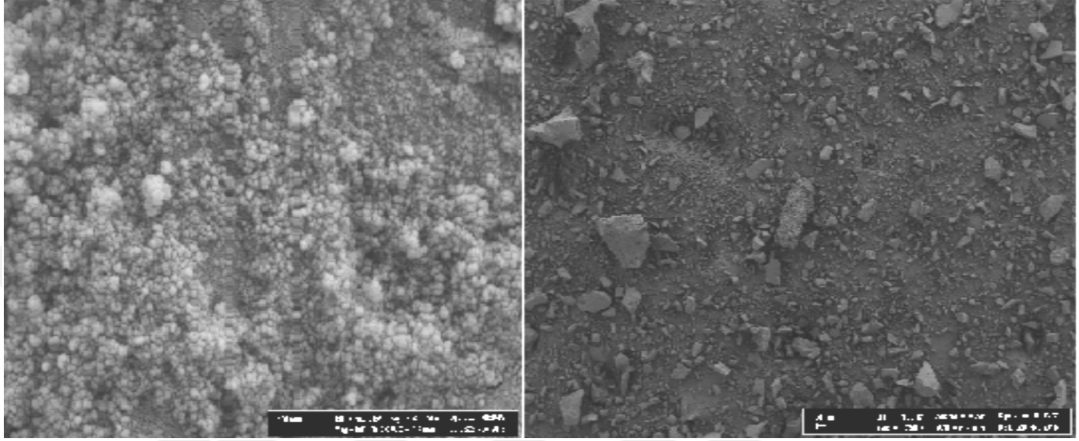
Saf muz kabuğu partiküllerinin elementel analizi, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi ile incelenmiş olup aşağıda Şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10. Saf muz kabuğu partiküllerinin EDX analiz sonucu.

Saf muz kabuğu partiküllerinin EDX analizi % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır. Yapıda en fazla % 38,38 C, % 17,90 O ile birlikte K, N, Si, Cl ve Mg elementleri bulunmaktadır.

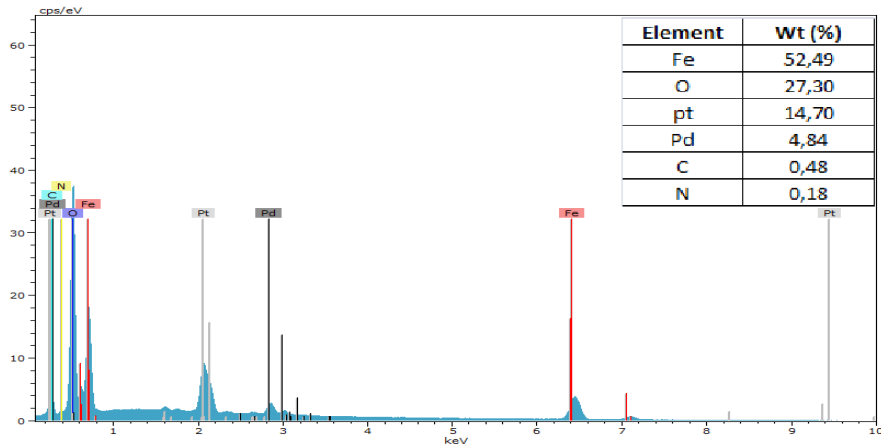
Manyetik hale getirilen muz kabuğu partiküllerinin taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu görüntüleri aşağıda Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11. Manyetik muz kabuğu partiküllerinin SEM görüntüleri.

Manyetik muz kabuğu partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek, yapıya Fe’in eklenmesiyle yüzey morfolojisinde partiküllerin yine homojen olarak küresel, nano boyutlarda ve sık istiflendiği gibi değişiklikler olduğu görülmektedir. Bu morfolojideki değişiklik manyetikleştirmeden kaynaklanmıştır.

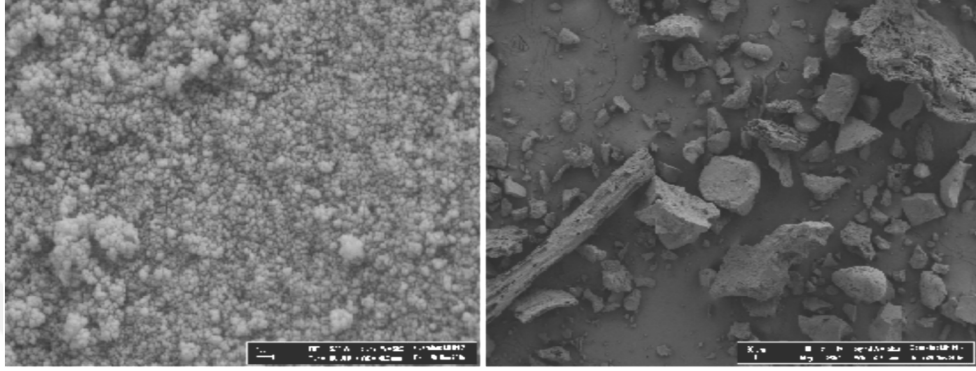
Manyetik muz kabuğu partiküllerinin elementel analizi, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi ile incelenmiş olup aşağıda Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12. Manyetik muz kabuğu partiküllerinin EDX analiz sonucu.

Manyetik muz kabuğu partiküllerinin EDX analizleri incelendiğinde, yapıda % ağırlıkça oranı en yüksek olan % 52,49 Fe elementi bulunmuştur.

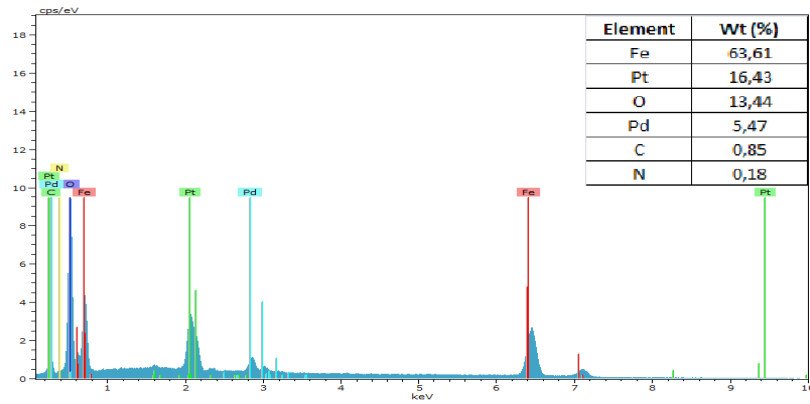
Manyetik muz kabuğu partiküllerinin Metilen mavisi boyarmaddesi ile muamelesi sonucu taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu görüntüleri aşağıda Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.13. Manyetik muz kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası SEM görüntüleri.

Manyetik muz kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası SEM analiz sonuçlarını incelersek, adsorpsiyon öncesi gözenekli yüzeye sahip olduğu görülen küresel nanopartiküllerin, adsorpsiyon sonrasında gözeneklerin boyarmadde ile dolu olduğu görülmektedir.

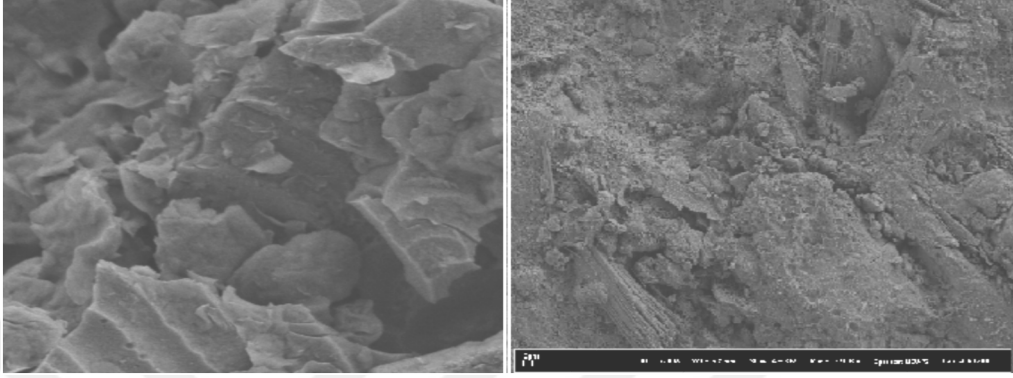
Manyetik muz kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası elementel analizi, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi ile incelenmiş olup aşağıda Şekil 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.14. Manyetik muz kabuğu partiküllerinin boya giderimi sonrası EDX analiz sonucu.

Manyetik muz kabuğu partiküllerinin giderim sonrası EDX analizleri incelendiğinde, adsorpsiyon sonrası yapının korunduğu anlaşılmaktadır.

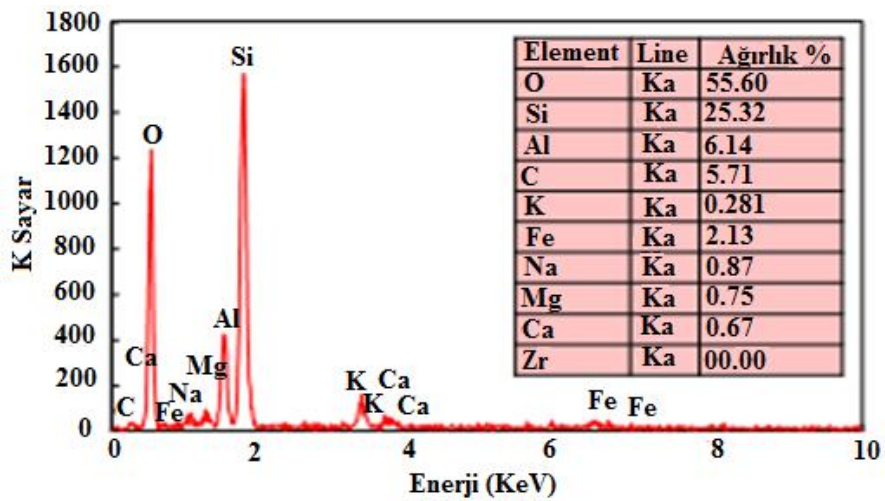
Saf zeolitik tuf partiküllerinin taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu görüntüleri aşağıda Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.15. Saf zeolitik tuf partiküllerinin SEM görüntüleri.

Saf zeolitik tuf partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek, 200 nm çözünürlükteki görüntüler ile yapıdaki değişiklikler daha net ve ayrıntılı görülmektedir. SEM analizi görüntülerine göre partiküllerin ortalama 30 nm civarında olduğunun ve görüntülerde portakal ve muz kabuğuna kıyasla homojen bir dağılımın olmadığı ve çok daha fazla pürüzlü bir yapının olduğu görülmektedir.

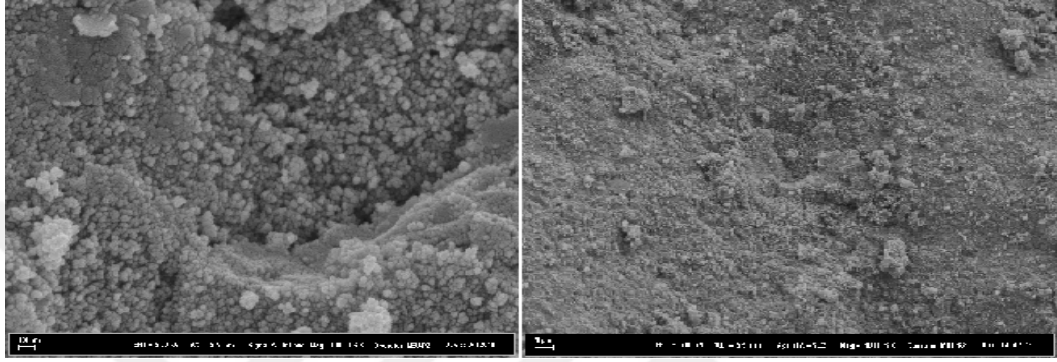
Manyetik zeolitik tuf partiküllerinin elementel analizi, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi ile incelenmiş olup aşağıda Şekil 3.16'te verilmiştir.



Şekil 3.16. Zeolitik tufün EDX sonucu.

Saf zeolitik tuf partiküllerinin EDX analizi % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır. Yapıda en fazla % 55,60 O, % 25,32 Si ile birlikte Al, C, K, Na, Mg, Ca ve Zr elementleri bulunmaktadır. Yapının doğasında % 2,13 oranında Fe olduğu da görülmektedir.

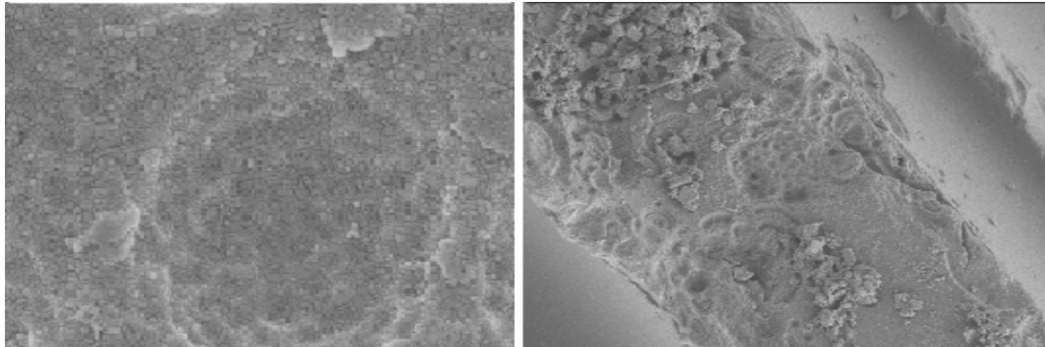
Manyetik hale getirilen zeolitik tuf partiküllerinin taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu görüntüleri aşağıda Şekil 3.17’de verilmiştir.



