



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ALUM ÇAMURU KULLANILARAK REAKTİF  
BOYARMADDE GİDERİMİ**

**Nazan BÜKER**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Mühendisliği Programı**

**Danışman**

**Prof. Dr. Nilgün BALKAYA**

**Haziran, 2014**


**İSTANBUL**

Bu çalışma 19/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


**Tez Jürisi:**

  
Prof. Dr. Nilgün BALKAYA (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Prof. Dr. Saadet KEVSER  
PABUCCUOĞLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ  
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü  
Mühendislik Fakültesi

  
Doç. Dr. Mehmet KOBYA  
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü  
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 36672 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleri ile benden destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nilgün BALKAYA' ya teşekkürlerimi sunarım.

Tezime verdiği destek için İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkür ederim. Bölümün değerli hocaları Sayın Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK' a, Sayın Doç. Dr. Kurtuluş ÖZCAN' a, Sayın Araş. Gör. Burak YÜZER' e, Sayın Araş. Gör. M. İberia AYDIN' a teşekkür ederim. SEM analizlerinin çekiminde ve EDS analizlerinin yapılmasında İÜ Kimya Mühendisliği Bölümü' nden Sayın Yard. Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER' e, Sayın Vedat SARIBOĞA' ya, Sayın Hasan ÖZDEMİR' e teşekkür ederim. Çalışmalarımda kullandığım boyarmaddenin temininde yardımcı olan Sayın Orhan Yavuz HÜNEL' e ve adsorban temininde yardımcı olan ve aklıma takılan soruların cevabını bulmamda her zaman yardımcı olan Sayın Ercan ERKAN' a teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca beni teşvik eden ve benden desteklerini esirgemeyen her türlü nazımı çeken aileme ve laboratuvarında çalışma ortamını güzelleştiren bana yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Burcu TÜRE ERGENE' ye, Şeyma GÜLMEZ MERCAN' a, İnci ATIŞ' e teşekkür ederim.

Haziran, 2014

Nazan BÜKER

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY .....	xiii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>4</b>
2.1.    TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI.....	4
2.1.1.    Tekstil Boyarmaddeleri .....	4
2.1.2.    Boyarmaddelerin Sınıflandırılması .....	5
2.1.2.1.    Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler.....	6
2.1.2.2.    Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler .....	8
2.1.2.3.    Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler .....	9
2.1.3.    Boyarmadde Toksisitesi .....	10
2.1.4.    Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri .....	11
2.1.4.1.    Kimyasal Arıtma Yöntemleri.....	11
2.1.4.2.    Fiziksel Arıtma Yöntemleri .....	14
2.1.4.3.    Biyolojik Arıtma Yöntemleri .....	15
2.1.5.    Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği' nde Tekstil Endüstrisi ve Renk Parametresinin Önemi .....	17
2.2.    ADSORPSİYON TEORİSİ.....	19
2.2.1.    Adsorpsiyon Türleri .....	20
2.2.1.1.    Fiziksel Adsorpsiyon .....	20
2.2.1.2.    Kimyasal Adsorpsiyon .....	20
2.2.1.3.    İyonik Adsorpsiyon .....	21
2.2.2.    Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	21
2.2.2.1.    Adsorbatın Çözünürlüğü.....	21

2.2.2.2.	<i>Yüzey Alanı</i> .....	22
2.2.2.3.	<i>Adsorbatın Molekül Büyüklüğü</i> .....	22
2.2.2.4.	<i>pH</i> .....	22
2.2.2.5.	<i>Sıcaklık</i> .....	22
2.2.3.	Adsorpsiyon Kinetiği .....	23
2.2.4.	Adsorpsiyon İzotermi.....	24
2.2.4.1.	<i>Langmuir İzotermi</i> .....	25
2.2.4.2.	<i>Freundlich İzotermi</i> .....	26
2.2.4.3.	<i>Dubin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi</i> .....	27
2.2.4.4.	<i>BET İzotermi</i> .....	28
2.2.5.	Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderim Çalışmaları .....	28
2.3.	YÜZEY AKTİF MADDELER (SURFAKTANLAR) .....	35
2.3.1.	Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	36
2.3.1.1.	<i>Anyonik Yüzey Aktif Maddeler</i> .....	37
2.3.1.2.	<i>Katyonik Yüzey Aktif Maddeler</i> .....	37
2.3.1.3.	<i>İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler</i> .....	37
2.3.1.4.	<i>Zwitteriyonik Yüzey Aktif Maddeler</i> .....	38
<b>3.</b>	<b>MALZEME VE YÖNTEM</b> .....	<b>40</b>
3.1.	RB GİDERİM ÇALIŞMALARI .....	42
3.1.1.	Adsorbanın Hazırlanması.....	42
3.1.2.	Adsorbanın Modifiye Edilmesi .....	42
3.1.3.	RB Çözeltilerinin Hazırlanması .....	43
3.1.4.	RB Giderimine Adsorban Miktarının Etkisi .....	43
3.1.5.	RB Giderimine Konsantrasyon ve Temas Süresinin Etkisi .....	44
3.1.6.	RB Giderimine pH'ın Etkisi.....	44
3.1.7.	RB Giderimine Tuzluluk Etkisi .....	45
3.1.8.	RB Giderimine Sıcaklığın Etkisi.....	45
3.1.9.	Termodinamik Çalışmalar.....	46
3.1.10.	Gerçek Atıksu ile Yapılan Deneyler .....	46
3.2.	B.E.T YÜZEY ALAN ÖLÇÜMÜ.....	47
3.3.	TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU(SEM) VE EDS ANALİZLERİ.....	47
3.4.	FT-IR ANALİZİ.....	48
3.5.	KULLANILAN CİHAZLAR VE EKİPMANLAR .....	48
3.6.	KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	48

<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>49</b>
4.1. RB GİDERİMİ .....	49
4.1.1. RB Giderimine Adsorban Miktarının Etkisi .....	49
4.1.2. RB Giderimine Konsantrasyon ve Temas Süresinin Etkisi .....	51
4.1.3. RB Giderimine pH' ın Etkisi.....	56
4.1.4. RB Giderimine Tuzluluk Etkisi .....	58
4.1.5. RB Giderimine Sıcaklığın Etkisi.....	60
4.1.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	62
4.1.7. Adsorpsiyon Kinetiği .....	68
4.1.8. Termodinamik Çalışmalar.....	77
4.1.9. Gerçek Atıksuyla Yapılan Çalışmalar.....	79
4.1.10. Alum Çamuru, Modifiye Alum Çamuru ve Aktif Karbon ile RB Gideriminin Karşılaştırılması .....	82
4.2. B.E.T. YÜZEY ALANI ÖLÇÜMÜ .....	88
4.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU(SEM) VE EDS ANALİZLERİ.....	89
4.4. FT-IR ANALİZİ.....	94
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>96</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>104</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>111</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: Langmuir izotermi.....	26
Şekil 2.2: Freundlich izotermi. ....	27
Şekil 2.3: Surfaktan molekülünün şematik gösterimi. ....	36
Şekil 2.4: Surfaktanların sınıflandırılması a) iyonik olmayan b) anyonik c) katyonik d) zwitter iyonik. ....	37
Şekil 3.1: HDTMA' nın şematik gösterimi. ....	41
Şekil 3.2: Alum Çamurunun HDTMA ile modifikasyonu ve RB adsorpsiyonunun şematik gösterimi. ....	43
Şekil 4.1: AÇ ile RB adsorpsiyonunda adsorban miktarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g), ve RB gideriminin (%) değişimi ( $C_0=20$ mg/l, pH= 6.4, t= 1 sa). ...	50
Şekil 4.2: M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda adsorban miktarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve RB giderim % değişimi ( $C_0=20$ mg/l, pH= 6.4, t= 1 sa). ....	51
Şekil 4.3: AÇ ile RB adsorpsiyonunda temas süresi ve RB konsantrasyonlarına bağlı olarak a) adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) b) RB giderim (%)değişimi (pH=6.4, m=1.5 g).....	55
Şekil 4.4: M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda temas süresi ve RB konsantrasyonlarına bağlı olarak a) adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g)'nın b) RB gideriminin (%)değişimi (pH= 6.4, m=0.25 g).....	56
Şekil 4.5: AÇ ile RB adsorpsiyonunda pH' a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g), ve RB gideriminin (%) değişimi ( $C_0=20$ mg/l, t= 90 dak., m= 1.5 g). ....	58
Şekil 4.6: M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda pH' a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi ( $C_0=20$ mg/l, t= 60 dak., m= 0.25 g). ....	58
Şekil 4.7: AÇ ile RB adsorpsiyonunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi. ....	60
Şekil 4.8: M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi. ....	60
Şekil 4.9: AÇ ile RB adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri q (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi ( $C_0=20$ mg/l, pH=6.4, t= 90 dak., m=1.5 g).....	61

<b>Şekil 4.10:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri q (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi ( $C_0=20$ mg/l, pH=6.4, t= 60 dak., m=0.25 g).....	62
<b>Şekil 4.11:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonunda konsantrasyona bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi (pH=6.4, m=1.5 g).....	63
<b>Şekil 4.12:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda konsantrasyona bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi (pH=6.4, m=0.25 g).....	63
<b>Şekil 4.13:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	65
<b>Şekil 4.14:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonu için Freundlich izotermi. ....	66
<b>Şekil 4.15:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonu için D-R izotermi.....	66
<b>Şekil 4.16:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	67
<b>Şekil 4.17:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonu için Freundlich izotermi. ....	67
<b>Şekil 4.18:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonu için D-R izotermi.....	68
<b>Şekil 4.19:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (5 mg/l). ....	69
<b>Şekil 4.20:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (5 mg/l).....	70
<b>Şekil 4.21:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (10 mg/l). ....	70
<b>Şekil 4.22:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (10 mg/l).....	71
<b>Şekil 4.23:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (20 mg/l). ....	71
<b>Şekil 4.24:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (20 mg/l).....	72
<b>Şekil 4.25:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (30 mg/l). ....	72
<b>Şekil 4.26:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (30 mg/l).....	73
<b>Şekil 4.27:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (10 mg/l).....	73
<b>Şekil 4.28:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (10 mg/l).....	74
<b>Şekil 4.29:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (20 mg/l).....	74
<b>Şekil 4.30:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (20 mg/l).....	75
<b>Şekil 4.31:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (30 mg/l).....	75
<b>Şekil 4.32:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (30 mg/l).....	76
<b>Şekil 4.33:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (50 mg/l).....	76
<b>Şekil 4.34:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (50 mg/l).....	77