**Şekil 3.17.** Manyetik zeolitik tuf partiküllerinin SEM görüntüleri.

Manyetik zeolitik tuf partiküllerinin SEM analiz sonuçlarını incelersek, yapıya Fe’in eklenmesiyle yüzey morfolojisinde partiküllerin yine homojensiz olarak nano boyutlarda ve sık istiflendiği gibi değişiklikler olduğu görülmektedir. Bu morfolojideki değişiklik manyetikleştirmeden kaynaklanmıştır.

Manyetik zeolitik tuf partiküllerinin Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesi ile muamelesi sonucu taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu görüntüleri aşağıda Şekil 3.18’de verilmiştir.



**Şekil 3.18.** Manyetik zeolitik tuf partiküllerinin boya giderimi sonrası SEM görüntüleri.

Manyetik zeolitik tuf partiküllerinin boya giderimi sonrası SEM analiz sonuçlarını incelersek, adsorpsiyon öncesi gözenekli yüzeye sahip olduğu görülen küresel nanopartiküllerin, adsorpsiyon sonrasında gözeneklerin boyarmadde ile dolmuş olduğu görülmektedir.

### 3.3.2.3. Brunauer, emmet ve teller (BET)

Fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile yüksek çözünürlük ve düşük basınçta numuneler üzerinde yüzey alanı ölçümleri, makro/mezo/mikro gözenek boyutları ve gözeneklerin boyut dağılımları analizini sağlar. Bu cihaz ile numune yüzeyinin sadece bir moleküler tabakayla kaplanması için ihtiyaç duyulacak gaz miktarı tayin edilip Brunauer Emmett ve Teller teorisi ile yüzey alanı hesaplanmaktadır.

Adsorbentlerin saf ve manyetik yapılarındaki yapısal karakteristiklerini incelemek için yapılan BET analiz sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Saf ve manyetik adsorbentlerin BET sonuçları.

Adsorbanlar	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Seviyesi (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek Büyüklüğü (Å)	Nanopartikül büyüklüğü (Å)
Saf PK	0,9042	0,000338	14,9617	66.355,251
MPK	72,5699	0,220850	121,7307	826,789
Saf MK	0,1338	0,000924	111,2307	448.348,213
MMK	57,2812	0,159286	276,0425	1.047,463
Saf Tuf	0,92	0,21	36,8214	40.609,908
MZT	76,36	0,26917	139,03	1.382,451

Saf ve manyetik yapıdaki adsorbentlerin BET sonuçlarını incelediğimizde, saf yapıdaki adsorbentlere göre manyetik hale getirilen adsorbentlerin çok daha yüksek yüzey alana sahip oldukları ve gözenek büyüklüklerinin de çok daha yüksek oldukları görülmektedir. Bunun nedeni, saf partiküllerin yapısındaki bağlara ilaveten yapıya Fe ile birlikte metalik bağda katıldığından yapıdaki bağlar daha uzun olup yüzey alanının büyümesine sebep olmasıdır. Bununla birlikte amacımız olan nanopartikül büyüklüklerinde büyük oranda azaldıkları yine tablodan görülmektedir. Bu etkilerin adsorpsiyona pozitif etki sağlamasından dolayı deney çalışmaların da manyetik nanopartiküller üzerinden giderim çalışmaları tercih edildi.

### 3.3.2.4. X-ışını floresans spektrometresi (XRF)

Numune üzerine gönderilen X-ışınlarından elde edilen enerjiyi hesaplayarak elementleri ve bu saçılan ışınları sayarak element miktarlarını tayin eder.

Portakal kabuğu (PK), muz kabuğu (MK) ve zeolitik tüfün (ZT) kimyasal bileşimlerini incelemek için yapılan XRF sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** PK, MK ve ZT'nin kimyasal bileşimleri (XRF sonuçları).

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
<b>PK</b>	1,64	12,2	-	-	2,49	-	62,8	-	9,24	0,03	-
<b>MK</b>	-	9,66	0,30	39,29	-	38,34	12,22	-	-	-	-
<b>ZT</b>	9,493	1,025	3,533	3,754	1,280	0,112	0,532	0,085	46,519	0,223	0,12

Portakal kabuğu, muz kabuğu ve zeolitik tüfün kimyasal bileşimlerini tayin etmek için yapılan XRF analiz sonuçlarını incelediğimizde, farklı yüzdelerde bileşiklere sahip oldukları görülmektedir. PK'nın yapısında en fazla % 62,8 Na<sub>2</sub>O ve % 9,24 SiO<sub>2</sub> bileşikleri olduğu, MK'nın yapısında en fazla % 39,29 K<sub>2</sub>O ve % 38,34 MnO bileşikleri olduğu ve ZT'nin yapısında en fazla % 46,519 SiO<sub>2</sub> ve % 9,493 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşikleri olduğu belirlenmiştir.

### 3.4. Deneysel Dizayn ve Optimizasyon

MPK, MMK ve MZT adsorbentleri için yapılacak deneysel dizaynda adsorbent miktarı, deney zamanı, konsantrasyon ve sıcaklık gibi parametreler deneysel faktör olarak seçilmiştir ve dizayn gerçekleştirilmiştir. Bu faktörler için önce ön deney çalışmaları yapılarak aralık ve seviyeler belirlenmiştir. Burada UV ölçümlerinde daha sağlıklı sonuçlar elde edebilmek ve adsorbent miktarının fazla kullanılmaması için düşük konsantrasyon aralıkları belirlenmiştir.

Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin MPK adsorbenti ile adsorpsiyonu için deneysel dizaynı Box-Behnken Dizayn yöntemi ile hazırlanmıştır. Deneysel değişkenler ve bunların aralık ve seviyeleri Çizelge 3.3'teki gibidir. Burada incelenmiş olan her bir parametre için en düşük, orta ve en yüksek değerleri -1, 0 ve +1 şeklinde kodlanmıştır.

**Çizelge 3.3.** Brilliant Siyah BN boyarmaddesi için bağımsız değişkenleri ile deneysel aralık ve seviyeleri.

Değişkenler	Faktör	Aralık ve Seviye		
		-1	0	+1
Konsantrasyon (ppm)	X <sub>1</sub>	5	15	25
Zaman (dk)	X <sub>2</sub>	10	35	60
Sıcaklık (°C)	X <sub>3</sub>	25	35	45
Adsorbent (g/L)	X <sub>4</sub>	0,025	0,075	0,125

Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin MPK adsorbenti ile adsorpsiyonu için gerekli olan deneysel dizayn modeli Çizelge 3.4'teki gibidir. Bu deneysel dizayn modeli Design Expert 9.0.6 trial modeli bilgisayar yazılımı ile oluşturularak toplam 29 farklı deney seti elde edilmiştir. Her bir deney 3 tekrarla çalışılarak sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır ve aşağıdaki gibi bir lineer denklem oluşturulmuştur.

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \mathcal{E} \quad (3.1)$$

**Çizelge 3.4.** Brilliant Siyah BN/MPK için Box Behnken deneysel dizayn modeli.

Deney No	Faktör X <sub>1</sub>	Faktör X <sub>2</sub>	Faktör X <sub>3</sub>	Faktör X <sub>4</sub>
	Konsantrasyon ppm	Zaman dk	Sıcaklık °C	Adsorbent g/L
1	5	10	35	0,075
2	25	10	35	0,075
3	5	60	35	0,075
4	25	60	35	0,075
5	15	35	25	0,025
6	15	35	45	0,025
7	15	35	25	0,125
8	15	35	45	0,125
9	5	35	35	0,025
10	25	35	35	0,025
11	5	35	35	0,125
12	25	35	35	0,125
13	15	10	25	0,075
14	15	60	25	0,075
15	15	10	45	0,075
16	15	60	45	0,075
17	5	35	25	0,075
18	25	35	25	0,075
19	5	35	45	0,075
20	25	35	45	0,075
21	15	10	35	0,025
22	15	60	35	0,025

**Çizelge 3.4 (devam).** Brilliant Siyah BN/MPK için Box-Behnken deneysel dizayn modeli.

23	15	10	35	0,125
24	15	60	35	0,125
25	15	35	35	0,075
26	15	35	35	0,075
27	15	35	35	0,075
28	15	35	35	0,075
29	15	35	35	0,075

Metilen Mavisi boyarmaddesinin MMK adsorbenti ile adsorpsiyonu için deneysel dizaynı Box-Behnken Dizayn yöntemi ile hazırlanmıştır. Deneysel değişkenler ve bunların aralık ve seviyeleri Çizelge 3.5'deki gibidir. Burada incelenmiş olan her bir parametre için en düşük, orta ve en yüksek değerleri -1, 0 ve +1 şeklinde kodlanmıştır.

**Çizelge 3.5.** Metilen Mavisi boyarmaddesi için bağımsız değişkenleri ile deneysel aralık ve seviyeleri.

Değişkenler	Faktör	Aralık ve Seviye		
		-1	0	+1
Konsantrasyon (ppm)	X <sub>1</sub>	5	12,5	20
Zaman (dk)	X <sub>2</sub>	30	45	60
Sıcaklık (°C)	X <sub>3</sub>	25	35	45
Adsorbent (g/L)	X <sub>4</sub>	0,025	0,075	0,125

Metilen Mavisi boyarmaddesinin MMK adsorbenti ile adsorpsiyonu için gerekli olan deneysel dizayn modeli Çizelge 3.6'daki gibidir. Bu deneysel dizayn modeli Design Expert 9.0.6 trial modeli bilgisayar yazılımı ile oluşturularak toplam 29 farklı deney seti elde edilmiştir. Her bir deney 3 tekrarla çalışılarak sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır.

**Çizelge 3.6.** Metilen Mavisi/MMK için Box-Behnken deneysel dizayn modeli.

Deney No	Faktör X <sub>1</sub>	Faktör X <sub>2</sub>	Faktör X <sub>3</sub>	Faktör X <sub>4</sub>
	Konsantrasyon ppm	Zaman dk	Sıcaklık °C	Adsorbent g/L
1	5	30	35	0,075
2	20	30	35	0,075
3	5	60	35	0,075
4	20	60	35	0,075
5	12,5	45	25	0,025
6	12,5	45	45	0,025

**Çizelge 3.6 (devam).** Metilen Mavisi/MMK için Box-Behnken deneysel dizayn modeli.

7	12,5	45	25	0,125
8	12,5	45	45	0,125
9	5	45	35	0,025
10	20	45	35	0,025
11	5	45	35	0,125
12	20	45	35	0,125
13	12,5	30	25	0,075
14	12,5	60	25	0,075
15	12,5	30	45	0,075
16	12,5	60	45	0,075
17	5	45	25	0,075
18	20	45	25	0,075
19	5	45	45	0,075
20	20	45	45	0,075
21	12,5	30	35	0,025
22	12,5	60	35	0,025
23	12,5	30	35	0,125
24	12,5	60	35	0,125
25	12,5	45	35	0,075
26	12,5	45	35	0,075
27	12,5	45	35	0,075
28	12,5	45	35	0,075
29	12,5	45	35	0,075

Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin MZT adsorbenti ile adsorpsiyonu için deneysel dizaynı Box-Behnken Dizayn yöntemi ile hazırlanmıştır. Deneysel değişkenler ve bunların aralık ve seviyeleri Çizelge 3.7'deki gibidir. Burada incelenmiş olan her bir parametre için en düşük, orta ve en yüksek değerleri -1, 0 ve +1 şeklinde kodlanmıştır.

**Çizelge 3.7.** Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesi için bağımsız değişkenleri ile deneysel aralık ve seviyeleri.

Değişkenler	Faktör	Aralık ve Seviye		
		-1	0	+1
Konsantrasyon (ppm)	X <sub>1</sub>	5	12,5	20
Zaman (dk)	X <sub>2</sub>	30	45	60
Sıcaklık (°C)	X <sub>3</sub>	25	35	45
Adsorbent (g/L)	X <sub>4</sub>	0,025	0,075	0,125

Asit Kırmızısı-1 boyarmaddesi MZT adsorbenti ile adsorpsiyonu için gerekli olan deneysel dizayn modeli Çizelge 3.8'deki gibidir. Bu deneysel dizayn modeli Design

Expert 9.0.6 trial modeli bilgisayar yazılımı ile oluşturularak toplam 29 farklı deney seti elde edilmiştir. 3 tekrarlı deney sonuçlarının aritmetik ortalaması alınmıştır.

**Çizelge 3.8.** Asit Kırmızısı 1/MZT için Box-Behnken deneysel dizayn modeli.

Deney No	Faktör X <sub>1</sub>	Faktör X <sub>2</sub>	Faktör X <sub>3</sub>	Faktör X <sub>4</sub>
	Konsantrasyon ppm	Zaman dk	Sıcaklık °C	Adsorbent g/L
1	5	30	35	0,075
2	20	30	35	0,075
3	5	60	35	0,075
4	20	60	35	0,075
5	12,5	45	25	0,025
6	12,5	45	45	0,025
7	12,5	45	25	0,125
8	12,5	45	45	0,125
9	5	45	35	0,025
10	20	45	35	0,025
11	5	45	35	0,125
12	20	45	35	0,125
13	12,5	30	25	0,075
14	12,5	60	25	0,075
15	12,5	30	45	0,075
16	12,5	60	45	0,075
17	5	45	25	0,075
18	20	45	25	0,075
19	5	45	45	0,075
20	20	45	45	0,075
21	12,5	30	35	0,025
22	12,5	60	35	0,025
23	12,5	30	35	0,125
24	12,5	60	35	0,125
25	12,5	45	35	0,075
26	12,5	45	35	0,075
27	12,5	45	35	0,075
28	12,5	45	35	0,075
29	12,5	45	35	0,075

Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak 3 farklı boyarmaddenin 3 farklı doğal adsorbent üzerindeki adsorpsiyonunu incelemek amacıyla başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, zaman, sıcaklık ve adsorbent miktarı şartları için min. ve max. sınır deney şartları paket programına girdi şeklinde verilip programın belirlediği diğer çalışma şartlarıyla bir seri deney yapılarak adsorpsiyon koşullarının optimize edilmesi

için tüm bulgular RSM paket programıyla değerlendirildi. Adsorpsiyon sonucunda ise % giderimleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = [(C_0 - C_e) / C_0] * 100 \quad (3.2)$$

### 3.4.1. Manyetik hale getirilmeden önceki çalışmalar

Manyetik hale getirilen adsorbentlerin adsorpsiyon verimliliğine olan avantajını görebilmek için, manyetik hale getirilen adsorbentler ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen aynı optimum şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar ile elde edilen max. adsorpsiyon sonuçları Çizelge 3.9'daki gibidir.

**Çizelge 3.9.** Manyetik hale getirilmeyen ve manyetik hale getirilen adsorbentler ile optimum şartlarda yapılan % adsorpsiyon sonuçları.

	Faktör X <sub>1</sub>	Faktör X <sub>2</sub>	Faktör X <sub>3</sub>	Faktör X <sub>4</sub>	Yanıt
	Konsantrasyon ppm	Zaman dk	Sıcaklık °C	Adsorbent g/L	% Adsorpsiyon
<b>PK/BB</b>	15	60	35	0,125	% 61,46
<b>MPK/BB</b>	15	60	35	0,125	% 90,41
<b>MK/MM</b>	5	45	35	0,125	% 63,71
<b>MMK/MM</b>	5	45	35	0,125	% 91,23
<b>ZT/AR1</b>	5	45	35	0,125	% 43,20
<b>MZT/AR1</b>	5	45	35	0,125	% 73,23

Çizelge 3.9'daki sonuçları incelediğimizde manyetik hale getirilen adsorbentler ile % adsorpsiyon sonuçlarının daha iyi olduğu görülmektedir.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

MPK adsorbenti ile Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin adsorpsiyon çalışmaları için, Çizelge 3.4'teki Box-Behnken deneysel dizayna göre sabit 45 kHz frekanstaki ultrasonik banyoda her bir deney için 50 ml'lik Brillant Siyah BN çözeltisi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonrasında standartlar hazırlanarak standarda karşı kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Daha sonra bu bilinmeyen örnekler UV'de 570 nm de ölçümler alınarak analiz edilmiştir. Bu ölçüm sonuçlarından son konsantrasyonları ve % adsorpsiyon sonuçları hesaplanmıştır. Box-Behnken deneysel dizayn yöntemine uygun olarak gerçekleştirilen deneyler ile elde edilen % adsorpsiyon sonuçları Çizelge 4.1'de belirtilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Brilliant Siyah BN/MPK için Box-Behnken deneysel dizayn ve adsorpsiyon sonuçları.

Deney No	Faktör X <sub>1</sub>	Faktör X <sub>2</sub>	Faktör X <sub>3</sub>	Faktör X <sub>4</sub>	Yanıt
	Konsantrasyon ppm	Zaman dk	Sıcaklık °C	Adsorbent g/L	Adsorpsiyon %
1	5	10	35	0,075	64,76
2	25	10	35	0,075	46,52
3	5	60	35	0,075	69,48
4	25	60	35	0,075	50,14
5	15	35	25	0,025	36,16
6	15	35	45	0,025	40,25
7	15	35	25	0,125	77,66
8	15	35	45	0,125	89,98
9	5	35	35	0,025	38,56
10	25	35	35	0,025	27,36
11	5	35	35	0,125	85,72
12	25	35	35	0,125	64,24
13	15	10	25	0,075	47,46
14	15	60	25	0,075	54,33
15	15	10	45	0,075	58,74
16	15	60	45	0,075	66,96
17	5	35	25	0,075	77,14
18	25	35	25	0,075	46,12
19	5	35	45	0,075	73,96
20	25	35	45	0,075	53,14
21	15	10	35	0,025	36,67
22	15	60	35	0,025	40,98
23	15	10	35	0,125	75,25
24	15	60	35	0,125	<b>90,41</b>
25	15	35	35	0,075	67,08

**Çizelge 4.1 (devam).** Brilliant Siyah BN/MPK için Box-Behnken deneysel dizayn ve adsorpsiyon sonuçları.

26	15	35	35	0,075	67,92
27	15	35	35	0,075	68,10
28	15	35	35	0,075	68,68
29	15	35	35	0,075	67,29

Box-Behnken deneysel dizayna göre yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde; Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyonun azaldığı görülmekte ve zaman, sıcaklık ve adsorbent miktarı arttıkça da % adsorpsiyon da artış görülmektedir.

Deneysel dizayn çalışmalarında ortaya çıkan verilere göre deneylere etki eden parametrelerin etki değerlerinin hesaplanması ve hipotez testlerinin kontrol edilmesi için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır.

Yanıt yüzey yöntemi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından ortaya çıkan verilerin varyans analiz sonuçları Çizelge 4.2'deki gibidir.

**Çizelge 4.2.** Brilliant Siyah BN için adsorpsiyon varyans regresyon modelinin analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F-Değeri	P-Değeri
<b>Model</b>	7812,60	14	558,04	27,28	<0,0001
A-Konsantrasyon	1242,37	1	1242,37	60,73	<0,0001
B-Zaman	153,37	1	153,37	7,50	0,0160
C-Sıcaklık	162,51	1	162,51	7,94	0,0137
D-Adsorbent	5776,36	1	5776,36	282,37	<0,0001
AB	0,3025	1	0,3025	0,0148	0,9049
AC	26,01	1	26,01	1,27	0,2784
AD	26,42	1	26,42	1,29	0,2749
BC	0,4556	1	0,4556	0,0223	0,8835
BD	29,43	1	29,43	1,44	0,2503
CD	16,93	1	16,93	0,8278	0,3783
A <sup>2</sup>	203,23	1	203,23	9,93	0,0071
B <sup>2</sup>	163,95	1	163,95	8,01	0,0133
C <sup>2</sup>	40,62	1	40,62	1,99	0,1806
D <sup>2</sup>	151,63	1	151,63	7,41	0,0165
<b>Artık</b>	286,40	14	20,46		
Uyum Eksikliği	284,74	10	28,47	68,76	0,0005
Teorik Hata	1,66	4	0,4141		
<b>Toplam</b>	8099,00	28			

$R^2$ : 0,9646 -  $R^2_{düz}$ : 0,9293 - CV%: 7,49 - Yeterli kesinlik: 19,7456

Design Expert 9.0.6 trial programı ile yapılan Box-Behnken deneysel dizaynla ortaya çıkan verilere göre yapılan çalışmaların sonunda ortaya çıkan veriler ve tahmini veriler Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin ultrasonik ortamdaki adsorpsiyonu için ayrı ayrı hesaplamalar yapılmıştır.

ANOVA (Varyans analizi) verilerine göre Brilliant Siyah BN için  $R^2$ : 0,9646 olarak bulunmuştur.  $R^2$  değeri ne kadar 1'e yakın olursa o kadar korelasyon sağladığını gösterir.

F değerinin 27,28'den büyük olduğu ve P değerinin de 0,0001'den küçük olduğu faktörler deneylerde önemli etkilere sahip olduğunu gösterir.

ANOVA'da 4'ten büyük olması istenen yeterli kesinlik değeri yapılan deney çalışmaları sonucu Brilliant Siyah BN için 19,7456 olarak bulunmuştur.

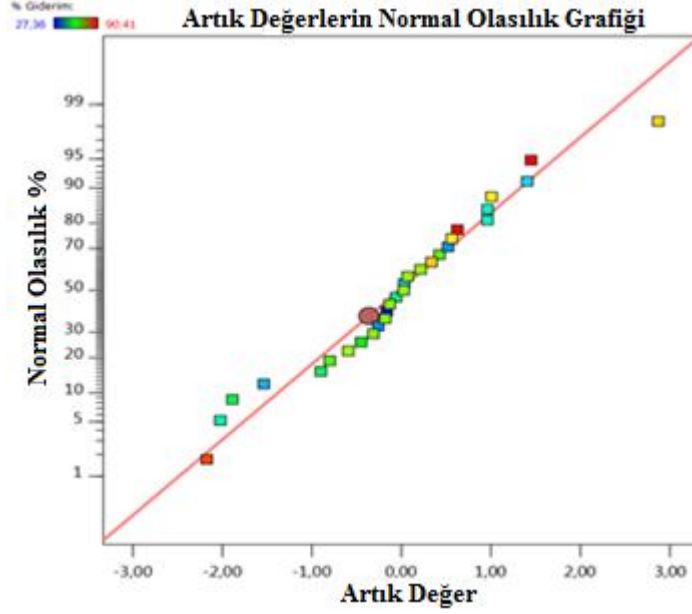
Box-Behnken dizayn çalışmalarından ortaya çıkan model eşitlikleri aşağıdaki gibidir.

$$Y = 67,81 - 10,18x_1 + 3,57x_2 + 3,68x_3 + 21,94x_4 - 0,2750x_1x_2 + 2,55x_1x_3 - 5,57x_1x_4 + 0,3375x_2x_3 + 2,71x_2x_4 + 2,06x_3x_4 - 5,60x_1^2 - 5,03x_2^2 - 2,50x_3^2 - 4,83x_4^2 + \epsilon \quad (4.1)$$

Bütün bu ANOVA değerleri değerlendirildiğinde belirtilen deneysel dizayn modelinin uygun olduğu ve Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin ultrasonik ortamda adsorpsiyonu için deneysel parametrelerin önemli faktörler olduğu gözlemlenmiştir.

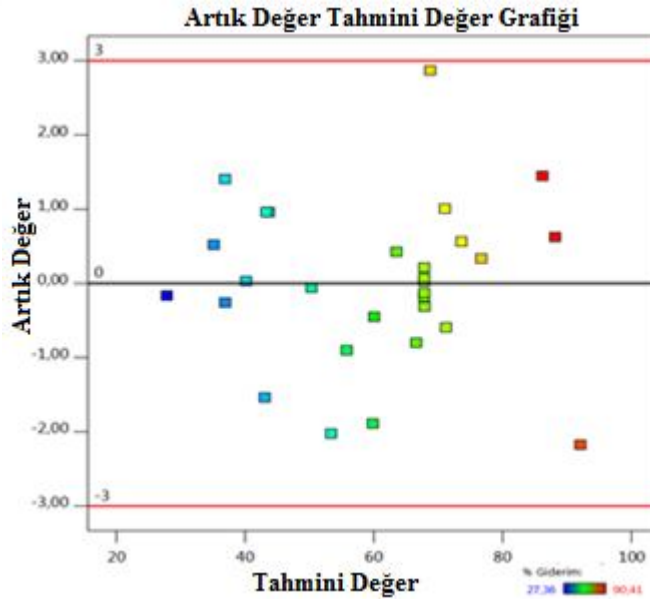
4.1 Eşitliğine baktığımızda  $X_1$  (konsantrasyon) katsayısı negatif yani adsorpsiyon konsantrasyon arttıkça azalıyor.  $X_2$  (zaman),  $X_3$  (sıcaklık) ve  $X_4$ 'ün (adsorbent) katsayıları pozitif yani adsorpsiyon  $X_2$ ,  $X_3$  ve  $X_4$  arttıkça artıyor. Eşitliğin başındaki katsayı ne kadar büyükse o oranda adsorpsiyona etki eder. Burada en fazla etki eden 21,94 katsayısı ile  $X_4$  (adsorbent) parametresidir.

Box-Behnken deneysel dizayn yönteminin adsorpsiyon deneyleriyle uyumlu olduğu aşağıda verilen Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'teki grafikler ile gösterilmiştir.