<b>Şekil 4.35:</b> AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.....	80
<b>Şekil 4.36:</b> AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak % RB giderim değişimi. ....	81
<b>Şekil 4.37:</b> M-AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.....	81
<b>Şekil 4.38:</b> M-AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak % RB giderimi değişimi. ....	82
<b>Şekil 4.39:</b> Sentetik atıksudan RB gideriminde alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için karşılaştırması a) adsorpsiyon kapasitesi b) % RB giderim verimi. ....	83
<b>Şekil 4.40:</b> Gerçek atıksudan RB gideriminde alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için karşılaştırması a) adsorpsiyon kapasitesi b) % RB giderim verimi. ....	84
<b>Şekil 4.41:</b> Sentetik atıksudan RB gideriminde alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için kinetik grafikleri a) yalancı birinci derece b) yalancı ikinci derece kinetiği. ....	86
<b>Şekil 4.42:</b> Gerçek atıksudan RB gideriminde alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için kinetik grafikleri a) yalancı birinci derece b) yalancı ikinci derece kinetiği. ....	87
<b>Şekil 4.43:</b> AÇ üzerine N <sub>2</sub> gazının adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	88
<b>Şekil 4.44:</b> M-AÇ üzerine N <sub>2</sub> gazının adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	89
<b>Şekil 4.45:</b> AÇ' ye ait SEM görüntüleri a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.....	90
<b>Şekil 4.46:</b> AÇ' ye ait EDS grafiği ve elementel analizi a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.....	91
<b>Şekil 4.47:</b> M-AÇ' ye ait SEM görüntüleri a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra...	92
<b>Şekil 4.48:</b> M-AÇ' ye ait EDS grafiği ve elementel analizi a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.....	93
<b>Şekil 4.49:</b> AÇ' ye ait FT-IR grafiği a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.....	94
<b>Şekil 4.50:</b> M-AÇ' ye ait FT-IR grafiği a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.....	95

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 2.1:</b> Boyarmaddelerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar. ....	5
<b>Tablo 2.2:</b> Tekstil sanayii (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye) deşarj standartları. ....	18
<b>Tablo 2.3:</b> Tekstil sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) deşarj standartları.....	18
<b>Tablo 2.4:</b> Tekstil sanayii (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri) deşarj standartları. ....	19
<b>Tablo 2.5:</b> Tekstil sanayii (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri) deşarj standartları..	19
<b>Tablo 2.6:</b> Sürfaktanların sınıflandırılması. ....	39
<b>Tablo 4.1:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonunda adsorban miktarına bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g), ve RB giderim (%) verileri.....	50
<b>Tablo 4.2:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda adsorban miktarına bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) ve RB giderim (%) verileri.....	50
<b>Tablo 4.3:</b> AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değışimi (5 mg/l). ....	52
<b>Tablo 4.4:</b> AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değışimi (10 mg/l). ....	52
<b>Tablo 4.5:</b> AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değışimi (20 mg/l). ....	53
<b>Tablo 4.6:</b> AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değışimi (30 mg/l). ....	53
<b>Tablo 4.7:</b> M-AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve %RB giderim veriminin değışimi (10 mg/l). ....	53
<b>Tablo 4.8:</b> M-AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değışimi (20 mg/l). ....	54
<b>Tablo 4.9:</b> M-AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değışimi (30 mg/l). ....	54
<b>Tablo 4.10:</b> M-AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değışimi (50 mg/l). ....	54
<b>Tablo 4.11:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonunda pH' a bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g), ve RB giderim (%) verileri. ....	57

<b>Tablo 4.12:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda pH' a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) ve RB giderim (%) verileri. ....	57
<b>Tablo 4.13:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) ve RB giderim (%) verileri.....	59
<b>Tablo 4.14:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) ve RB giderim (%) verileri.....	59
<b>Tablo 4.15:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) ve RB giderim (%) verileri. ....	61
<b>Tablo 4.16:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) ve RB giderim (%) verileri. ....	61
<b>Tablo 4.17:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonuna adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları. ....	65
<b>Tablo 4.18:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları. ....	65
<b>Tablo 4.19:</b> AÇ üzerine RB adsorpsiyonuna ait kinetik veriler. ....	69
<b>Tablo 4.20:</b> M-AÇ üzerine RB adsorpsiyonuna ait kinetik veriler. ....	69
<b>Tablo 4.21:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler.(pH=6.4).....	78
<b>Tablo 4.22:</b> AÇ ile RB adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler (pH=2). ....	78
<b>Tablo 4.23:</b> M-AÇ ile RB adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler (pH=6.4). ....	78
<b>Tablo 4.24:</b> AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak giderim veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması. ....	79
<b>Tablo 4.25:</b> M-AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak giderim veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması. ....	80
<b>Tablo 4.26:</b> Sentetik atıksu için alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için kinetik veriler.....	85
<b>Tablo 4.27:</b> Gerçek atıksu için alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için kinetik veriler.....	85

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
<b>b</b>	: Langmiur izotermi sabiti (L/mg)
<b>C<sub>0</sub></b>	: Çözeltinin başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)
<b>C<sub>ads</sub></b>	: Denge anında adsorplanan boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)
<b>C<sub>e</sub></b>	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu(mg/L)
<b>E</b>	: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
<b>ΔG</b>	: Gibbs Serbest Enerjisi (J/mol)
<b>ΔH<sub>(ads)</sub></b>	: Adsorpsiyon entalpisi (J/mol)
<b>k</b>	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
<b>K<sub>F</sub></b>	: Freundlich izotermi sabiti
<b>K<sub>c</sub></b>	: Dağılma katsayısı
<b>k<sub>1</sub></b>	: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (1/dakika)
<b>k<sub>2</sub></b>	: Yalancı ikinci derceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
<b>K'</b>	: Adsorpsiyon enerji sabiti (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )
<b>q<sub>e</sub></b>	: Adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
<b>q<sub>max</sub></b>	: Adsorban tarafından adsorbe edilen maksimum madde miktarı (mg/g)
<b>q<sub>t</sub></b>	: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı( mg/g)
<b>m</b>	: Kullanılan adsorban miktarı (g)
<b>n</b>	: Freundlich izotermi sabiti
<b>R</b>	: Gaz sabiti (8.314 J/ mol K)
<b>ΔS</b>	: Adsorpsiyon entropisi (J.mol/K)
<b>t</b>	: Süre (dakika)
<b>T</b>	: Kelvin (K)
<b>V</b>	: Çözeltinin hacmi (mL)

Kisaltmalar	Açıklama
<b>AÇ</b>	: Modifiye edilmemiş alum çamuru
<b>AK</b>	: Aktif Karbon
<b>HDTMA</b>	: Hekza desil trimetil amonyum
<b>M-AÇ</b>	: HDTMA ile modifiye edilmiş alum çamuru
<b>RB</b>	: Remazol Blue RR

## **ÖZET**

### **YÜKSEK LİSANS TEZİ**

#### **ALUM ÇAMURU KULLANILARAK REAKTİF BOYARMADDE GİDERİMİ**

**Nazan BÜKER**

**İstanbul Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Nilgün BALKAYA**

Reaktif boyarmaddeler mükemmel renk haslığı, kolay uygulanabilirliği ve parlak renkleriyle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar. Ama çoğu reaktif boyarmadde toksik veya kanserojen etkiye sahiptir. Boyarmadde içeren atıksuları geleneksel atıksu arıtma yöntemleri ile arıtmak oldukça zordur. Adsorpsiyon yöntemi atıksulardan boyarmadde giderimi için basit, ucuz ve etkili fiziksel bir süreçtir. Bu nedenle adsorpsiyon yöntemi atıksulardan boyarmadde gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Remazol Blue RR (RB) boyarmaddesinin modifiye edilmemiş alum çamuru (AÇ) ve katyonik sürfaktan ile modifiye edilen alum çamuru (M-AÇ) tarafından giderimi kesikli sistemde çalışılmıştır. Kullanılan yüzey aktif madde hegzadesil trimetil amonyumdur (HDTMA).

RB' nin modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş alum çamuru adsorpsiyonuna, pH' ın, temas süresinin, sıcaklığın, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun, tuzluluk etkisi ve adsorban dozajının etkileri araştırılmıştır. Deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine ve kinetik modellere uygunluğu araştırılmış, termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. FT-IR analizleri ile adsorpsiyon mekanizması tanımlanmıştır. SEM-EDS analizleri morfolojik tayin için kullanılmıştır. Adsorban karakterizasyonu için yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Belirlenen optimum deneysel koşullarda, gerçek atıksu ve sentetik atıksu kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen giderim verimleri birbiriyle karşılaştırılmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerden RB adsorpsiyonu için alum çamurunun optimum pH değeri 2, modifiye edilmiş alum çamurunun optimum pH değeri ise 6 olarak belirlenmiştir. Alum Çamuru (AÇ) için optimum temas süresi 90 dk., modifiye edilmiş alum çamuru (M-AÇ) için temas süresi 60 dk. olarak seçilmiştir. Başlangıç RB konsantrasyonunun, sıcaklığın ve adsorban dozajının artmasıyla, alum çamurunun ve modifiye alum çamurunun adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır. Her bir adsorban için tuz konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Kinetik çalışmalar, tüm adsorban örnekleri için yalancı ikinci derece kinetik modelin yalancı birinci derece kinetik modele göre daha iyi uyduğunu göstermiştir.

30 g/L AÇ, 240 dakikalık temas süresi ve 150 rpm çalkalama hızında AÇ ile sentetik atıksudan RB giderim verimi % 54.36 ve adsorpsiyon kapasitesi (q) 0.453 mg/g, gerçek atıksuda ise RB giderim verimi % 49.4 ve adsorpsiyon kapasitesi (q) 0.411 mg/g olarak belirlenmiştir.

5 g/L M-AÇ, 240 dakikalık temas süresi ve 150 rpm çalkalama hızında M-AÇ ile sentetik atıksudan RB giderim verimi % 94.45 ve adsorpsiyon kapasitesi (q) 4.222 mg/g, gerçek atıksuda ise RB giderim verimi % 73.98 ve adsorpsiyon kapasitesi (q) 3.699 mg/g olarak bulunmuştur.

İzoterm çalışmaları sonucunda AÇ üzerine RB adsorpsiyonunun, Freundlich izotermine D-R izoterminden daha çok uyduğu, M-AÇ üzerine RB adsorpsiyonunun ise Langmuir izotermine diğer izotermelerden daha çok uyduğu belirlenmiştir.

[Haziran, 2014], 125 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** adsorpsiyon, boyarmadde giderimi, atıksu, alum çamuru, modifikasyon

## **SUMMARY**

**M.Sc. THESIS**

**REMOVAL OF REACTIVE DYE BY USING ALUM SLUDGE**

**Nazan BÜKER**

**İstanbul University**

**Graduate School of Science and Engineering**

**Department of Environmental Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Nilgün BALKAYA**

Reactive dyes are widely used in textile industry due to their bright colors, excellent colour fastness and easy applicability. But most of the reactive dyes have toxic and carcinogenic effects. Removal of reactive dyes from waste water is difficult by conventional physicochemical treatment methods. Adsorption is an effective, simple, physical process for the removal of dyestuffs from waste waters. So adsorption proces is widely used technic for the removal of dyestuffs from waste waters.

In this study, the removal of Remazol Blue RR (RB) from aqueous solution by cationic surfactant-modified alum sludge and unmodified alum sludge was studied in a batch system. The surfactant used was hexadecyltrimethylammonium (HDTMA).

The effects of pH, contact time, initial dye concentration, adsorbent dose, salt effect, and temperature on the adsorption of RB onto modified and unmodified alum sludge were investigated. Langmiur, Freundlich, D-R isotherms, kinetic models and thermodynamic data were calculated with experiment results. The adsorption mechanism was described with FT-IR analysis at adsorption method. SEM-EDS analysis was used for the morphologic determinations. The surface area measurement was made for adsorbent characterization. Then removal efficiencies which are detected with kinetic experiments for textile industrial wastewater and synthetic wastewater was compared and was discussed each other.

It was determined depending on the results obtained after experiments that the optimum pH value was 2 for adsorption by alum sludge and 6 for adsorption by modified alum sludge. The optimum contact time was determined to be 90 min for alum sludge, 60 min

for modified alum sludge. The adsorption capacities of alum sludge and modified alum sludge increased with increasing initial dye concentration, temperature and adsorbent dosage. The increasing value of salt concentration decreased the adsorption capacity of each both adsorbent. Kinetic studies showed that pseudo second order kinetic model well fitted than pseudo first order kinetic model to all the adsorbent samples.

At adsorbent dosage of 30 g/L, contact time of 240 minutes and shaking speed of 150 rpm, the removal of RB from synthetic wastewater by using AS was found to be % 54.36 and adsorption capacity of AS was found to be 0.453 mg/g. On the other hand, at same experimental conditions with synthetic wastewater the removal of RB from textile wastewater by using AS was found to be % 49.4 and adsorption capacity of AS was found to be 0.411 mg/g.

At adsorbent dosage of 5 g/L, contact time of 240 minutes and shaking speed of 150 rpm the removal of RB from synthetic wastewater by using M-AS was found to be % 94.45 and adsorption capacity of M-AS was found to be 4.222 mg/g. On the other hand, at same experimental conditions with synthetic wastewater the removal of RB from textile wastewater by using M-AS was found to be % 73.98 and adsorption capacity of M-AS was found to be 3.699 mg/g.

Adsorption of RB on alum sludge was expressed better with Freundlich adsorption equation than D-R adsorption equation. Also, adsorption of RB using modified alum sludge was expressed better with Langmuir adsorption equation than the other.

[June, 2014] 125 pages.

**Keywords:** adsorption, dye removal, wastewater, alum sludge, modification.

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel gelişmeyle birlikte çevre kirlenmesi de gün geçtikçe artmaktadır (Gulnaz ve diğ., 2006). Çevre kirliliğinin bir parçası da su kirliliğidir. Suyun kalitesinin ve ortamında doğal dengesinin bozulması su kirliliği olarak kabul edilmektedir. Su kirliliğine neden olan etmenler genel olarak evsel ve endüstriyel kökenli atıksular şeklinde sınıflandırılabilir (Toroğlu ve diğ., 2006). Bu endüstriler arasında tekstil endüstrisi dünyada ve ülkemizde gün geçtikçe gelişme göstermekte ve dolayısıyla sektörden gelen atıksular doğal çevre için tehlike oluşturmaktadır (Gulnaz ve diğ., 2006; Kabdaşlı ve diğ., 2002). Tekstil endüstrisinde çok çeşitli üretim prosesleri olması sebebi ile birim atıksu miktarı, atıksuda bulunan kirletici tür ve konsantrasyonları farklılık göstermektedir (Kabdaşlı ve diğ., 2002). Boyama işleminin yapıldığı tekstil endüstrisi atıksularının en karakteristik kirletici parametresi renk olup, kompleks bir yapıya sahiptirler (Kabdaşlı ve diğ., 2002; Lı ve diğ., 2008; Nigam ve diğ., 2000; Netpradit ve diğ., 2004). Renkli yapılar genellikle boyama ve yıkama proseslerinde açığa çıkmaktadır (Aramı ve diğ., 2005).

Boyarmaddeler; tekstil, deri, kozmetik, kağıt, matbaa, plastik, gıda vb. endüstrilerde ürünleri renklendirmek için kullanılırlar (Choi ve diğ., 2008). Boyarmaddeler genellikle sentetiktir ve kompleks aromatik moleküler yapılara sahiptirler. Bu nedenle kararlıdır ve biyolojik olarak zor bozunurlar. Günümüzde 10.000 farklı ticari boyarmadde bulunmakla birlikte dünya çapında 700.000 tonun üzerinde üretim yapılmaktadır. Üretimi yapılan boyarmaddelerin kullanımı esnasındaki kayıplar sonucunda %5-10'unun alıcı ortama verildiği düşünülmektedir (Yılmaz ve diğ., 2011). Boyarmaddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

Anyonik: direkt, asid, reaktif boyarmaddeler

Katyonik: bazik boyarmaddeler

Noniyonik: dispers boyarmaddeler (Won ve diğ., 2006).

Reaktif boyarmaddeler tekstil lifleri ile kovalent bağ oluşturmaktadırlar (Yılmaz ve diğ., 2011; Jesus ve diğ., 2011). Kimyasal stabilitesi ve tekstil liflerine yüksek düzeyde tutunması sebebiyle dünya çapında en çok tercih edilen boyarmaddeler reaktif boyarmaddelerdir (Jesus ve diğ., 2011). Reaktif boyarmaddeler farklı tipteki reaktif grup ile azo bazlı kromofor grubun kombininden oluşmaktadırlar (Yılmaz ve diğ., 2011). Bu boyarmaddeler çok düşük konsantrasyonlarda bile yüksek çözünürlüğe sahiptirler ve alıcı ortamın doğal görünümünü bozmasının yanı sıra güneş ışığı geçirgenliğini önleyerek fotosentezi azaltmaktadırlar (Jesus ve diğ., 2011). Bazıları doğrudan toksik ve kanserojendir (Choi ve diğ., 2008; Jin ve diğ., 2008). Anaerobik şartlarda oluşan aromatik aminlerle daha toksik hale gelmektedir (Jesus ve diğ., 2011).

Boyarmadde içeren atıksuları geleneksel atıksu arıtma yöntemleri ile arıtmak oldukça zordur. Reaktif boyarmaddeler genel olarak diğer boyarmaddelerin arasında en problemli olanıdır ve geleneksel arıtma sistemlerinden etkilenmeden geçmektedirler (Li ve diğ., 2009). Bu sebeple giderimi için birçok yeni arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Aerobik arıtma sistemlerinin yaygın olarak kullanılan boyarmaddelerin giderimi üzerinde etkisi oldukça azdır ve tekstil atıksuyunun renksizleştirilmesinde açıkça etkisizdir (Ahmada ve diğ., 2006). Çünkü boyarmaddeler kompleks kimyasal yapıya sahiptirler ve biyolojik olarak zor parçalanırlar (Kargi ve Özmihçi, 2005).

Boyarmadde giderimi için koagülasyon/flokülasyon, membran proses, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi gibi yöntemler kullanılmaktadır (Zhang ve diğ., 2011; Gupta ve diğ., 2003; Netpradit ve diğ., 2003; Lee ve diğ., 2006; Liu ve diğ., 2007). Bu yöntemlerin birçoğu yüksek maliyet gerektirir ve büyük ölçekli işletmelerde uygulanması zordur (Kargi ve Özmihçi, 2005). Ayrıca çamur ve yan ürün oluşumunun yanı sıra ileri teknoloji de gerektirmektedir (Kayranli, 2011). Bu yöntemlerle karşılaştırıldığında atıksudan boyarmadde giderimi için adsorpsiyon yöntemi basit, ucuz ve etkili fiziksel bir süreçtir (Alver ve Metin, 2012). Bu nedenle adsorpsiyon yöntemi atıksulardan boyarmadde gideriminde en yaygın kullanılan yöntemdir (Kargi ve Özmihçi, 2005).

Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbanın önemli bir rolü vardır (Rahman ve diğ., 2013). Toz halinde aktif karbon yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle atıksudan boyarmadde gideriminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ticari aktif

karbon pahalıdır ve kullanımı rejenerasyon ve aktifleştirme işlemleri gerektirir (Kargi ve Özmihçi, 2005; Rahman ve diğ., 2013). Bu nedenle birçok araştırmacı aktif karbonun yerini alabilecek ekonomik adsorbanlar araştırmaya başlamıştır (Rahman ve diğ., 2013). Bu amaçla son zamanlarda doğal, ekonomik, yenilenebilir ve kolay bulunabilecek adsorbanları sulu çözeltilerden boyarmadde gideriminde denemişlerdir (Kayranlı, 2011). Buğday kepeği (Çiçek ve diğ., 2007), uçucu kül (Wang ve diğ., 2005), sepiolit (Santos ve diğ., 2008), anyon değiştirici membranlar (Liu ve diğ., 2007), atık metal hidroksit çamuru (Netpradit ve diğ., 2003), surfaktan ile modifiye edilmiş zeolit (Jin ve diğ., 2008), modifiye edilmiş bentonit (Özcan ve diğ., 2004), beyaz çamur (Zhang ve diğ., 2011) gibi adsorbanlar bunlara örnek verilebilir. Kullanılan bu adsorbanların boyarmadde gideriminin de etkili olduğu rapor edilmiştir.

Bu çalışmada sulu çözeltilerden Remazol Blue RR (RB) boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla adsorban olarak alum çamuru ve heksadesil trimetilamonyum (HDTMA) ile modifiye edilmiş alum çamuru kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının, başlangıç boya konsantrasyonunun, temas süresinin, pH'ın, tuzluluk etkisinin ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ile adsorpsiyon izotermi (Langmuir, Freundlich, D-R) incelenmiş; kinetik verilerden yararlanılarak yalancı (Pseudo) birinci ve yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik modellere uygunluğu araştırılmış ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını tanımlayabilmek için FT-IR ve morfolojik tayin için SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Adsorban karakterizasyonu için yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Aynı deneysel koşullarda, gerçek atıksu ve sentetik atıksu kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen giderim verimleri birbiriyle karşılaştırılmıştır. Buna ek olarak aynı koşullar altında aktif karbonla da adsorpsiyon deneyi yapılmış, giderim verimi alum çamuru ve modifiye alum çamuru giderim verimleri ile karşılaştırılmıştır.