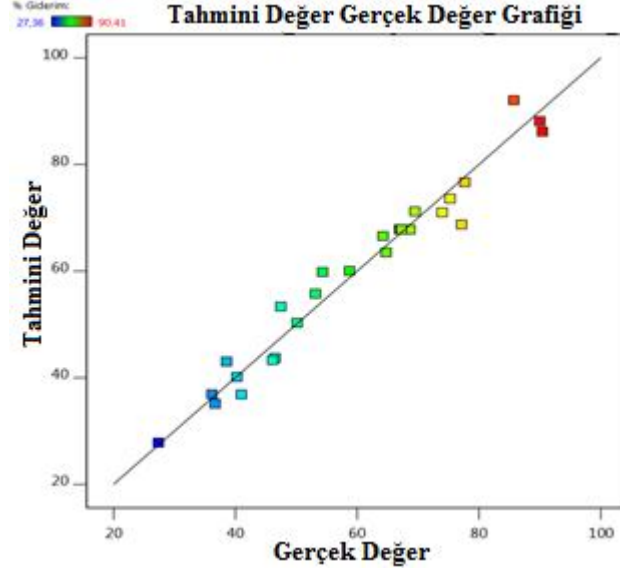
Şekil 4.1. Brilliant Siyah BN için artık değerlerin normal olasılık grafiği.

Şekil 4.1'deki artık değerlerin normal olasılık grafiğinde, değerler ne kadar kalibrasyon çizgisine yakın ve üzerinde ise gerçek değerlerin o kadar normal dağılım izlediğini gösterir. Buda deneylerden alınan sonuçların iyi olduğu anlamına gelir. Bu grafikte de değerlerin normal dağılım gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.2. Brilliant Siyah BN için artık değerlerin - tahmini değer grafiği.

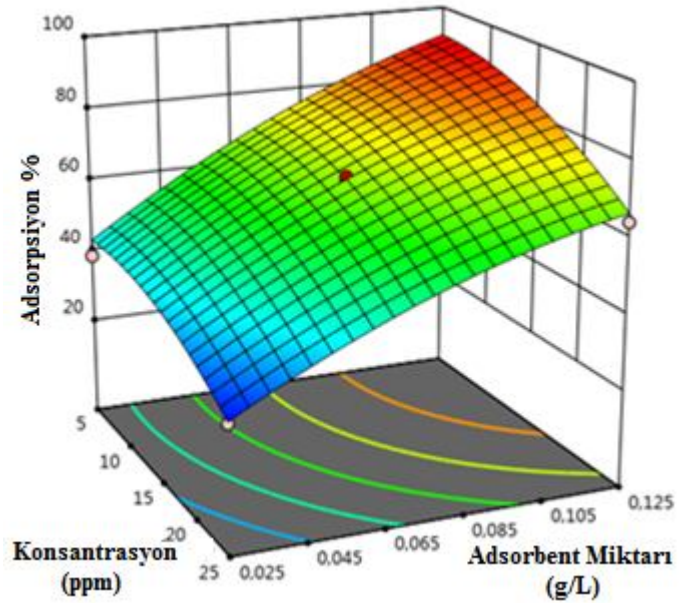
Şekil 4.2'deki artık değer – tahmini değer grafiğinde, değerler sıfır çizgisine ne kadar yakınsa sapmanın o kadar az olduğu anlamına gelir.



**Şekil 4.3.** Brilliant Siyah BN için tahmini değerlerin - gerçek değer grafiği.

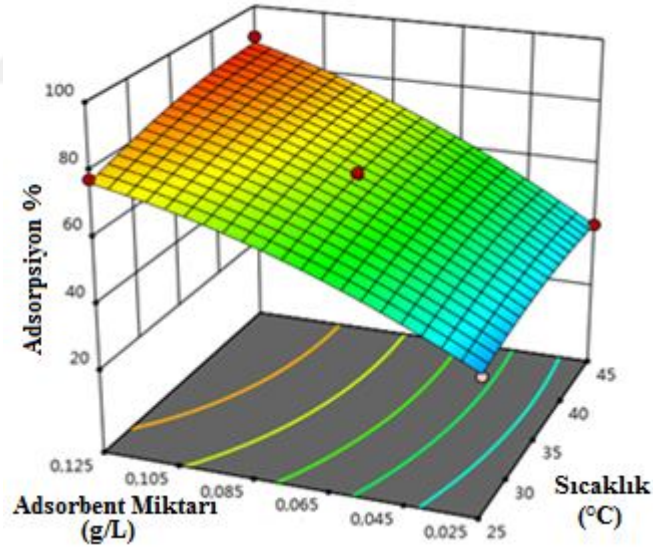
Şekil 4.3'te gerçek ve tahmini değerlerin çok fazla dağılmadığı görülmektedir. Bu da gerçek ve tahmini değerlerin yaklaşık tutarlı olduğu anlamına gelmektedir.

Brilliant Siyah BN boyarmaddesine deneysel faktörlerin ultrasonik ortamda adsorpsiyonu üzerine etkileri için elde edilen verilerin 3 boyutlu grafiklerle gösterimleri Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



**Şekil 4.4.** Konsantrasyon ve adsorbent miktarı faktörlerinin Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi.

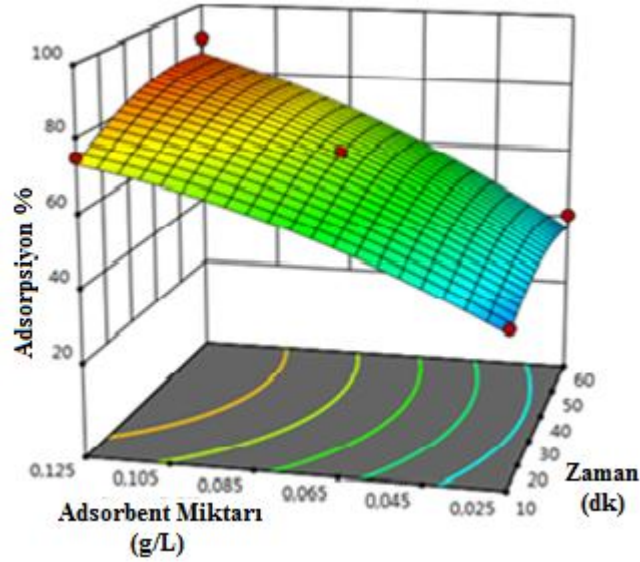
Şekil 4.4'teki grafikte konsantrasyon ve adsorbent miktarı faktörlerinin % adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Konsantrasyon, zaman ve sıcaklık sabit tutulup adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 40,98'den % 90,41'e arttığı gözlemlenmiştir. Zaman, sıcaklık ve adsorbent miktarı sabit tutulup konsantrasyon 5 ppm'den 25 ppm'e artırıldığında adsorpsiyonun % 77,14'ten % 46,12'ye düştüğü gözlemlenmektedir. Konsantrasyonun artması ile adsorpsiyon azalırken, adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyonun önemli derecede arttığı görülmektedir. Burada konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun azalmasının sebebi, adsorbent yüzeyinde adsorplanacak boya molekül sayısı arttığından dolayı belli bir müddet sonra gözenekler dolacaktır ve % adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktır. Adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyonun artmasının sebebi ise, yüzey alanı artacağından aynı miktardaki boya molekülleri daha fazla adsorbent yüzeyine dağılacaktır ve % adsorpsiyonun artmasına neden olacaktır. Adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon belli bir noktaya kadar artar, belli bir noktadan sonra adsorpsiyon sabitlenir.



**Şekil 4.5.** Adsorbent miktarı ve sıcaklık faktörlerinin Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi.

Şekil 4.5'deki grafik incelendiğinde konsantrasyon, zaman ve adsorbent miktarı sabit tutulup sıcaklık 25 °C'den 45 °C'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 77,66'dan % 89,98'e arttığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyon, zaman ve sıcaklık sabit tutulup adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 40,25'den % 89,98'e arttığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyon ve zaman sabit tutulup

sıcaklık 45 °C'den 25 °C'ye azaltılıp, adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 40,25'ten % 77,66'ya arttığı gözlemlenmiştir. Yukarıda sıcaklığın adsorpsiyona pozitif etkisi gözlemlenirken burada sıcaklık azaltılmasına rağmen adsorpsiyon artışı gözlemlenmesi, aynı anda adsorbent miktarının da artırılmasından dolayı sıcaklığa göre adsorbent miktarının pozitif etkisinin daha ağır bastığı görülmektedir. Sıcaklık artışı yüzey alanını artırdığı için adsorpsiyonda artış meydana getiriyor ve bu durum prosesin endotermik bir etki olduğunu gösteriyor. Fakat yüksek sıcaklıklarda adsorbentin yapısında bozulmalar meydana geleceği için bir noktadan sonra adsorpsiyon artmayıp hatta azalmaya başlayacaktır. Bu da prosesin ekzotermik bir etkiye dönüştüğünü gösterecektir.



**Şekil 4.6.** Adsorbent miktarı ve zaman faktörlerinin Brilliant Siyah BN boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi.

Şekil 4.6'daki grafikte hem zamanın hem de adsorbent olarak kullanılan manyetik portakal kabuğu miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Grafiğe göre konsantrasyon, sıcaklık ve adsorbent miktarı sabit tutulup zaman 10 dakikadan 60 dakikaya artırıldığında adsorpsiyonun % 47,46'dan % 54,33'e çok az bir miktar artış gözlemlenmiştir. Konsantrasyon, zaman ve sıcaklık sabit tutulup adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyon % 36,67'den % 75,25'e arttığı gözlemlenmektedir. Konsantrasyon ve sıcaklık sabit tutulup zaman 10 dakikadan 60 dakikaya artırılıp, adsorbent miktarı 0,125 g/L'den 0,025 g/L'ye azaltıldığında adsorpsiyon % 75,25'ten % 40,98'e azaldığı gözlemlenmiştir. Yukarıda zamanın çok az bir miktar pozitif etkisi gözlemlenmesine rağmen zaman faktörünün

adsorbent miktarı faktörünün yanında daha az etkin olup, zamanın az da olsa pozitif etkisine rağmen adsorbent miktarının azalmasındaki negatif etkinin korunduğu görülmektedir.

MMK adsorbenti ile Metilen Mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyon çalışmaları için, Çizelge 3.6'deki Box-Behnken deneysel dizayna göre sabit 45 kHz frekanstaki ultrasonik banyoda her bir deney için 50 ml'lik Metilen Mavisi çözeltisi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonrasında standartlar hazırlanarak standarda karşı kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Daha sonra bu bilinmeyen örnekler UV'de 600 nm de ölçümler alınarak analiz edilmiştir. Bu ölçüm sonuçlarından son konsantrasyonları ve % adsorpsiyon sonuçları hesaplanmıştır. Box-Behnken deneysel dizayn yöntemine uygun olarak gerçekleştirilen deneyler ile elde edilen % adsorpsiyon sonuçları Çizelge 4.3'de belirtilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Metilen Mavisi/MMK için Box-Behnken deneysel dizayn ve adsorpsiyon sonuçları.

Deney No	Faktör X <sub>1</sub>	Faktör X <sub>2</sub>	Faktör X <sub>3</sub>	Faktör X <sub>4</sub>	Yanıt
	Konsantrasyon ppm	Zaman dk	Sıcaklık °C	Adsorbent g/L	Adsorpsiyon %
1	5	30	35	0,075	67,28
2	20	30	35	0,075	51,26
3	5	60	35	0,075	73,36
4	20	60	35	0,075	57,65
5	12,5	45	25	0,025	38,81
6	12,5	45	45	0,025	44,98
7	12,5	45	25	0,125	74,24
8	12,5	45	45	0,125	87,67
9	5	45	35	0,025	42,56
10	20	45	35	0,025	32,11
11	5	45	35	0,125	<b>91,23</b>
12	20	45	35	0,125	73,76
13	12,5	30	25	0,075	52,56
14	12,5	60	25	0,075	61,24
15	12,5	30	45	0,075	66,43
16	12,5	60	45	0,075	70,27
17	5	45	25	0,075	63,92
18	20	45	25	0,075	53,38
19	5	45	45	0,075	73,71
20	20	45	45	0,075	69,17
21	12,5	30	35	0,025	41,25

**Çizelge 4.3 (devam).** Metilen Mavisi/MMK için Box-Behnken deneysel dizayn ve adsorpsiyon sonuçları.

22	12,5	60	35	0,025	47,19
23	12,5	30	35	0,125	77,26
24	12,5	60	35	0,125	82,43
25	12,5	45	35	0,075	70,34
26	12,5	45	35	0,075	71,24
27	12,5	45	35	0,075	70,75
28	12,5	45	35	0,075	71,00
29	12,5	45	35	0,075	70,59

Box-Behnken deneysel dizayna göre yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde; Metilen Mavisi boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyonun azaldığı görülmekte ve zaman, sıcaklık ve adsorbent miktarı arttıkça da % adsorpsiyon da artış görülmektedir.

Deneysel dizayn çalışmalarında ortaya çıkan verilere göre deneylere etki eden parametrelerin etki değerlerinin hesaplanması ve hipotez testlerinin kontrol edilmesi için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır.

Yanıt yüzey yöntemi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından ortaya çıkan verilerin varyans analiz sonuçları Çizelge 4.4'deki gibidir.