## 2. GENEL KISIMLAR

Dünyada ve ülkemizde önde gelen sektörler arasında bulunan tekstil endüstrisi gün geçtikçe gelişme göstermektedir (Gulnaz ve diğ., 2006; Kabdaşlı ve diğ., 2002). Tekstil endüstrisinde çok çeşitli üretim prosesleri olması sebebi ile birim atıksu miktarı, atıksuda bulunan kirletici tür ve konsantrasyonları farklılık göstermektedir (Kabdaşlı ve diğ., 2002).

### 2.1. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI

Tekstil atıksularında önemli kirleticiler; biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler, renk, toksik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler (AOX), pH ve tuzlardır (Şen ve diğ., 2003). Yüksek oranda KOİ ve renk verici maddeler atıksuyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atıksuyun arıtımını güçleştirmektedir (Jesus ve diğ., 2011; Asfour ve diğ., 1985). Tekstil endüstrisinde ürünlerin her kg'ı başına yaklaşık olarak 40-65 l atıksu meydana gelmektedir (Manu ve diğ., 2002; Kaykıoğlu ve diğ., 2006). Bir tekstil endüstrisinden gelen atıksular, yüksek görünürlükte renk (3000- 4500 ADMI Units), KOI (800-1600 mg/l), alkalinite, pH (7-11) ve toplam katılar (6000-7000 mg/l) ile karakterize edilmektedir (Manu ve diğ., 2002; Kaykıoğlu ve diğ., 2006).

#### 2.1.1. Tekstil Boyarmaddeleri

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak olarak ifade edilmektedir. Kumaş, elyaf gibi materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise "boyarmadde" denmektedir. (Özcan ve Ulusoy, 1978). Boyarmaddeler, diğer maddelere az veya çok renk verebilen, kendisi de renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir (Özcan ve Ulusoy, 1978). Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşirler ve böylece cismin yüzeyi yapı bakımından değişikliğe uğrar. Genellikle boyarmadde cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma,

silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz (Başer ve İnanıcı, 1990). Boyar maddeler 400–700 nm arasında görünür ışığı absorbe edebilme yetenekleriyle karakterize edilirler ve ışığı absorbe ederek renkli görünürler. Çok değişik yapıda olan ve değişik amaçlarla kullanılan bu bileşiklerin çeşitli sınıflandırmaları mevcuttur. Boyar maddeler; organik ve inorganik olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar. İnorganik doğal boyalara örnek olarak  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ , HgS, grafit vb. verilebilmektedir. Boyarmaddelerin bazıları doğal kökenli olmakla birlikte, bunların çoğu sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedirler (Başer ve İnanıcı, 1990).

### 2.1.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler farklı kimyasal yapılar içermektedirler. Fakat genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşikten oluşmaktadırlar. Kromofor, boyanın rengi için önemli bir bileşiktir. Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişikdir ve ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Boyalarda en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır.

**Tablo 2.1:** Boyarmaddelerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar.

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
-N=N-	Azo	-NH <sub>2</sub>	Amino
>C=O	Karbonil	-NHR ve NR <sub>2</sub>	Süstitüe amino
-NO <sub>2</sub>	Nitro	-OH	Hidroksil
-N=O	Nitrozo	-SH	Tiyookol
>C=C<	Etilen	-OCH <sub>3</sub>	Metoksi
>C=NH ve -CH=N-	Karbon-azot	-SO <sub>3</sub> H	Sülfonik Asit
>C=S	Tiyokarbonil	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fenolik

Dünyada yılda bir milyon ton boya üretilmektedir. Azo boyalar, dünyada %60-70 gibi bir kullanım oranına sahiptir ve pamuklu kumaş boyamada kullanılmaktadır. Bu boyalar, tipik olarak -N=N- şeklinde karakterize edilmektedir. İndigo boyalar da, pamuklu kumaşları işleyen tekstil endüstrisinin önemli bir kısmını teşkil etmektedir. İndigonun en önemli tekstil uygulaması, kot kumaşların ve diğer mavi pamuklu giysilerin boyanmasıdır (Kaykioğlu ve Debik, 2006). Boyarmaddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar.

### **2.1.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler**

Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sıralanırlar.

Bazik boyarmaddeleri, organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur.

Asit boyarmaddeleri, yapılarında bir veya birden fazla -SO<sub>3</sub>H sülfonik asit grubu veya -COOH karboksilik asit grubu içerirler. Suda iyi çözünebilen sodyum tuzlarıdır. Bu boyarmaddelere asidik boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asidik boyarmaddeler kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Asidik boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ seklindedir.

Direkt boyarmaddeleri, genellikle sülfonik ve bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdırlar. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler sulu çözeltide zwitter iyon seklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılığı (yaş haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

Mordan boyarmaddeleri, asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyafa hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir ve daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluştururlar.

Reaktif boyarmaddeler, elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

Küpe boyarmaddeleri, karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) ve oksidasyon için havanın oksijeni kullanılır. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinden enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik görülür. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

İnkişaf boyarmaddeleri, elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-As boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandırılır. Elyaf ilgisi olan bileşen elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

Metal kompleks boyarmaddeleri, belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün ve poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamada kullanılırlar.

Dispersiyon boyarmaddeleri suda eser miktarda çözünebilir bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir (Başer ve İnanıcı, 1990).

#### **2.1.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler**

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak ikiye ayrılmaktadırlar.

Suda çözünen boyarmaddelerde, boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde grubuna sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilmektedir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılmaktadır. Bunlar suda çözünen anyonik, katyonik ve zwitter iyon karakterli boyarmaddelerdir.

Anyonik, suda çözünen boyar maddeler en çok sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ) asit gruplarını içermektedirler.

Katyonik boyar madde molekülünde bazik grup ( $-\text{NH}_2$ ) içeren maddelerdir.

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler molekülünde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunan boyar maddelerdir.

Suda çözünmeyen boyarmaddeler çeşitli malzemelerde çözünürler. Bunlarda kendi aralarında çeşitli gruplara ayrılmışlardır.

Substratta çözünen boyarmaddeler toz halindedirler ve suda süspansiyonları olarak kullanılmaktadırlar.

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler uygun organik çözücüde çözünebilenlerdir. Çözücü boyar maddeleri de denilen bu organik boyar maddeler lak halinde de uygulanabilmektedir.

Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilmektedirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedirler.

Polikondensasyon boyarmaddeleri elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Uygulanan maddeye kimyasal olarak bağlanmaktadır.

Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler iki ayrı elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddelerdir.

Pigmentler kuruyan yağlar ve reçineler içinde süspansiyonları halinde uygulanmaktadır.

### ***2.1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler***

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir.

Nitro boyalar, fenol, naftol veya aromatik aminlerin nitro grubu içeren türevleridir. Bu boyaların yapısında nitro ( $-\text{NO}_2$  veya  $=\text{NO}\cdot\text{OH}$ ) ve bazı hallerde sulfo grup olduğundan dolayı asidik özellik göstermekte ve teknik sınıflandırmaya göre asidik boyar madde grubunda yer almaktadırlar.

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfıdır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışındaki tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubu vardır. Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo grubu ile ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) karakterize edilmektedir.

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir grup oluşturmaktadırlar. Yapıları mezomer sistem ile tanımlanabilmektedir. Burada; X ve Y sayıdaki metin gruplarına konjuge zincirlerle bağlıdır. Bunlardan biri elektron-alıcısı olarak görev yaptığında, diğeri elektron-vericisidir. Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyarmaddelerini sınıflandırmak mümkündür. Eğer q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyarmaddeleri olarak adlandırılmaktadırlar.

Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri  $Ar-X=Ar$  şeklinde gösterilebilmektedir. Bu formülde X,  $-CH=$  veya  $-N=$  olabilmektedir. X'in  $-CH=$  olduğu durumlarda bu bileşiklere diarilkarbonyum,  $-C (Ar)$  şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilmektedir. Bu grup  $-N=$  ise, azo türevidir.

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilmektedir.

Kükürt boyarmaddeleri aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı ve renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılmaktadırlar.  $Bm-S-S-Bm$  şeklinde sembolize edilebilmektedirler (Başer ve İnanıcı, 1990).

### 2.1.3. Boyarmadde Toksisitesi

Boyar maddeler, canlılar üzerinde toksik etki oluşturmaktadırlar. Besin zincirine kadar giren boya kompleksinin besin maddesi olarak kullanılarak, sucul canlıların yanı sıra insan vücuduna kadar ulaşabildiği rapor edilmiştir. Özellikle azo bağının indirgenmesi sonucu oluşan benzidin aromatik aminin, o-toluidinin ve fenilendiaminin insan sağlığı açısından zararlı bileşikler arasında olduğu bildirilmiştir (Choi ve diğ., 2008; Jesus ve diğ., 2011). Memelilerde azo boyaların indirgenmesi, sindirim sisteminin anaerobik bölgesindeki bakteriyel aktiviteler ile gerçekleşir. Bağırsaklarda azo boyaların indirgenmesinden sonra açığa çıkan aromatik aminler, bağırsakta absorplanır ve idrarla dışarı atılır.

Boyar maddeler, alıcı ortamda bulanıklığa neden olarak güneş ışınlarının geçişini engellerler. Buna bağlı olarak fotosentez yavaşlar ve çözünmüş oksijen seviyesi düşerek suda yaşayan canlılar arasındaki doğal denge bozulur (Jesus ve diğ., 2011; Jin ve diğ.,

2008). Boya bileşiklerinin sucul ortam sedimentlerinde indirgendiği ve kanserojen özellikli aromatik aminler üreterek ekosisteme yayıldığı bilinmektedir.

#### **2.1.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri**

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kimyasal, biyolojik ve fiziksel arıtma uygulanmaktadır.

##### **2.1.4.1. Kimyasal Arıtma Yöntemleri**

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok talep gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır. En yaygın kullanılan kimyasal arıtma yöntemleri oksidasyon, flokülasyon, kimyasal çöktürmedir.

Oksidasyon yöntemi, biyolojik olarak daha basit son ürünlere parçalanabilmesi zor olan kompleks organik bileşikleri okside etmede etkili olduğundan son zamanlarda ilgi çekmektedir. İleri oksidasyon prosesleri, yeterli miktarda serbest radikaller oluşturan (başlıca HO<sub>2</sub><sup>·</sup>, OH<sup>·</sup>) ve su ve atıksu arıtımında uygulanan etkin yöntemlerdir (Birgül ve diğ., 2007).

Fenton oksidasyon prosesi Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışımı varlığında gerçekleştirilen bir seri oksidasyon ve pıhtılaştırma-yumaklaştırma uygulamasıdır.

Oksidasyon uygulamalarında en güçlü oksidanlardan biri olan hidroksil radikali bu proseste üretilip kullanılmaktadır (Solozenko ve diğ., 1995; Dutta ve diğ., 2001). Fenton oksidasyonunun işletimi kolay, sistemi basit ve geniş sıcaklık aralıklarında uygulanabilirliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Nam ve diğ., 2001; Mahiroglu ve diğ., 2006). Genel olarak bakıldığında Fenton prosesi dört basamaktan oluşmaktadır; bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon ve koagülasyon ile çöktürme reaksiyonudur. Bu şekilde organik maddeler iki aşamada oksidasyon ve koagülasyon ile giderilmektedir (Mahiroglu ve diğ., 2006).

Ozon, oksijenin üç atom içeren bir allotropudur. Stabil olmaması ozona güçlü bir oksidatif özellik verir. Ozon atık sulardan birçok toksik maddenin uzaklaştırılması için etkin bir maddedir. Alkali pH değerlerinde (pH>11) ozonlama prosesinin boyalı

atıksuların arıtımında önemli etkilerde bulunduğu görülmüştür. Ozon boya molekülünün kromoforik grubunun yüksek çekim gücünden dolayı boya ile hızla reaksiyona girmektedir. C=C, N=N bağları ve aromatik halkalar kırıldığında renk uzaklaşır. Ozonun kendisi de oldukça yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. Yüksek pH değerlerinde yüksek giderim verimi sağlamaktadır (Birgül, 2007). Atık suyun renginin ozonlama ile etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmesine rağmen atık su için önemli bir özellik olan (TOK) toplam organik karbon değerinde ozonlama ile bir iyileştirme sağlanamamaktadır (Al-Degs ve diğ., 2000). Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir (Robinson ve diğ., 2001).

Fotokatalitik yöntemde  $H_2O_2$  varlığında UV ışını ile  $CO_2$  ve  $H_2O$ 'a dönüştürülmektedir. Bu yöntemde boyarmadde molekülleri, parçalanma UV ışınının  $H_2O_2$ 'i aktive ederek yüksek derişimlerde iki hidroksil radikali oluşturmasıyla gerçekleşmektedir.  $H_2O_2$ 'i aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlamaktadır. Fotokimyasal yöntemlerde UV ışını genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. UV ışınının şiddeti, atık suyun pH'sı, boyarmaddenin yapısı ve boya banyosunun bileşimi, boyarmaddenin giderim hızını belirleyici olmaktadır (Robinson ve diğ., 2001).

Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırır. Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksite okside olmaktadır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Yapılan çalışmalarda tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan

kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Kimyasal çöktürme yönteminde floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözülmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  ve kireç sayılabilir. Yapılan araştırmalarda kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Ancak tekstil endüstrisinde çözülmüş boyar maddelerin gideriminde bu yöntem pek etkili değildir (Vandevivere ve diğ., 1998).

Elektrokoagülasyon yöntemi, elektroliz sonucu anotun çözünmesi ile temizlenecek atıksu içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasından ibaret olan bir prosestir. Elektrokoagülasyon prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorpsiyon çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarının biri veya bir kaçına dayandığı, alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile çok az çözünen  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$  ve  $Fe(OH)_3$  gibi metal hidroksitlerin oluşması şeklindedir. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturmakta ve kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir;

1. Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülen türlerin oluşumu
2. Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
3. Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanması

Oluşan değişik türde metal-polimer komplekslerinin oluşum oranı renk gideriminin de önemli bir rol oynar. Boya molekülleri ve hidroksil ürünleri arasında birkaç etkileşim mekanizması mümkündür. Bunlar ortamın pH'ına ve mevcut iyonların tipine bağlıdır. Genel olarak iki ana mekanizmanın var olabileceği düşünülmektedir. pH 6,5' tan yüksek pH'larda adsorpsiyon ve daha düşük pH'larda çökelmedir (Özyonar ve diğ., 2012). Elektrokoagülasyon prosesi uygulanması kolay ve çoğu organik ve inorganik kirleticinin gideriminde etkili bir yöntemdir. Dışarıdan koagülan ilavesi gerektirmeyen bu yöntemde, koagülan kurban elektrodların (anodun) elektrokimyasal reaksiyonlar ile çözünmesi sonucu sistemde oluşturulmaktadır. Ucuz olması ve kolay teminleri nedeniyle alüminyum, hurda demir, demir ve çelik elektrodlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Proses sonucu oluşan çamur temel olarak metal oksitleri/hidroksitleri içermesi nedeniyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir bir yapı sergilemektedir (Tünay ve diğ., 2010).

#### ***2.1.4.2. Fiziksel Arıtma Yöntemleri***

Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan zehirlilik, renk, koku vb. kirlilik oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunarak ayrılması işlemidir (Kocaer ve Alkan, 2002). Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır (Marquez ve Costa, 1996). Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbanın önemli bir rolü vardır (Rahman ve diğ., 2013). Toz halinde aktif karbon yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle atıksudan boyarmadde gideriminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ticari aktif karbon pahalıdır ve kullanımı rejenerasyon ve aktifleştirme işlemleri gerektirir (Kargi ve diğ., 2005; Rahman ve diğ., 2013). Bu nedenle birçok araştırmacı aktif karbonun yerini alabilecek ekonomik adsorbentler araştırmaya başlamıştır (Rahman ve diğ., 2013). Araştırmacılar son zamanlarda doğal, ekonomik, yenilenebilir ve kolay bulunabilecek adsorbanları sulu çözeltiden boyarmadde gideriminde denemişlerdir (Kayranli, 2011). Atıksudan boyarmadde gideriminde buğday kepeği (Çiçek ve diğ., 2007), uçucu kül (Wang ve diğ., 2005), sepiolit (Santos ve diğ., 2008), anyon değiştirici membranlar (Liu ve diğ., 2007), atık metal hidroksit çamuru (Netpradit ve diğ., 2003), surfaktan ile modifiye edilmiş zeolit (Jin ve diğ., 2008), modifiye edilmiş bentonit (Özcan, 2004), beyaz çamur (Zhang ve

diğ., 2011) gibi adsorbanlar kullanmışlardır. Kullanılan bu adsorbanların boyarmadde gideriminin de etkili olduğu rapor edilmiştir.

Membranlar ayırma ve saflaştırma işlemleri için kullanılırlar. Membran prosesleri de ayırma işlemleri olarak isimlendirilebilir. Membran prosesleri fiyat ve arıtma etkisi bakımından hızlı bir şekilde su ve atıksu endüstrisinde kendini kabul ettirmiştir. Membran prosesleri atıksu arıtımı, içme sularının uygun kaliteye getirilmesinin yanı sıra hafif tuzlu suların ve deniz sularının tuzsuzlaştırılmasında da kullanılır. Bu yöntem ucuz su kaynaklarının bulunmadığı hallerde kullanılır. Çünkü yüksek maliyetlidir (Kitiş ve Yiğit, 2011). Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90' ın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir (Kocaer ve Alkan, 2002).

İyon değişimi yönteminde, seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir. Yöntemin avantajları; rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson ve diğ., 2001).

#### **2.1.4.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri**

Biyolojik yöntemler arasında biyosorpsiyon, aerobik ve anaerobik yöntemler sayılabilir. Bu yöntemlerle ilgili bazı bilgiler aşağıda verilmiştir.

Aerobik arıtma sistemlerinde % 40-50 arasında değişen renk giderimi boyanın biyolojik kullanımını ve çamur floklarına adsorbsiyonu ile sağlanır. KOİ gideriminin de % 60

oranında olduğu belirtilmiştir (Sponza ve diğ., 2000). Bunun dışında tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Willmott ve diğ., 1998). Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştirmediği belirlenmiştir (Nigam ve diğ., 1996). Aerobik ortamda, boyaların mikroorganizmalar tarafından parçalanmasının zor olduğu saptanmıştır.

Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksit dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağının indirgenmesini sağlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik prostesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Biyosorpsiyon, kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Biyosorpsiyon (biyolojik adsorpsiyonu) genelde adsorpsiyon (adsorption), iyon değiştirme (ion exchange), kompleksiyon (complexation), ve mikroçökeltme (microprecipitation) olaylarına dayanmakta olup, hızlı ve tersine döndürülebilir bir olaydır. Ölü hücre kullanım açısından büyük avantajlar sağlamaktadır (Robinson ve diğ., 2001).

### **2.1.5. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği' nde Tekstil Endüstrisi ve Renk Parametresinin Önemi**

Artan dünya nüfusu sanayileşme ve gelişen ekonomi ile birlikte su kaynaklarının kullanım talebinin hızla artmakta olduğu ve tam olarak arıtılmamış atıksuların alıcı ortama deşarj edildiği gözlemlenmektedir. Özellikle yüksek debilerde ve yüksek kirlilik yüklerinde atıksu oluşturan tekstil, boya, deri, gıda, metal gibi endüstrilerin yürürlükte olan mevzuatlardaki boşluklardan dolayı atıksularını yeterince arıtmadan alıcı ortama deşarj etmeleri sonucu su kaynakları kirlenmiş ve kullanılamaz hale gelmiştir. Alıcı su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır.

Sınırlı su kaynaklarının korunması, uzun vadeli eylem planları içerisinde düzenlenmesi, su kalitesinin yükseltilmesi ve iyileştirilmesi havza bazında çevre yönetim planlarının uygulanması büyük bir önem arz etmektedir. Ülkemizde sanayi hızla gelişmektedir. Bu sebeple ülkemiz Avrupa Birliği (AB)' ne üyelik sürecinde uyum yasaları çerçevesinde atıksularının uygun bir şekilde arıtmak zorundadır. Bu bakımından birçok kamu kuruluşuna ve sanayicilere birçok iş düşmektedir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı da hazırladığı kanun ve yönetmeliklerle çevreyi korumaya çalışmaktadır. Bu çerçevede Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) bunlardan biridir. Sanayi tesislerinin çevreyi korumalarının sağlamaları amaçlayan bu yönetmelikte atıksuların deşarj edilebilme kriterleri açıkça belirtilmektedir. SKKY' de yer alan bu limitler gelişmiş ülkelerde kullanılan standartlara yakın olsa da, bazı parametreler için dünya standartlarının gerisindedir. SKKY' de değişiklik yapılmasına dair yönetmelikte geçici madde 8' in eklendiği 24 Nisan 2011 tarihine kadar tekstil endüstrisi başta olmak üzere boya, deri, metal, kağıt, kimya, maden, gıda ve maya gibi sektörleri yakından ilgilendiren renk parametresi SKKY'de yer almamakta idi. Renk parametresi için herhangi bir standardın bulunmaması endüstrilerin atıksularını yeterli düzeyde arıtma ve geri kazanma konusunda motive etmemekte ve tüm bunların sonucunda yeterince arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edilen sular mevcut su kaynaklarımızın kirlenmesine, renklenmesine ve kullanılamaz hale gelmesine neden olmaktadır (Çiner ve diğ., 2011).