**Çizelge 4.4.** Metilen Mavisi için adsorpsiyon varyans regresyon modelinin analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F-Değeri	P-Değeri
<b>Model</b>	6125,23	14	437,52	54,74	<0,0001
A-Konsantrasyon	465,38	1	465,38	58,22	<0,0001
B-Zaman	108,60	1	108,60	13,59	0,0024
C-Sıcaklık	386,24	1	386,24	48,32	<0,0001
D-Adsorbent	4787,61	1	4787,61	598,98	<0,0001
AB	0,0240	1	0,0240	0,0030	0,9571
AC	9,00	1	9,00	1,13	0,3066
AD	12,32	1	12,32	1,54	0,2348
BC	5,86	1	5,86	0,7327	0,4064
BD	0,1482	1	0,1482	0,0185	0,8936
CD	13,18	1	13,180	1,65	0,2200
A <sup>2</sup>	101,54	1	101,54	12,70	0,0031
B <sup>2</sup>	109,45	1	109,45	13,69	0,0024
C <sup>2</sup>	61,65	1	61,65	7,71	0,0148
D <sup>2</sup>	229,18	1	229,18	28,67	0,0001
<b>Artık</b>	111,90	14	7,99		

**Çizelge 4.4 (devam).** Metilen Mavisi için adsorpsiyon varyans regresyon modelinin analizi.

Uyum Eksikliği	111,41	10	11,14	90,85	0,0003
Teorik Hata	0,4905	4	0,1226		
<b>Toplam</b>	<b>6237,14</b>	<b>28</b>			

$R^2$ : 0,9821 -  $R^2_{düz}$ : 0,9641 - CV%: 4,44 - Yeterli kesinlik: 25,9593

Design Expert 9.0.6 trial programı ile yapılan Box-Behnken deneysel dizaynla ortaya çıkan verilere göre yapılan çalışmaların sonunda ortaya çıkan veriler ve tahmini veriler Metilen Mavisi boyarmaddesinin ultrasonik ortamdaki adsorpsiyonu için ayrı ayrı hesaplamalar yapılmıştır.

ANOVA (Varyans analizi) verilerine göre Metilen Mavisi için  $R^2$ : 0,9821 olarak bulunmuştur.  $R^2$  değeri ne kadar 1'e yakın olursa o kadar korelasyon sağladığını gösterir.

F değerinin 54,74'den büyük olduğu ve P değerinin de 0,0001'den küçük olduğu faktörler deneylerde önemli etkilere sahip olduğunu gösterir.

ANOVA'da 4'ten büyük olması istenen yeterli kesinlik değeri yapılan deney çalışmaları sonucu Metilen Mavisi için 25,9593 olarak bulunmuştur.

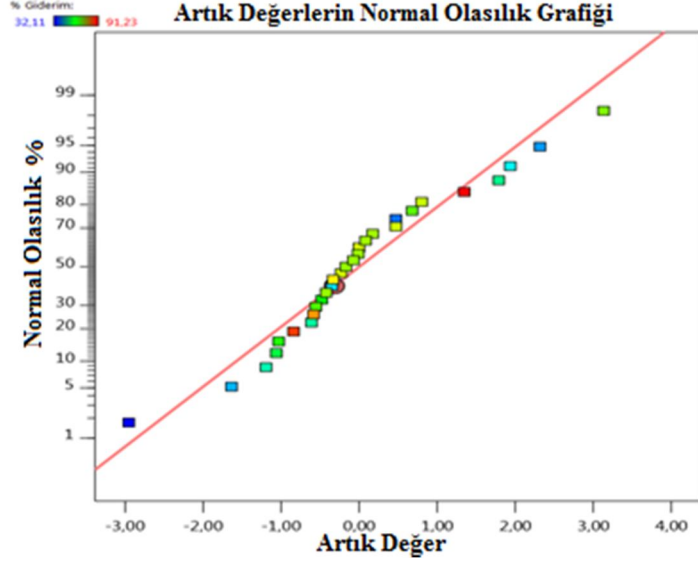
Box-Behnken dizayn çalışmalarından ortaya çıkan model eşitlikleri aşağıdaki gibidir.

$$Y = 70,78 - 6,23x_1 + 3,01x_2 + 5,67x_3 + 19,97x_4 + 0,0775x_1x_2 + 1,50x_1x_3 - 1,75x_1x_4 - 1,21x_2x_3 - 0,1925x_2x_4 + 1,81x_3x_4 - 3,96x_1^2 - 4,11x_2^2 - 3,08x_3^2 - 5,94x_4^2 + \mathcal{E} \quad (4.2)$$

Bütün bu ANOVA değerleri değerlendirildiğinde belirtilen deneysel dizayn modelinin uygun olduğu ve Metilen Mavisi boyarmaddesinin ultrasonik ortamda adsorpsiyonu için deneysel parametrelerin önemli faktörler olduğu gözlemlenmiştir.

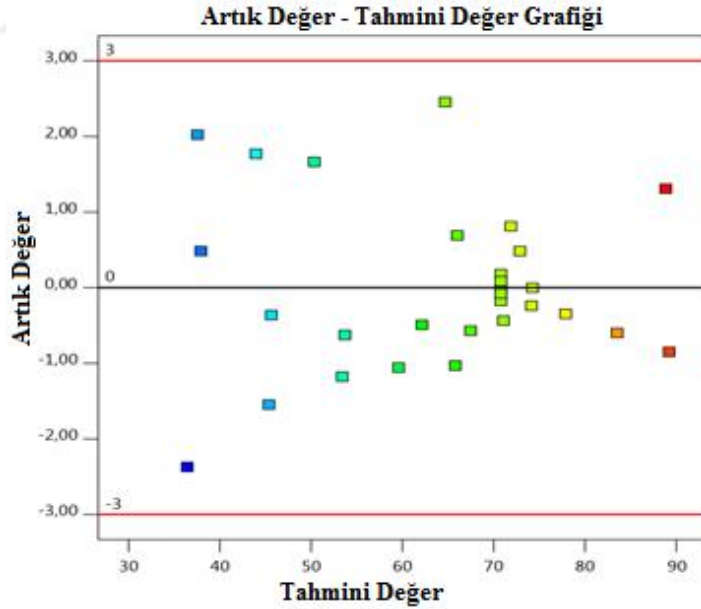
4.2 Eşitliğine baktığımızda adsorpsiyona negatif etki eden - 6,23 katsayısı ile  $X_1$  (konsantrasyon) olduğu görülmektedir. Adsorpsiyona en fazla pozitif etki eden 19,97 katsayısı ile  $X_4$  (adorbent) parametresi olduğu görülmektedir.

Box-Behnken deneysel dizayn yönteminin adsorpsiyon deneyleriyle uyumlu olduğu aşağıda verilen Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'teki grafikler ile gösterilmiştir.



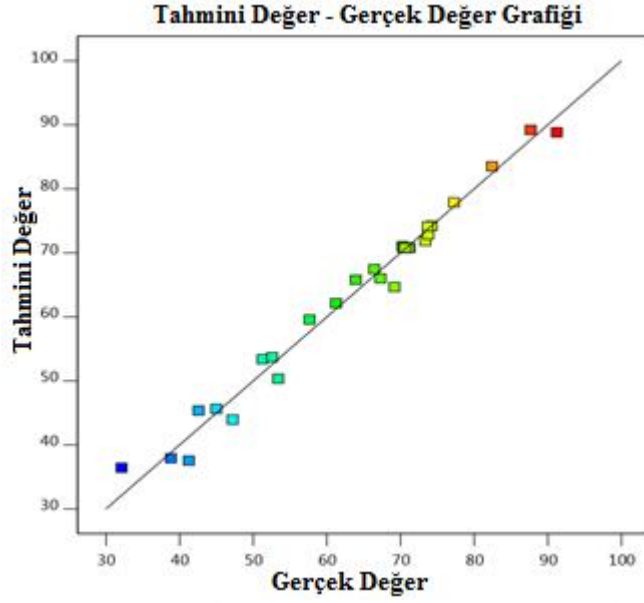
Şekil 4.7. Metilen Mavisi için artık değerlerin normal olasılık grafiği.

Şekil 4.7’deki artık değerlerin normal olasılık grafiğinde, değerler ne kadar kalibrasyon çizgisine yakın ve üzerinde ise gerçek değerlerin o kadar normal dağılım izlediğini gösterir. Bu da deneylerden alınan sonuçların iyi olduğu anlamına gelir. Bu grafikte de değerlerin normal dağılım gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.8. Metilen Mavisi için artık değerlerin - tahmini değer grafiği.

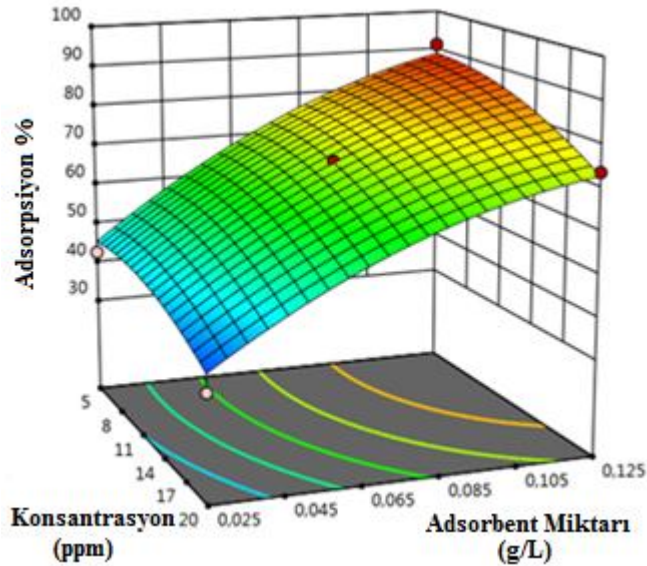
Şekil 4.8’deki artık değer – tahmini değer grafiğinde, değerler sıfır çizgisine ne kadar yakınsa sapmanın o kadar az olduğu anlamına gelir.



**Şekil 4.9.** Metilen Mavisi için tahmini değerlerin - gerçek değer grafiği.

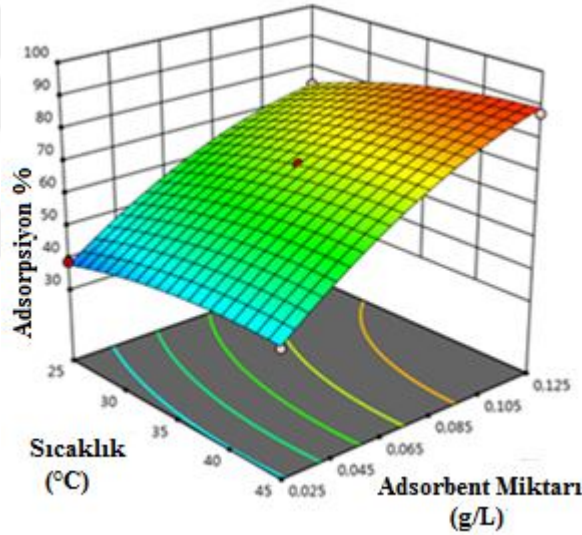
Şekil 4.9'da gerçek ve tahmini değerlerin fazla dağılmadığı görülmektedir. Bu da gerçek ve tahmini değerlerin tutarlı olduğu anlamına gelmektedir.

Metilen Mavisi boyarmaddesine deneysel faktörlerin ultrasonik ortamda adsorpsiyonu üzerine etkileri için elde edilen verilerin 3 boyutlu grafiklerle gösterimleri Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.



**Şekil 4.10.** Konsantrasyon ve adsorbent miktarı faktörlerinin Metilen Mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi.

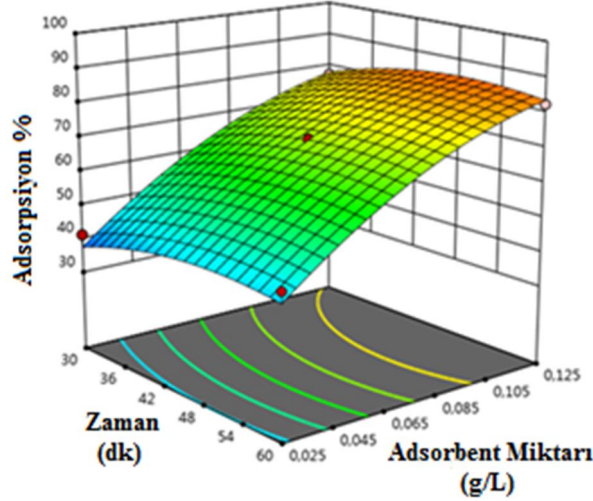
Şekil 4.10'daki grafikte konsantrasyon ve adsorbent miktarı faktörlerinin % adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Konsantrasyon, zaman ve sıcaklık sabit tutulup adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 47,19'dan % 82,43'e arttığı gözlemlenmiştir. Zaman, sıcaklık ve adsorbent miktarı sabit tutulup konsantrasyon 5 ppm'den 20 ppm'e artırıldığında adsorpsiyonun % 63,92'den % 53,38'e düştüğü gözlemlenmektedir. Konsantrasyonun artması ile adsorpsiyon azalırken, adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyonun önemli derecede arttığı görülmektedir. Burada konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun azalmasının sebebi, adsorbent yüzeyinde adsorplanacak boya molekül sayısı arttığından dolayı % adsorpsiyonun azalmasına neden olmasıdır ve adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyonun artmasının sebebi ise, aynı miktardaki boya molekülleri daha fazla adsorbent yüzeyine dağılacığı için % adsorpsiyonun artmasına neden olmasıdır.



**Şekil 4.11.** Sıcaklık ve adsorbent miktarı faktörlerinin Metilen Mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi.

Şekil 4.11'deki grafik incelendiğinde konsantrasyon, zaman ve adsorbent miktarı sabit tutulup sıcaklık 25 °C'den 45 °C'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 74,24'den % 87,67'ye arttığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyon, zaman ve sıcaklık sabit tutulup adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 44,98'den % 87,67'ye arttığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyon ve zaman sabit tutulup sıcaklık 45 °C'den 25 °C'ye azaltılıp, adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 44,98'den % 74,24'e arttığı gözlemlenmiştir. Yukarıda sıcaklığın adsorpsiyona pozitif etkisi gözlemlenirken burada sıcaklık azaltılmasına

rağmen adsorpsiyon artışı gözlemlenmesi, aynı anda adsorbent miktarının da artırılmasından dolayı sıcaklığa göre adsorbent miktarının pozitif etkisinin daha ağır bastığı görülmektedir.



**Şekil 4.12.** Zaman ve adsorbent miktarı faktörlerinin Metilen Mavisini boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi.

Şekil 4.12'deki grafikte hem zamanın hem de adsorbent olarak kullanılan manyetik muz kabuğu miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Grafiğe göre konsantrasyon, sıcaklık ve adsorbent miktarı sabit tutulup zaman 30 dakikadan 60 dakikaya artırıldığında adsorpsiyonun % 52,56'dan % 61,24'e çok az bir miktar artış gözlemlenmiştir. Konsantrasyon, zaman ve sıcaklık sabit tutulup adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyon % 41,25'ten % 77,26'ya arttığı gözlemlenmektedir. Konsantrasyon ve sıcaklık sabit tutulup zaman 30 dakikadan 60 dakikaya artırılıp, adsorbent miktarı 0,125 g/L'den 0,025 g/L'ye azaltıldığında adsorpsiyon % 77,26'dan % 47,19'a azaldığı gözlemlenmiştir. Yukarıda zamanın çok az bir miktar pozitif etkisi gözlemlenmesine rağmen zaman faktörünün adsorbent miktarı faktörünün yanında daha az etkin olup, zamanın az da olsa pozitif etkisine rağmen adsorbent miktarının azalmasındaki negatif etkinin korunduğu yine görülmektedir.

MZT adsorbenti ile Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin adsorpsiyon çalışmaları için, Çizelge 3.8'deki Box-Behnken deneysel dizayna göre sabit 45 kHz frekanstaki ultrasonik banyoda her bir deney için 50 ml'lik Asit Kırmızısı 1 çözeltisi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonrasında standartlar hazırlanarak standarda karşı

kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Daha sonra bu bilinmeyen örnekler UV’de 506 nm de ölçümler alınarak analiz edilmiştir. Bu ölçüm sonuçlarından son konsantrasyonları ve % adsorpsiyon sonuçları hesaplanmıştır. Box-Behnken deneysel dizayn yöntemine uygun olarak gerçekleştirilen deneyler ile elde edilen % adsorpsiyon sonuçları Çizelge 4.5’de belirtilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Asit Kırmızısı 1/MZT için Box-Behnken deneysel dizayn ve adsorpsiyon sonuçları.

Deney No	Faktör X <sub>1</sub>	Faktör X <sub>2</sub>	Faktör X <sub>3</sub>	Faktör X <sub>4</sub>	Yanıt
	Konsantrasyon ppm	Zaman dk	Sıcaklık °C	Adsorbent g/L	Adsorpsiyon %
1	5	30	35	0,075	45,23
2	20	30	35	0,075	30,62
3	5	60	35	0,075	52,63
4	20	60	35	0,075	35,56
5	12,5	45	25	0,025	17,18
6	12,5	45	45	0,025	22,89
7	12,5	45	25	0,125	52,42
8	12,5	45	45	0,125	65,76
9	5	45	35	0,025	21,65
10	20	45	35	0,025	11,11
11	5	45	35	0,125	<b>73,23</b>
12	20	45	35	0,125	53,76
13	12,5	30	25	0,075	31,65
14	12,5	60	25	0,075	42,42
15	12,5	30	45	0,075	47,43
16	12,5	60	45	0,075	50,72
17	5	45	25	0,075	42,29
18	20	45	25	0,075	34,38
19	5	45	45	0,075	52,17
20	20	45	45	0,075	47,71
21	12,5	30	35	0,025	22,25
22	12,5	60	35	0,025	28,19
23	12,5	30	35	0,125	56,26
24	12,5	60	35	0,125	61,43
25	12,5	45	35	0,075	50,34
26	12,5	45	35	0,075	51,24
27	12,5	45	35	0,075	50,75
28	12,5	45	35	0,075	51,00
29	12,5	45	35	0,075	50,59

Box-Behnken deneysel dizayna göre yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde; Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonu

arttikça % adsorpsiyonun azaldığı görülmekte ve zaman, sıcaklık ve adsorbent miktarı arttikça da % adsorpsiyon da artış görülmektedir.

Deneysel dizayn çalışmalarında ortaya çıkan verilere göre deneylere etki eden parametrelerin etki değerlerinin hesaplanması ve hipotez testlerinin kontrol edilmesi için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır.

Yanıt yüzey yöntemi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından ortaya çıkan verilerin varyans analiz sonuçları Çizelge 4.6'deki gibidir.

**Çizelge 4.6.** Asit Kırmızısı 1 için adsorpsiyon varyans regresyon modelinin analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F-Değeri	P-Değeri
<b>Model</b>	6157,60	14	439,83	33,09	<0,0001
A-Konsantrasyon	457,07	1	457,07	34,38	<0,0001
B-Zaman	117,25	1	117,25	8,82	0,0101
C-Sıcaklık	366,75	1	366,75	27,59	0,0001
D-Adsorbent	4783,61	1	4783,61	359,86	<0,0001
AB	1,51	1	1,51	0,1138	0,7409
AC	2,98	1	2,98	0,2238	0,6434
AD	19,94	1	19,94	1,50	0,2409
BC	13,99	1	13,99	1,05	0,3224
BD	0,1482	1	0,1482	0,0112	0,9174
CD	14,55	1	14,55	1,09	0,3131
A <sup>2</sup>	129,72	1	129,72	9,76	0,0075
B <sup>2</sup>	102,01	1	102,01	7,67	0,0150
C <sup>2</sup>	85,80	1	85,80	6,45	0,0235
D <sup>2</sup>	253,24	1	253,24	19,05	0,0006
<b>Artık</b>	186,10	14	13,29		
Uyum Eksikliği	185,61	10	18,56	151,36	0,0001
Teorik Hata	0,4905	4	0,1226		
<b>Toplam</b>	6343,71	28			

$R^2$ : 0,9707 -  $R^2_{düz}$ : 0,9413 - CV%: 8,44 - Yeterli kesinlik: 19,9358

Design Expert 9.0.6 trial programı ile yapılan Box-Behnken deneysel dizaynla ortaya çıkan verilere göre yapılan çalışmaların sonunda ortaya çıkan veriler ve tahmini veriler Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin ultrasonik ortamdaki adsorpsiyonu için ayrı ayrı hesaplamalar yapılmıştır.

ANOVA (Varyans analizi) verilerine göre Asit Kırmızısı 1 için R<sup>2</sup>: 0,9707 olarak bulunmuştur. R<sup>2</sup> değeri ne kadar 1'e yakın olursa o kadar korelasyon sağladığını gösterir.

F değerinin 33,09'dan büyük olduğu ve P değerinin de 0,0001'den küçük olduğu faktörler deneylerde önemli etkilere sahip olduğunu gösterir.

ANOVA'da 4'ten büyük olması istenen yeterli kesinlik değerinin yapılan deney çalışmaları sonucu Asit Kırmızısı 1 için 19,9358 olarak bulunmuştur.

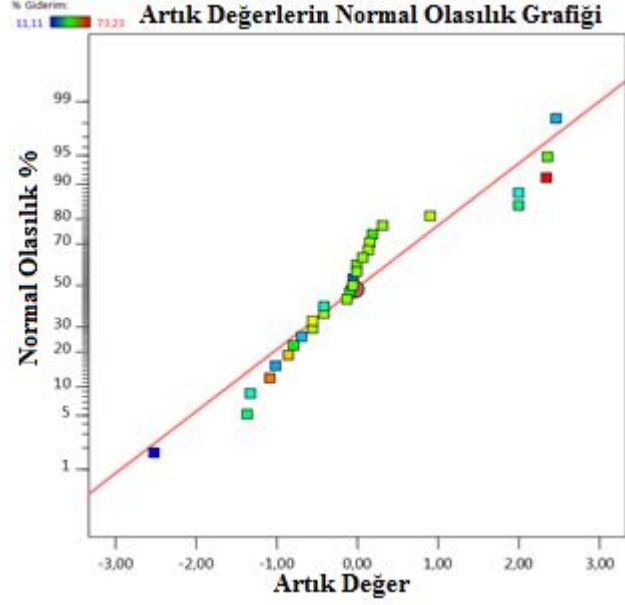
Box-Behnken dizayn çalışmalarından ortaya çıkan model eşitlikleri aşağıdaki gibidir.

$$Y = 50,78 - 6,17x_1 + 3,13x_2 + 5,53x_3 + 19,97x_4 - 0,6150x_1x_2 + 0,8625x_1x_3 - 2,23x_1x_4 - 1,87x_2x_3 - 0,1925x_2x_4 + 1,91x_3x_4 - 4,47x_1^2 - 3,97x_2^2 - 3,64x_3^2 - 6,25x_4^2 + \mathcal{E} \quad (4.3)$$

Bütün bu ANOVA değerleri göz önünde bulundurulduğunda belirtilen deneysel dizayn modelinin uygun olduğu ve Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin ultrasonik ortamda adsorpsiyonu için deneysel parametrelerin önemli faktörler olduğu gözlemlenmiştir.

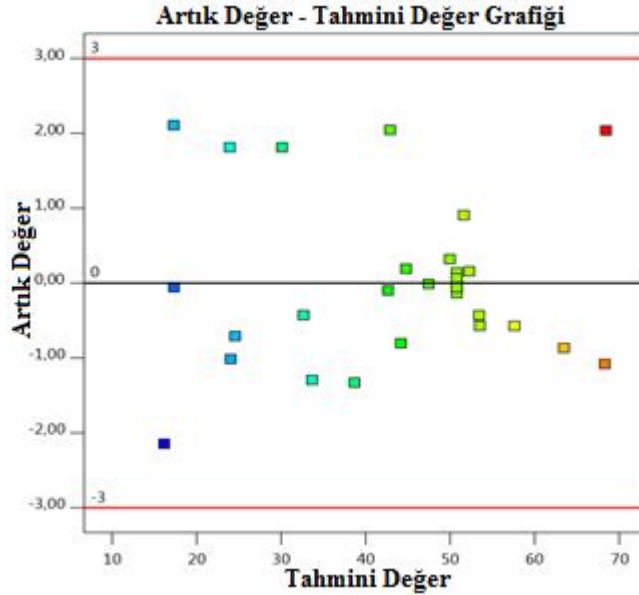
4.3 Eşitliğine baktığımızda adsorpsiyona negatif etki eden - 6,17 katsayısı ile X<sub>1</sub> (konsantrasyon) olduğu görülmektedir. Adsorpsiyona en fazla pozitif etki eden 19,97 katsayısı ile X<sub>4</sub> (adorbent) parametresi olduğu görülmektedir.

Box-Behnken deneysel dizayn yönteminin adsorpsiyon deneyleriyle uyumlu olduğu aşağıda verilen Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'teki grafikler ile gösterilmiştir.



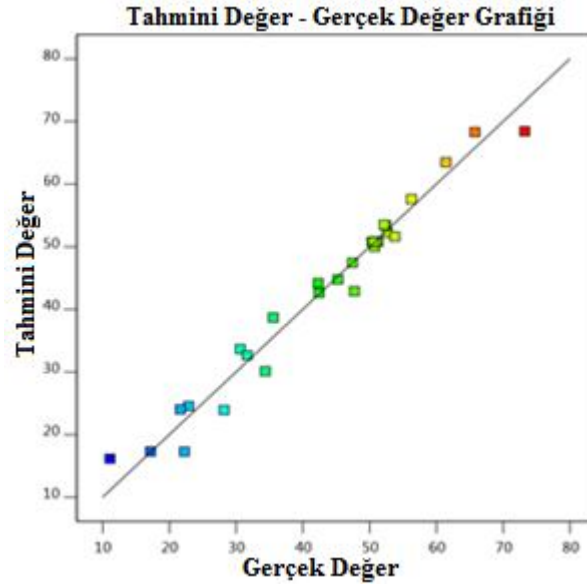
**Şekil 4.13.** Asit Kırmızı 1 için artık değerlerin normal olasılık grafiği.

Şekil 4.13'teki artık değerlerin normal olasılık grafiğinde, değerler ne kadar kalibrasyon çizgisine yakın ve üzerinde ise gerçek değerlerin o kadar normal dağılım izlediğini gösterir. Bu da deneylerden alınan sonuçların iyi olduğu anlamına gelir. Yine bu grafikte de diğer boyalara oranla az da olsa değerlerin normal dağılım gösterdiği görülmektedir.