Tablo 2.2-2.5’te pamuklu, ynl, dokuma tekstil endüstrisi atıksuları için SKKY’ deki deşarj standartları verilmiştir (SKKY, 2004).

**Tablo 2.2:** Tekstil sanayii (Açık Elyaf, İplik retimi ve Terbiye) deşarj standartları.

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	350	240
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır:RG-24/4/2011- 27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

**Tablo 2.3:** Tekstil sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) deşarj standartları.

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	140	100
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır:RG-24/4/2011-27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

**Tablo 2.4:** Tekstil sanayii (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri) deşarj standartları.

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır:RG-24/4/2011-27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

**Tablo 2.5:** Tekstil sanayii (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri) deşarj standartları.

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	400	300
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	200	100
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)		4	3
pH		6-9	6-9
(Ek satır:RG-24/4/2011-27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

## 2.2. ADSORPSİYON TEORİSİ

Adsorpsiyon ilk olarak 1785 yılında Lowitz tarafından gözlemlenmiş ve hemen ardından, şeker arıtımı süresince renk giderim prosesi olarak kullanılmıştır (Hawari ve Mulligan, 2006). Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazda bulunan moleküllerin bir katı yüzeyine transferi ile gerçekleşen ayırma prosesidir (Knaebel ve diğ., 2011). Katı örgüsü içindeki iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözünmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif

çekim kuvvetine bağlıdır. Bu şekilde çözültideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Gaz, katı faz üzerinde adsorplanırsa basınç, sıvı adsorplanırsa derişim değişir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içinde yayılmasına “absorpsiyon”, adsorpsiyon ve absorpsiyon aynı anda meydana gelmesine ya da kısmen yüzey çökmesi oluşmasına “sorpsiyon”, tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına “desorpsiyon” denir (Kurtoğlu, 2002).

Adsorpsiyon, günümüzde birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon işlemi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Moleküllerin yüzeyine transfer olduğu maddeye adsorbent, yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye adsorbat veya substrat denir (Knaebel ve diğ., 2011).

### **2.2.1. Adsorpsiyon Türleri**

Adsorplanan kimyasal ile adsorplayan madde yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır (Sawyer ve McCarty, 1978).

#### **2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu olarak kendiliğinden meydana gelen bir olaydır. Bu adsorpsiyon olayında adsorplanan maddenin desorpsiyonu mümkündür. Fiziksel adsorpsiyonda atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyona sebep olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetler ile aynı tiptedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı, gazın yoğunlaşma gizli ısısından fazla olup 20 kJ/mol civarındadır (Atkins, 1998).

#### **2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbentin yüzey molekülleri veya atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda

kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olup 200 kJ/mol civarındadır ve aktivasyon enerjisi yüksektir (Atkins, 1998). Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışardan ilave enerji vermek gerekir. Valans bağ çok kuvvetli olduğu için kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparmak için büyük enerji gerekmektedir. Kimyasal olarak adsorplanmış gaz veya sıvıyı uzaklaştırmak (rejenerasyon) genellikle çok zordur (Treybal, 1981). Bu nedenle sistem çok yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmalıdır. Bazen bu, katının hemen hemen erime noktasına kadardır ve eş zamanlı olarak yüksek vakum altında tutulmalıdır. Kimyasal adsorpsiyon Katı-Gaz, Katı-Sıvı ikili sistemlerde görülür. Kimyasal veya valans kuvvetlerle bağlanmış gaz veya sıvıya “kemisorbe edilmiş” denir. Kimyasal kuvvetlerin etkin aralığı, adsorbe edilen molekülün boyutlarındadır. Örneğin,  $10^{-7}$  cm ise, o zaman yüzeyden bu kadar uzaklıkta kimyasal kuvvetlerin sayısal değeri sıfıra düşer. Yüzey kemisorpsiyonuna uğramış tek molekül tabakasına sahipse bundan sonra sıvı ya da gaz fiziksel olarak adsorbe olur (Sawyer ve McCarty, 1978).

### **2.2.1.3. İyonik Adsorpsiyon**

Elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi halinde ise sürece “ iyon değişimi” adı verilir. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemi tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya art arda görülür.

### **2.2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasında pH, sıcaklık, yüzey alanı gibi parametrelerdir.

#### **2.2.2.1. Adsorbatın Çözünürlüğü**

Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Lundelius kuralına göre çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük

olur. Çünkü bu durumda adsorbati çözülden ayırmak zorlaşacaktır. Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelecektir.

#### **2.2.2.2. Yüzey Alanı**

Adsorplanan madde miktarı adsorbentın spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanabilir. Gözenekli ve ince taneli adsorbentlerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu arttırmaktadır. Adsorbentlerin yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktifleştirilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir.

#### **2.2.2.3. Adsorbataın Molekül Büyüklüğü**

Adsorplanan maddenin molekül hacmi ve çözücüye karşı ilgisi adsorpsiyon etkinliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Mikrogözenekli katıların gözenekleri adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda, adsorpsiyon etkinliği düşer.

Adsorplanan maddenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi düşer. Ayrıca sulu çözümlerden adsorpsiyonda, kullanılan adsorbentın hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler.

#### **2.2.2.4. pH**

Hidroksil ve hidronyum iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH' sından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur. Asidik pH' larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH' larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir.

#### **2.2.2.5. Sıcaklık**

Sıcaklık değişimlerinin adsorpsiyon kapasitesini ve hızını değiştirdiği saptanmıştır. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya

kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir reaksiyon biçiminde gerçekleşir. Bu yzden azalan sıcaklık ile adsorpsiyon bzyklüğü artar.

### 2.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorban işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer ve McCarty, 1978):

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3.basamaklar hız belirleyicidir. 2.basamak adsorpsiyon işleminin ilk bir kaç dakikasında, 3.basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz (Sawyer ve McCarty, 1978).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Yalancı birinci derece Lagergren (1898) eşitliği (Sawyer ve McCarty, 1978):

$$\log (q_e - q_t) / q_e = (k \times t) / 2.303 \quad (2.1)$$

Yalancı birinci dereceden reaksiyon hız eşitliği (Salleh ve diğ., 2011):

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2.2)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği (Salleh ve diğ., 2011):

$$t/q_t = t/q_e + 1 / (k_2 \times q_e^2) \quad (2.3)$$

İkinci dereceden hız eşitliği (Sawyer ve McCarty, 1978):

$$1 / (q_e - q_t) = 1/q_e + k \times t \quad (2.4)$$

$k_1$ : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (1/dakika)

$k_2$ : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

$k$ : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

$q_e$ : Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı ( mg/g)

$\log(q_e - q_t)$ ,  $t/q_t$  ve  $1/(q_e - q_t)$  değerlerinin  $t$  değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile sırası ile  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $k$  değerleri bulunur (Sawyer ve McCarty, 1978).

#### 2.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemlerini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Maliyet azalımı ve etkinlik için ön görülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon için genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm vs.). Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös

tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkılarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermiler Freundlich ve Langmuir denklemleridir (Sawyer ve McCarty, 1978).

#### **2.2.4.1. Langmuir İzotermi**

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından ötürü 1932 yılında Nobel alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm eşitliği çıkarılmıştır. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitliğe “Langmuir eşitliği” denir (Hawari ve Mulligan, 2006). Langmuir izotermi homojen tek tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için idealdir (Liu ve diğ., 2007).

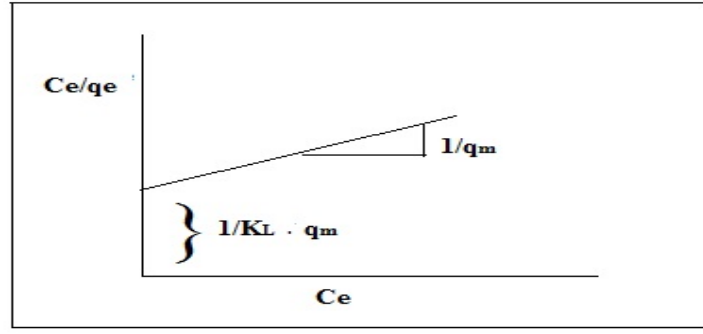
Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı kabullerden yola çıkmaktadır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

- Yüzey sınırlı sayıda siteler içerir.
- Yüzeyde tek tabakalı adsorpsiyon vardır.
- Model, yüzeyde adsorbat-adsorbat etkileşimi olmadığını kabul eder (Hawari ve Mulligan, 2006).

Langmuir (1916) eşitliğini aşağıdaki formda yazabilir (Jesus ve diğ., 2011):

$$C_e/q_e = 1/(K_L \times q_{\max}) + C_e/q_{\max} \quad (2.5)$$

Burada  $q_e$  ve  $C_e$ , sıvı fazda adsorplanan maddenin denge konsantrasyonlarıdır.



Şekil 2.1: Langmuir izotermi.

$q_{\max}$  ve  $K_L$  Langmuir sabitleridir. Bu değerler sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabiti ifade etmekte olup  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$ 'nin çizilmesiyle eğim ve kesim noktasından bulunabilirler.

#### 2.2.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, heterojen sistemleri ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu açıklamak için kullanılır (Özcan ve diğ., 2004). Langmuir izoterminin türetilmesinde düşünülen, ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için eşitlik, Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından verilmiştir.

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

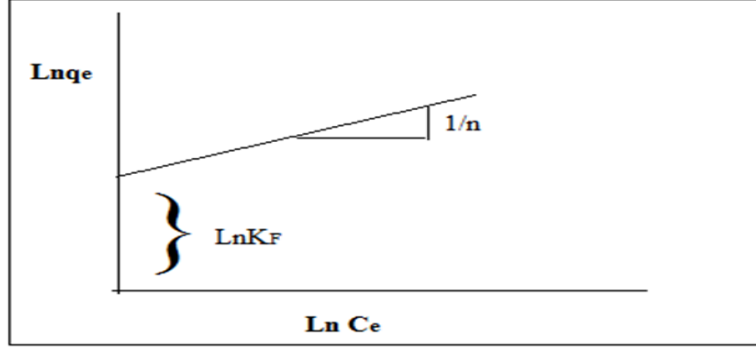
$q_e$ : Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını gösterir (mg/g)

$C_e$ : Çözeltideki adsorbatın denge derişimidir (mg/L) (Treybal, 1981).