**Şekil 4.14.** Asit Kırmızı 1 için artık değerlerin - tahmini değer grafiği.

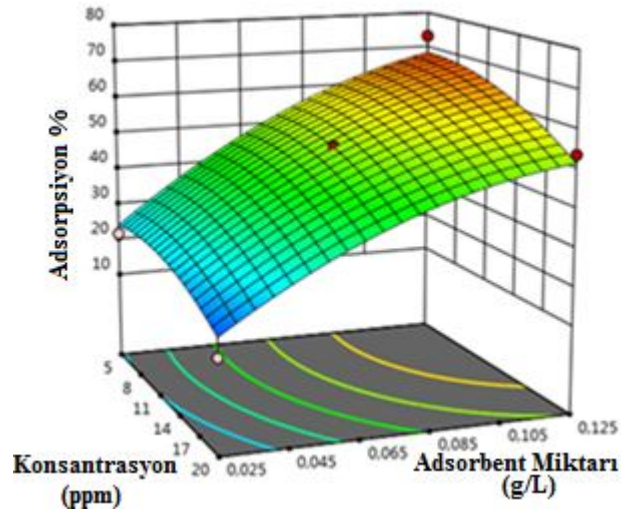
Şekil 4.14'deki artık değer – tahmini değer grafiğinde, değerler sıfır çizgisine ne kadar yakınsa sapmanın o kadar az olduğu anlamına gelir.



**Şekil 4.15.** Asit Kırmızısı 1 için tahmini değerlerin - gerçek değer grafiği.

Şekil 4.15’de de gerçek ve tahmini değerlerin fazla dağılmadığı görülmektedir. Bu da gerçek ve tahmini değerlerin tutarlı olduğu anlamına gelmektedir.

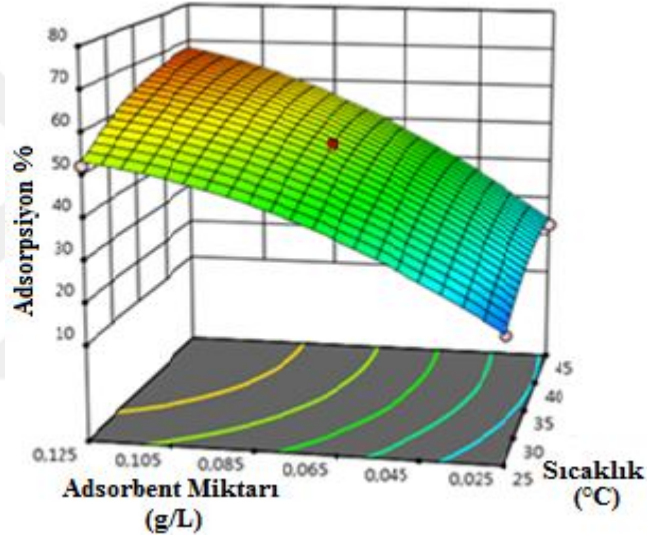
Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesine deneysel faktörlerin ultrasonik ortamda adsorpsiyonu üzerine etkileri için elde edilen verilerin 3 boyutlu grafiklerle gösterimleri Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiştir.



**Şekil 4.16.** Konsantrasyon ve adsorbent miktarı faktörlerinin Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi.

Şekil 4.16’daki grafikte konsantrasyon ve adsorbent miktarı faktörlerinin % adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Konsantrasyon, zaman ve sıcaklık sabit

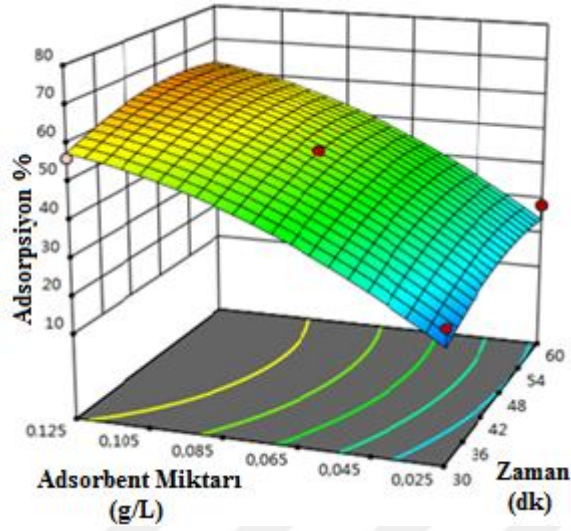
tutulup adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 28,19'dan % 61,43'e arttığı gözlemlenmiştir. Zaman, sıcaklık ve adsorbent miktarı sabit tutulup konsantrasyon 5 ppm'den 20 ppm'e artırıldığında adsorpsiyonun % 42,29'dan % 34,38'e düştüğü gözlemlenmektedir. Konsantrasyonun artması ile adsorpsiyon azalırken, adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyonun önemli derecede arttığı görülmektedir. Burada yine konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun azalmasının sebebi, adsorbent yüzeyinde adsorplanacak boya molekül sayısı arttığından dolayı % adsorpsiyonun azalmasına neden olmasıdır ve adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyonun artmasının sebebi ise, aynı miktardaki boya molekülleri daha fazla adsorbent yüzeyine dağılacağı için % adsorpsiyonun artmasına neden olmasıdır.



**Şekil 4.17.** Sıcaklık ve adsorbent miktarı faktörlerinin Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi.

Şekil 4.17'deki grafik incelendiğinde konsantrasyon, zaman ve adsorbent miktarı sabit tutulup sıcaklık 25 °C'den 45 °C'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 52,42'den % 65,76'ya arttığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyon, zaman ve sıcaklık sabit tutulup adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 22,89'dan % 65,76'ya arttığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyon ve zaman sabit tutulup sıcaklık 45 °C'den 25 °C'ye azaltılıp, adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyonun % 22,89'dan % 52,42'ye arttığı gözlemlenmiştir. Yukarıda yine sıcaklığın adsorpsiyona pozitif etkisi gözlemlenirken burada sıcaklık azaltılmasına rağmen adsorpsiyon artışı gözlemlenmesi, aynı anda adsorbent

miktarının da artırılmasından dolayı sıcaklığa göre adsorbent miktarının pozitif etkisinin daha ağır bastığı görülmektedir.



**Şekil 4.18.** Zaman ve adsorbent miktarı faktörlerinin Asit Kırmızısı 1 boyarmaddesinin adsorpsiyon sürecine etkisi.

Şekil 4.18'deki grafikte hem zamanın hem de adsorbent olarak kullanılan manyetik zeolitik tüf miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Grafiğe göre konsantrasyon, sıcaklık ve adsorbent miktarı sabit tutulup zaman 30 dakikadan 60 dakikaya artırıldığında adsorpsiyonun % 31,35'ten % 42,42'ye az bir miktar artış gözlemlenmiştir. Konsantrasyon, zaman ve sıcaklık sabit tutulup adsorbent miktarı 0,025 g/L'den 0,125 g/L'ye artırıldığında adsorpsiyon % 22,25'ten % 56,26'ya arttığı gözlemlenmektedir. Konsantrasyon ve sıcaklık sabit tutulup zaman 30 dakikadan 60 dakikaya artırılıp, adsorbent miktarı 0,125 g/L'den 0,025 g/L'ye azaltıldığında adsorpsiyon % 56,26'dan % 28,19'a azaldığı gözlemlenmiştir. Yukarıda zamanın çok az bir miktar pozitif etkisi gözlemlenmesine rağmen zaman faktörünün adsorbent miktarı faktörünün yanında daha az etkin olup, zamanın az da olsa pozitif etkisine rağmen adsorbent miktarının azalmasındaki negatif etkinin korunduğu yine görülmektedir.

Sonuç olarak, adsorpsiyona pozitif yöndeki en etkili faktörün adsorbent miktarı olduğu görülmektedir. Sıcaklık adsorpsiyona çoğunlukla negatif yönde etki eder fakat burada çok yüksek sıcaklıklarda çalışılmadığı için ve tepkime endotermik reaksiyon üzerinden ilerlediği için çok az da olsa pozitif etkisi görülmektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde endüstride belli amaçlar için kullanılan suların geri dönüşümü ve başka amaçlar için yeniden kullanılabilir duruma getirilmesi önemli konulardan biri haline gelmiştir. Sentetik boyalar güneş ışığında yüksek stabilite ve mikrobik saldırı ve sıcaklığa karşı direnç göstermelerinden dolayı geleneksel arıtım yöntemleri bu durumun karşısında yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden bu bileşiklerin çevresel etkilerini ve tehlikelerini azaltmak için renksizleştirme ve parçalama gibi güçlü ve pratik yöntemler önem kazanmıştır. Bu yöntemler arasında olan adsorpsiyon, çeşitli adsorbanların kullanılması ile renkli atıksuların renksizleştirilmesi için uygun sonuçlar vermiştir. Bu yöntemde seçilen adsorbanın ikinci bir kirlenici olmaması, doğal ve ucuz maliyetli olması ayrıca önemlidir.

Bu çalışmada da adsorbent olarak, Aksaray İli Selime bölgesinde toplanan yani direkt doğadan alınan zeolitik tüf ve geri dönüşüm ile elde ettiğimiz muz kabuğu ve portakal kabuğu gibi hem ucuz maliyetli hem doğal adsorbanlar tercih edilip manyetik nanopartiküller haline getirilerek renkli atıksulardaki renk giderimine odaklanılmıştır.

Bilim de optimizasyonda dahil olmak üzere yaygın kullanım alanına sahip olan yanıt yüzey yöntemi, istatistiksel bir yöntem olup amacı, parametrelerin belirli bir işletim şartlarındaki en uygun optimum çalışma koşullarını belirlemektir. Yanıt yüzey yöntemine, bir sistemdeki tasarım noktalarına ve değişken seviyelerine ulaşabilmek için başvurulmaktadır.

Brilliant Siyah BN, Metilen Mavisi ve Asit Kırmızısı 1 boyarmaddelerinin adsorpsiyonları için deneyler ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin adsorpsiyonları için Design Expert 9.0.6 trial model program kullanılarak dizayn ve optimize edilmiştir.

Brilliant Siyah BN boyarmaddesi için optimum şartlar boya konsantrasyon 15 ppm, zaman 60 dakika, sıcaklık 35 °C ve adsorbent miktarı (MPK) 0,125 g/L olarak tespit edilip % 90,41 adsorpsiyon verimliliği elde edilmiştir.

Metilen Mavisi için optimum şartlar boya konsantrasyon 5 ppm, zaman 45 dakika, sıcaklık 35 °C ve adsorbent miktarı (MPK) 0,125 g/L olarak tespit edilip % 91,23 adsorpsiyon verimliliği elde edilmiştir.

Asit Kırmızısı 1 için optimum şartlar boya konsantrasyon 5 ppm, zaman 45 dakika, sıcaklık 35 °C ve adsorbent miktarı (MPK) 0,125 g/L olarak tespit edilip % 73,23 adsorpsiyon verimliliği elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda adsorbent miktarı arttıkça kirlecilerin tutunacağı yüzey alanı arttığı için % adsorpsiyonda önemli artışların olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça belli bir noktaya kadar yüzey alanını artırdığı için ve zaman arttıkça % adsorpsiyon da az da olsa artışların olduğu gözlemlenmiştir. Konsantrasyon arttıkça ise yüzey alanına tutunacak kirletici miktarı artmasından dolayı % adsorpsiyonda önemli azalmalar olduğu gözlemlenmiştir. Kısaca adsorbent miktarı, zaman ve sıcaklıktaki artışlar % adsorpsiyonda belli bir noktaya kadar pozitif etki yaparken, konsantrasyondaki artışın negatif etki yaptığı görülmektedir.

Bu çalışmada doğal adsorbentler kullanılıp manyetik hale getirilerek boya giderim çalışmaları yapıldı. Yine bu doğal adsorbentler kullanılarak ilaç etken maddeler, pestisitler gibi bir takım kirlilikler giderilebilir ve başka boyarmaddelerin gideriminde kullanılabılır. Ayrıca bu doğal adsorbentler farklı gruplarla (Çinko-Zn, Zirkonyum-Zr, Titanyum-Ti, vs.) fonksiyonel hale getirilip türevlendirilerek veya başka yapılarla kompleks oluşturularak farklı türdeki kirleticilerin giderilmesi çalışmaları da yapılabilir.