$K_f$  ve  $n$  Freundlich sabitleridir ve sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgilidir (Özcan ve diğ., 2004).  $n < 1$  olduğunda bağlanma enerjisi artan yüzey derişimiyle azalır. Bu olay, her biri farklı bağlanma enerjilerine sahip farklı yüzey bölgelerinin varlığı nedeniyledir. Bu farklı yüzey bölgeleri yüzeyde adsorplanan madde derişimi arttıkça, önce en kuvvetli bağlayıcı yerlerde, sonra daha zayıf bağlayıcı yerlerde olacaktır. Bundan dolayı ortalama bağlanma kuvveti azalacaktır.  $n < 1$  olması, adsorpsiyonun tercih edilen bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. Bu eşitlikte  $K_f$  ve  $n$  sabitlerinin kolayca belirlenmesi için linearize edildiğinde,

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (2.7)$$

haline gelir.  $\ln q_e$  ile  $\ln C_e$  arasında çizilen grafiğin eğiminden  $1/n$ , kesim değerinden  $K_F$  parametreleri bulunur (Treybal, 1981).



Şekil 2.2: Freundlich izotermi.

#### 2.2.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi

D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu izotermiğin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözüldüğü ortamdan adsorbant tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir. İlk defa Polanyi tarafından ileri sürülmüştür (Aksoyoğlu, 1990).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (2.8)$$

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (2.9)$$

$$E = 1/(2\beta)^{-1/2} \quad (2.10)$$

$\beta$ : Adsorpsiyon enerjisine bağlı katsayı ( $\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$ ),

$\epsilon$ : Polanyi potansiyeli

$q_e$ : Adsorbant üzerine adsorbe edilen boyar madde iyonları (mg/g)

$q_m$ : Dubinin Radushkevich adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

E: Adsorpsiyon serbest enerjisi (kJ/mol)

T: Sıcaklık (K)

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

#### 2.2.4.4. BET İzotermi

Branauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir.

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.
- Sips: Bir molekülün iki bölgeyi de kapsadığı durumlarda (Sawyer ve McCarty, 1978).

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izotermde uygun olabilmektedir.

#### 2.2.5. Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderim Çalışmaları

Won ve diğ. (2006), çalışmalarında içme suyu arıtma tesisi çamuru, atıksu arıtma tesisi çamuru, anaerobik çamur ve düzenli depolama çamuru olmak üzere dört tip çamur kullanarak Reactive Orange 16 boyarmaddesinin adsorpsiyonla giderimini incelemişlerdir. Bu dört çamurun pH 2 de Langmuir denklemi kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasitelerini hesaplamış ve sırasıyla depolama çamuru için  $159.0 \pm 6.0 \text{ mg g}^{-1}$ , atıksu arıtma çamuru için  $114.7 \pm 4.7 \text{ mg g}^{-1}$ , anaerobik çamur için,  $86.8 \pm 4.5 \text{ mg g}^{-1}$ , içme suyu arıtma tesisi çamuru için  $47.0 \pm 5.8 \text{ mg g}^{-1}$  bulmuşlardır. Elde edilen verilerden Reactive Orange 16 boyarmaddesi için en iyi giderim verimine depolama çamuru ile varıldığını belirtmişlerdir. Potansiyometrik titrasyondan ve FT-IR çalışmalarından bağlanma bölgelerinin Reactive Orange 16'nın negatif yüklü sülfonat gruplarıyla atıksu arıtma çamuru üzerindeki protonlanmış amin grupları arasında elektrostatik etkileşimleri ile olduğunu rapor etmişlerdir.

Choi ve diğ. (2008), aktif karbon üzerine reactive black 5 (RB5) boyarmaddesinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için katyonik yüzey

aktif madde olan cetylpyridinium chloride (CPC) kullanmışlardır. Deneysel çalışmalarda katyonik yüzey aktif maddenin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Saf aktif karbon, CPC çözeltisinde aktif karbon ve CPC ile modifiye edilmiş aktif karbon olmak üzere 3 çeşit aktif karbon kullanmışlardır. Sürfaktan varlığında adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu gözlemlemişlerdir. Langmuir, Freundlich ve çift şema Langmuir izotermelerini incelemiş ve adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermine göre double scheme of Langmuire daha çok uyduğunu belirlemişlerdir. Sonuç olarak RB5 boyarmaddesinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonun surfaktan varlığında arttırılabildiğini ve artışın yüksek derecede aktif karbonun boyut dağılımına bağlı olduğunu rapor etmişlerdir.

Jesus ve diğ. (2011), humin kullanarak reactive orange 16 ve reactive red 120 boyarmaddelerinin giderimini incelemişlerdir. Çalışmaları kesikli ve kolon olmak üzere iki şekilde yürütmüşlerdir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında en iyi giderime pH 1' de varmışlardır. Tüm başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyonun dengeye çok hızlı bir şekilde ulaştığını ve sıcaklık çalışmaları ile prosesin ekzotermik olduğu sonucuna varmışlardır. Adsorpsiyon kinetiğinin her iki boyarmadde için de yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu belirlemişlerdir. Her iki boyarmadde için Freundlich ve Langmuir izotermelerini incelemiş ve reactive orange 16 boyarmaddesinin Freundlich izotermine, reactive red 120 boyarmaddesinin ise Langmuir izotermine uyduğunu söylemişlerdir. Kolon çalışmaları ile adsorpsiyon etkinliğinin reaktif orange 16 ve reaktif red 120 için sırasıyla % 62.1 ile 39.6 ve % 96.2 ile 74.8 olduğunu belirlemişlerdir. Sonuç olarak kullanılan biosorbentin reaktif boyarmadde giderim performansının mükemmel olduğunu ve rejenere edilip yeniden kullanılabilme avantajına sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Zhang ve diğ. (2011), soda üretimi atığından elde edilen beyaz çamurun liç çözeltisini kullanarak anyonik boyarmadde giderimi çalışmışlardır. Çalışmada reactive bright red K-2BP, reactive light yellow K-6G, acid orange II ve direct yellow R boyarmaddelerini kullanmışlardır. Alkali şartlar altında beyaz çamur liç çözeltisinin nispeten yüksek spesifik yüzey alanına ve fazla yüzey enerjisine sahip hidroksit çökeltileri meydana getirdiğini ve boyarmaddeleri kolaylıkla adsorbe ettiğini söylemişlerdir. Beyaz çamurun kimyasal kompozisyonunu belirlemek amacıyla X-Ray Fluorescence, hidroksit

çökeltilerini karakterize etmek için dinamik ışık saçılımı, geçirimli elektron mikroskopisi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi kullanmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine 298 K sıcaklığında, pH 12 ve 2 g/L adsorban dozajında ulaşmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri reactive bright red K-2BP, reactive light yellow K-6G, acid orange II and direct yellow R boyarmaddeleri için sırasıyla, 416.7, 454.5, 769.2 ve 2186.4 mg/g olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon izotermi incelendiğinde Freundlich ve Langmuir izotermine uyduğu ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu belirlemişlerdir. Alkali şartlarda boya atığının arıtımı için adsorbanın uygun olduğu sonucuna varmışlardır. Sonuç olarak liç çözeltisi kullanarak tekstil atıksularından KOİ ve rengin önemli ölçüde giderilebileceğini rapor etmişlerdir.

Yılmaz ve diğ. (2011), elektrokoagülasyon çamuru kullanarak Bomaplex Red CR-L boyarmaddesinin giderimini çalışmışlardır. Adsorpsiyona sıcaklık, pH, adsorban miktarı, karıştırma hızı ve farklı boyarmadde konsantrasyonlarının etkisini incelemişlerdir. Bomaplex Red CR-L boyarmaddesinin düşük pH'larda gideriminin yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine 0,5 g adsorban dozajı, pH 2 ve 20 dakika içinde ulaşıldığını rapor etmişlerdir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini incelemiş ve Langmuir eşitliğinin Freundliche göre daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 333 K' de 192,31 mg/g olarak hesaplamışlardır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu söylemişlerdir. Sonuç olarak elektrokoagülasyon çamurunun yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Netpradit ve diğ. (2004), metal hidroksit çamuru kullanarak CI Reactive Red 2 (RR-2), CI Reactive Red 120, (RR-120), and CI Reactive Red 141 (RR-141) boyarmaddelerinin giderimini incelemişlerdir. Prosesin CI Reactive Red 2 için ekzotermik, CI Reactive Red 120 ve CI Reactive Red 141 için ise endotermik olduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon entalpi değerlerini RR-2, RR-120 ve RR-141 için sırasıyla  $-5.56$ ,  $2.77$  ve  $6.41$  kJ/mol bulmuşlardır, bu daha az yüklü boyaların (RR-2) adsorpsiyonun fiziksel, daha fazla yüklü boyaların adsorpsiyonunun kimyasal olduğunu göstermiştir. Çözeltinin pH'sı 3 ile 10 arasında değiştiğinde bile optimum sistem pH' sını  $8,6 \pm 0,3$  de muhafaza etmişlerdir. Yüksek konsantrasyon veya boya çözeltisindeki diğer anyonların yüksek değerliklerinde metal hidroksit çamurunun boyarmadde giderim etkinliğinde azalmaya

neden olduğunu tespit etmişlerdir. Sentetik atıksuya göre gerçek tekstil atıksuyu için daha yüksek dozlarda çamur gerektiğini belirtmişlerdir. Metal hidroksit çamurunun gerçek tekstil atıksu arıtımında direkt kullanılabilmesi için yüksek bir potansiyele sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Sonuç olarak arıtılmış suyun güvenle deşarj edilebileceğini ve çamurun direkt güvenli bir depolama sahasında depolanabileceğini belirtmişlerdir.

Özcan ve diğ. (2004), dodedesil trimetil amonyum kullanarak bentoniti modifiye etmişler ve sulu çözeltiden acid blue 193 boyarmaddesinin giderimi için test edip Na-bentonit ile karşılaştırmışlardır. Deneysel çalışmaları kesikli olarak yürütmüşler ve pH, temas süresi, sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisini incelemişlerdir. Acid blue 193 boyarmaddesinin DTMA-bentonit ve Na-bentonit üzerine adsorpsiyonun düşük pH değerlerinde arttığını ve pH 1,5' ta maksimuma ulaştığını belirtmişlerdir. Adsorpsiyon izoterminin Freundlich izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon kapasitelerini 20 °C' de DTMA-bentonite için 740.5 mg g<sup>-1</sup>, Na-bentonite için 67.1 mg g<sup>-1</sup> bulmuşlardır. Termodinamik parametreleri incelediklerinde adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu sonucuna varmışlardır. Na-bentonitin ve DTMA-bentonitin tekstil atıksularından boyarmadde gideriminde daha ucuz olması avantajıyla aktif karbona alternatif olarak kullanılabilceğini rapor etmişlerdir.