İlerideki çalışmalarda çok daha küçük tanecik boyutları elde edilerek yüzey alanı genişlemiş olacağından daha verimli giderimler elde edilebilir. Bu şekilde çok daha az miktarda nanopartikül kullanılarak daha fazla renkli su giderimi sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

- Atlı, B., 2010. Gıda boyaları, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Arat, C., 2009. Asit kırmızısı 1'in voltametrik davranışının Ni(II) ve Zn(II) iyonları ile etkileşiminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Avcı, A., 2014. Çeşitli adsorban maddelerle ilaç aktif madde adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ayça, F., 2008. Atıksulardan boya giderimi için yeni bir yöntem, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aygün, A., 2012. Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Babaei, A.A., Kakavandi, B., Rafiee, M., Kalantarhormizi, F., Purkaram, I., Ahmadi, E. ve Esmaeili, S., 2017. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, fenton, UV-fenton and US-fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 56, 163-174.
- Balci, B., ve Erkurt, F.E., 2017. Bir nano adsorbent ile reaktif black 39 boyar maddesinin distile sudan ve sentetik atıksudan giderimi, Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 32, 177-185.
- Baş, C., 2010. Cevap yüzeyi tasarımları ve sinir ağları yaklaşımı, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990. Boyarmadde kimyası, Marmara Üniversitesi, 482, 262, İstanbul.
- Biçer, G., 2017. NiO ve ZnO bazlı nanomalzemeler ile boyarmadde adsorpsiyonu: cevap yüzey yöntemi, denge, kinetik ve termodinamik analiz yaklaşımı, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Endüstrisi, Mersin.
- Bora, S., 2017. İlaç etken maddelerin subkritik su degradasyonu ve deneysel şartların optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Chaudhary, S., Kaur, Y., Umar, A. ve Chaudhary, G.R., 2016. 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate functionalized ZnO nanoparticles for removal of toxic organic dyes, Journal of Molecular Liquids, 220, 1013-1021.

- Correia, V.M., Stephonson, T. ve Judd, S.J., 1994. Characterisation of textile wastewaters-a review, *Environmental Technology*, 15, 917-929.
- Crane, R.A., ve Scott, T.B., 2012. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology, *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 112-125.
- Curt, K., Biyolojik arıtma, Boğaziçi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, URL adres: <http://arsiv.mmo.org.tr/pdf/10093.pdf> Erişim tarihi: 06.04.2018.
- Doron, A., 1995. Surface and near-surface chemistry, *Langmuir*, 11, 1313-17.
- Dükkancı, M., 2004. Ultrasonic degradation of organic pollutants in water, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Eren, Z., 2009. İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil boyar maddelerinin ve tekstil atıksularının arıtılması, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Erciyes Üniversitesi, 2016. Adsorpsiyon İzotermi, Çevre Mühendisliği Bölümü Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Dersi, Kayseri. URL adres: <https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/LI6EPME6-adsorpsiyon-IzotermiI.pdf> Erişim tarihi: 30.05.2018.
- Erkurt, F.E., 2006. Reaktif boyar maddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Farhadi, S., Siadatnasab, F. ve Khataee, A., 2017. Ultrasound-assisted degradation of organic dyes over magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ZnS$  core-shell nanocomposite, *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 298-309.
- Fisli, A., Ridwan, K.Krisnandi, Y., Gunlazuardi, J., 2017. Preparation and characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  composite for methylene blue removal in water, *International Journal of Technology*, 1, 76-84.
- Földvary, Cs.M. ve Wojnarovits, L., 2007. The effect of high-energy radiation on aqueous solution of acid red 1 textile dye, Department of Radiation Chemistry, Institute of Isotopes, Hungarian Academy of Sciences, P.O. Box 77, Budapest H-1525, Hungary.
- Garcia-Segura, S., D.Ocon, J. ve Chong, M.N., 2018. Electro chemical oxidation remediation of real wastewater effluents - a review, *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 48-67.
- Gordillo, J.V., 2017. Evaluacion del biochar e hidrochar como medios para captura de carbono en el suelo, Proyecto De Grado Para obtener El Título De Ingeniera Ambiental Y Sanitaria, Universidad De La Salle Facultad de Ingenieria Programa De Ingenieria Ambiental Y Sanitaria Proyecto De Grado, Bogota D.C.

- Hatami, A.M., Sabour, M.R. ve Amiri, A., 2018. Recycling process of spent bleaching clay: optimization by response surface methodology, *Global J. Environ. Sci. Manage*, 4(1), 9-18.
- He, L.L., Liu, X.P., Wang, Y.X., Wang, Z.X., Yang, Y.J., Gao, Y.P., Liu, B. ve Wang, X., 2016. Sonochemical degradation of methyl orange in the presence of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : effect of operating parameters and the generated reactive oxygen species, *Ultrasonics Sonochemistry*, 33, 90–98
- Huang, S.H. ve Juang, R.S., 2011. Biochemical and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles: a review, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 4411–4430.
- Jebapriya, G.R., Gnanadoss, J.J, 2013. Bioremediation of textile dye using white OTFUNGII: a review, *Microbial and Environmental Biotechnology Research Centre, Department of Plant. Biology and Biotechnology, Loyola College, Chennai, Tamil Nadu, India.* URL adres: [https://www.researchgate.net/publication/281546610\\_Bioremediation\\_of\\_textile\\_dye\\_using\\_white\\_rot\\_fungi\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/281546610_Bioremediation_of_textile_dye_using_white_rot_fungi_A_Review) Erişim tarihi: 12.04.2018,
- Khataee, A., Karimi, A., Arefi-Oskoui, S., Cheshmeh, Soltani, R.D., Hanifehpour, Y., Soltani, B. ve Woo, Joo, S., 2015. Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO Nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 371–381.
- Khataee, A., Saadi, S., Vahid, B., Woo, Joo, S. ve Min, BK., 2016. Sonocatalytic degradation of Acid Blue 92 using sonochemically prepared samarium doped zinc oxide nanostructures, *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 27–38.
- Khataee, A., Kayan, B., Gholami, P., Kalderis, D. ve Akay, S., 2017a. Sonocatalytic degradation of an anthraquinone dye using  $\text{TiO}_2$ -biochar nanocomposite, *Ultrasonics–Sonochemistry*, 39, 120-128.
- Khataee, A., Kayan, B., Gholami, P., Kalderis, D., Akay, S. ve Dinpazhoh, L., 2017b. Sonocatalytic degradation of Reactive Yellow 39 using synthesized  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles on biochar, *Ultrasonics-Sonochemistry* 39, 540–549.
- Khataee, A., Kayan, B., Kalderis, D., Karimi, A., Akay, S. ve Konsolakis, M., 2017c. Ultrasound-assisted removal of Acid Red 17 using nanosized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -loaded coffee waste hydrochar, *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 72–80.
- Khoshnamvand, N., Mostafapour, F.K., Mohammadi, A. ve Faraji, M., 2018. Response surface methodology (RSM) modeling to improve removal of Ciprofloxacin from aqueous solutions in photocatalytic process using copper oxide nanoparticles ( $\text{CuO}/\text{UV}$ ), *AMB Express*, 8,48.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 1.

- Li, L., Fan, M., Brown, R. C., Leeuwen, J. V., Wang, J., Wang, W., Song, Y. ve Zhang, P., 2006. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 405–431.
- Nuengmatcha, P., Chanthai, S., Mahachai, R. ve Oh, W.C, 2016. Sonocatalytic performance of ZnO/graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for degradation of dye pollutants (methylene blue, texbrite BAC-L, texbrite BBU-L and texbrite NFW-L) under ultrasonic irradiation, *Dyes and Pigments*, 134, 487-497.
- Özdemir, O., 2016. Organik tabanlı gaz sensörlerinde adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Parvez, R.S. ve Devi Palempalle, U.M., 2015. Decolourisation and detoxification of reactive azo dyes by *saccharothrix aerocolonigenes* TE5, *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, 3, 2, 58-62.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Sajjadi, S., Khataee, A. ve Kamali, M., 2017. Sonocatalytic degradation of methylene blue by a novel graphene quantumdots anchored CdSe nanocatalyst, *Ultrasonics - Sonochemistry*, 39, 676–685.
- Seymour, J.D., Wallace, H.C., and Gupta, R.B., 1997. Sonochemical reactions at 640 kHz using an efficient reactor. Oxidation of potassium iodide, *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, 289-293.
- Shen, Y., Xu, Q., Wei, R., Ma, J. ve Wang, Y., 2017. Mechanism and dynamic study of reactive red X-3B dye degradation by ultrasonic-assisted ozone oxidation process, *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 681–692.
- Slokar, Y.M. ve Marechal, A.M.L., 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 4, 335-356.
- Sohni, S., Gul, K., Ahmad, F., Ahmad, I., Khan, A., Khan, N. ve Khan, S.B., 2018. Highly efficient removal of acid red-17 and bromo phenol blue dyes from Industrial wastewater using graphene oxide functionalized magnetic chitosan composite, *Polymer Composite*, 39, 9.
- Suslick, K.S., 1994. *Encyclopedia britannica: the chemistry of ultrasound*, Chicago, 138-155.
- Şenbil, U.E., Bağdatlı, Ö., Köseoğlu, K. ve Andiç, Çakır, Ö. Farklı metilen mavisi değerlerine sahip kırma kumların karakterizasyonu ve beton üzerindeki etkileri, Ege Üniversitesi, İzmir. URL adres: <http://docplayer.biz.tr/128064-Farkli-metilen-mavisi-degerlerine-sahip-kirma-kumlarin-karakterizasyonu-ve-beton-uzerindeki-etkileri.html> Erişim tarihi: 19.04.2018.

- Tanyıldızı, A., 2016. Tekstil boyar maddelerin fotokatalitik degradasyon ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Taşdemir T. ve Erdem V., 2010. Flokülasyon yöntemi ile atıksudan askıda tanelerin giderimi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi 23, 1, Eskişehir.
- Thomas, S., Abraham S.V., Usha K. Aravind, A.K. ve Aravindakumar, C.T., 2017. Enhanced degradation of acid red 1 dye using a coupled system of zero valent iron nanoparticles and sonolysis, Environ Sci Pollut Res, 24, 31.
- Torma, C.Z. ve Cséfalvay, E., 2018. Nanofiltration: a final step in industrial process water treatment, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 62(1), 68-75.
- Turan, M., 2007. Zeolit sabit yatakta reaktif azo boyaların sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla giderilmesi, Proje İstanbul, Araştırma Projesi, İstanbul.
- Tübitak, 2013. Boyarmadde içeren atıksu arıtma tesislerinin işletilmesine yönelik el kitabı, 109G083 Nolu Tübitak Kamag Projesi, Ankara
- Uçar, D., 2009. Tekstil endüstrisi atıksularındaki reaktif boyaların giderilmesinde alternatif düşük maliyetli adsorbantların kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Verma, A.K., Dash, R.R. ve Bhunia, P., 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, Journal of Environmental Management, 93, 1, 154-168.
- Wang, C. ve Wang, H., 2018. Pb(II) sorption from aqueous solution by novel biochar loaded with nano-particles, Chemosphere, 192, 1-4.
- Yakın, İ., 2015. Enzimler ile boyarmadde sentezleri, sentezlenen bio-boyarmaddelerin karakterizasyonları ve boyarmadde özelliklerinin incelenmeleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yılmaz, K., 2010. Tekstil endüstrisi atıksularının magnezyum flokülasyonu ile arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Zhang, W., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, Journal of Nanoparticle Research, 5, 323-332.
- URL\_1<<http://www.acarchemicals.com/sayfalar.asp?LanguageID=1&cid=3&id=11&id2=1084>>, Erişim tarihi: 16.02.2018.
- URL\_2<<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/brilliantblackbn86768251930411?lang=en&region=TR>>, Erişim tarihi: 16.02.2018.
- URL-3<[http://www.gidaraporu.com/gida-maddelerinde-kullanilan-renklendiriciler\\_g.htm](http://www.gidaraporu.com/gida-maddelerinde-kullanilan-renklendiriciler_g.htm)>, Erişim tarihi: 05.04.2018.

URL-4<<http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/bolum05.pdf>>, Erişim tarihi: 06.04.2018

URL-5<<http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/tekstilde-boya-ve-boyarmaddeler-1.html>>, Erişim tarihi: 07.04.2018.

URL-6<<http://www.canmustafa.com/?s=bazik+boyar+maddeler>>, Erişim tarihi: 07.04.2018.

URL-7<<https://www.tekstilbilgi.net/etiket/pigment-boyar-maddelerin-ozellikleri>>, Erişim tarihi: 13.04.2018.

URL-8<<https://www.frntr.com/kimya/1023275-kimya-gida-sanayiinde-kullanilan-boyar-maddeler.html>>, Erişim tarihi: 27.11.2018.

URL-9<<https://ders.im/dokuman/tekp-302-boyarmadde-kimyasi-ders-notlari-erciyes-universitesi>>, Erişim tarihi: 27.11.2018.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı ve Soyadı** : Fatma Nur ÇATLIOĞLU  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 26.08.1991 / Yozgat  
**E-posta adresi** : [fatmanurcatlioglu@doguscay.com.tr](mailto:fatmanurcatlioglu@doguscay.com.tr)  
: [ichliebedich\\_1591@hotmail.com](mailto:ichliebedich_1591@hotmail.com)

### EĞİTİM BİLGİLERİ

**Lisans** : Atatürk Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü (2009-2013)  
**Hazırlık** : Atatürk Üniversitesi / Yabancı Diller Yüksek Okulu (2013-2014)  
**Yüksek Lisans** : Aksaray Üniversitesi / Analitik Kimya Anabilim Dalı (2015-2019)

### MESLEKİ DENEYİM

- 1- Atatürk Üniversitesi Araştırma Hastanesi Biyokimya Laboratuvarı  
Yaz Stajı (2012)
- 2- Doğu Çay ve Gıda Maddeleri Üretim Pazarlama İthalat İhracat A.Ş.  
Kalite Güvence Uzmanı (2014-...)

### SERTİFİKA

- 1- C-Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı (2015)