İmmich ve diğ. (2009), Remazol blue RR boyarmaddesinin Azadirachta indica yaprak tozunun üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon üzerine pH, çalkalama banyosu, sıcaklık, tuz etkisi, adsorban partikül boyutu parametrelerini incelemişlerdir. Optimum pH' ı 10 olarak belirlemişlerdir. Çalkalama yapılan sistem ile çalkalama yapılmayan sistem arasında boyarmadde gideriminde çok büyük bir farkın olmadığı sonucuna varmışlar ve ekonomik bir sistem elde etmek amacıyla diğer deneylerde çalkalama yapmadan devam etmişlerdir. Sodyum sülfatın ilave edilmediği sıcaklık çalışmalarında sıcaklık arttıkça boyarmadde gideriminin azaldığını, sodyum sülfat ilaveli sıcaklık çalışmalarında ise sıcaklık arttıkça boyarmadde gideriminin arttığı sonucuna varmışlardır. Adsorban boyutunun küçülmesiyle boyarmadde gideriminin arttığını belirlemişlerdir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu belirlemişlerdir. Sonuç olarak Azadirachta indica yaprak tozunun Remazol blue RR boyarmaddesinin gideriminde adsorban olarak kullanılabilceğini rapor etmişlerdir.

Anirudhan ve Ramachandran (2006), katyonik sürfaktan ile modifiye edilmiş bentonit kilinin kesikli sistemde sulu çözeltiden tanen giderimine etkisini çalışmışlardır. Sürfaktan olarak hekzadesiltrimetilamonyum kullanmışlardır. Adsorbentin karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla XRD, infrared spektroskopi, potensiyometrik titrasyon, yüzey alanı analizleri yapmışlardır. Modifiye edilmiş bentonit üzerine Tanen adsorpsiyonuna pH, sıcaklık, başlangıç çözelti konsantrasyonu, adsorban dozajı ve iyonik kuvvetin etkisini incelemişlerdir. Adsorbent maksimum giderim verimini 10 µmol/L başlangıç konsantrasyonunda pH 3' te sergilemiştir. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın 10 °C den 40 °C' ye yükseldikçe ve başlangıç çözelti konsantrasyonunun 25 µmol/L' ye artmasıyla % 90.1 den % 51.8' e gerilediğini belirlemişlerdir. Adsorpsiyon prosesinin yalancı birinci dereceden kinetiği takip ettiğini, film difüzyonun hız belirleyici basamak olduğunu bulmuşlardır. İyonik kuvvet arttıkça tanen adsorpsiyonu azaldığını rapor etmişlerdir. Tanen denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak hesaplanmış Langmuir izotermi daha uygun olduğunu gözlemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 30 °C' de 69.80 µmol/g olarak bulmuşlardır. Modifiye kil üzerine adsorbe olan tanenin 0,1 M NaOH çözeltisi ile muamele edilerek geri kazanılabilir olduğunu tespit etmişlerdir. Rejenerasyon çalışmalarını dört döngü için denemiş ve elde edilen sonuçlar ile % 10' luk bir kapasite kaybının olduğunu söylemişlerdir. Sonuçlardan, tanin ile kontamine olmuş suların arıtımında bu sürfaktan ile modifiye edilmiş kilin adsorban olarak kullanılmasının uygun bulunduğunu rapor etmişlerdir.

Jin ve diğ. (2008), kesikli sistem kullanarak katyonik metilen blue ve anyonik orange II boyarmaddesinin modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş zeolitler üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Denge zamanı, çözelti pH' sı ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelemişlerdir. Modifiye edilmemiş zeolitin orange II için uygun bir adsorban olmadığı görülmüş bunun nedeni zeolitin yüzeyinin negatif yüklü olmasına bağlanmışlardır. Sodyum dodesil benzen sülfanat (SDBS) ve sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılarak modifiye edilen zeolitin metilen blue için adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirilebileceğini belirlemişlerdir. Sodyum dodesil benzen sülfanat ile modifiye edilmiş zeolit ve sodyum dodesil sülfat ile modifiye edilmiş zeoliti karşılaştırmışlar ve benzer adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarına rağmen sodyumdodesilbenzen sülfanatın daha ucuz olması sebebiyle daha avantajlı olduğu

sonucuna varmışlardır. Modifiye edilmemiş ve SDBS ile modifiye edilmiş zeolit üzerine metilen blue boyarmaddesinin adsorpsiyonu için optimum koşulları 25 °C, pH 6.85 ve 1 saat denge zamanı olarak bulmuşlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 8.67 ve 15.68 mg/g olarak belirlemişlerdir. Orange II boyarmaddesinin modifiye edilmemiş zeolit üzerine adsorpsiyonu için optimum koşulları 25 °C and pH 1 ve dengeye ulaşma süresi 20 dakika olarak belirleyip maksimum adsorpsiyon kapasitesini 0.63 mg/g bulmuşlardır. Benzer şekilde, orange II boyarmaddesinin sepilpiridinum bromid heksadesil ve heksadesiltrimetil amonyum bromid (HDTMA) ile modifiye edilmiş zeolitlerin üzerine adsorpsiyonu arasında büyük fark olmadığını belirlemişler ve HDTMA'nın daha ucuz olması sebebiyle HDTMA'yı kullanmışlardır. Optimum koşulları 35 °C, pH 1 ve dengeye ulaşma süresi 1 saat olarak belirlemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 3.38 mg/g bulmuşlardır. Modifiye zeolitlerin nispeten ucuz ve doğada bolca bulunmaları sebebiyle bu organik boyarmaddelerin giderimi için bir potansiyele sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Kargi ve Ozmiçci (2004), toz aktif çamur üzerine altı farklı boyarmaddenin adsorpsiyonun incelemişlerdir. Farklı toz aktif çamur konsantrasyonlarında çalışmışlar ve 200 mg/l konsantrasyonda adsorban miktarı arttıkça boyarmadde gideriminin arttığını gözlemlemişlerdir. 3 g/L adsorban konsantrasyonunda % 99' dan daha büyük bir giderim verimiyle Direct Yellow 12 boyarmaddesi en iyi giderimi elde ettiği, üç farklı adsorpsiyon izoterm modeli incelendiğinde Freundlich izoterminin Langmuir izotermine göre daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir. Aynı konuda yapılmış literatür çalışmalarına bakıldığında farklı boyarmaddelerin gideriminde asitle yıkanmış toz aktif çamurun yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Direct yellow 12 için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 98 mg/g olarak hesaplanmış ki bu literatürlerde rapor edilenden daha fazla olduğu ve kurutulmuş toz aktif çamur tanecik boyutu daha fazla küçültüldüğünde boyarmadde adsorpsiyon performansının daha iyi olacağı sonucuna varmışlardır.

Al-Degs ve diğ. (2008), çeşitli deneysel koşullar altında aktif karbon üzerine C.I. Reactive Blue 2, C.I. Reactive Red 4 ve C.I. Reactive Yellow 2 boyarmaddelerinin adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Aktif karbonun bu boyarmaddeleri adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu belirtmişlerdir. pH 7.0 ve 298 K' de

maksimum adsorpsiyon kapasitelerini C.I. Reactive Blue 2, C.I. Reactive Yellow 2 ve C.I. Reactive Red 4 boyarmaddeleri için sırasıyla 0.27, 0.24 ve 0.11 mmol/g bulmuşlardır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini incelemişler ve Langmuir izotermine daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Aktif karbon üzerine boyarmaddelerin adsorpsiyon kapasitelerinin asidik çözeltilerde arttığını bazik çözeltilerde ise azaldığını belirtmişlerdir. Çözeltideki iyonik kuvvet arttığında boyarmaddelerin adsorpsiyon kapasitelerinin arttığını belirtmişler ve bu sonucu çözeltide boyarmaddelerin toplanmasına bağlamışlardır. 298-328 K sıcaklıkları altında reaktif boyarmaddelerin adsorpsiyonunun spontane olduğunu belirtmişlerdir.

Baskaralingam ve diğ. (2007), setildimetilbenzil amonyum klorid ve setilpiridinyum klorid ile modifiye edilmiş hektoriti kullanarak reactive orange 122 anyonik boyarmaddesinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Modifiye hektoritlerin karakterizasyonu için XRD, SEM ve BET analizlerini yapmışlardır. pH, sıcaklık, temas süresi, boyarmadde konsantrasyonu, tuzluluğun adsorpsiyon üzerine etkilerini incelemişlerdir. Deneysel veriler hesaplandığında adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu ve setildimetilbenzil amonyum klorid hektorit ile setilpiridinyum klorid hektorit için maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 78 ve 84 mg/g bulmuşlardır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon veriminin düşük pH ve artan tuz ilavesi ile arttığı sonucuna varmışlardır. Sonuç olarak uygun bir katyonik sürfaktan seçilmesi durumunda modifiye edilmiş hektoritin adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirilebileceği ve anyonik boyarmadde gideriminde kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Santos ve Boaventura (2008), Astrazon Red (Basic Red 46) ve Sirius Blue (Direct Blue 85) boyarmaddelerinin sepiyolit üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon üzerine pH, sıcaklık, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu parametrelerinin etkisini araştırmışlar. Astrazon Red boyarmaddesi için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 52.2 mg/g ( $C_{in}=65$  mg/L,  $pH_{in}=2.0$  ve  $T=40$  °C) ve 112 mg/g ( $C_{in}=175$  mg/L,  $pH_{in}=8.0$  ve  $T=40$  °C) arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Sirius Blue boyarmaddesinin sepiyolit üzerinde adsorpsiyonunda pH'ın oldukça etkili olduğunu söylemişlerdir. 150 mg/L'lik başlangıç boyarmadde konsantrasyonu,  $pH=3.5$  ve 30 °C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasitesini 249 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Gulnaz ve diğ. (2006), kurutulmuş aktif çamur üzerine reaktif boyarmadde giderimini çalışmışlardır. Adsorpsiyon mekanizmasına pH, sıcaklık, temas süresi parametrelerinin etkisini incelemiştirler. pH 2 ve 20 °C sıcaklıkta 30 dakika temas süresinde adsorpsiyonun dengeye ulaştığını belirtmişlerdir. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu rapor etmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini Langmuir izotermini kullanarak hesaplamışlar 116, 93 ve 71 mg g<sup>-1</sup> bulmuşlardır. Sonuç olarak kuru aktif çamur bol miktarda bulunması ve ucuz nedeniyle reaktif boyarmaddelerin gideriminde aktif karbona alternatif olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Tor ve Cengelolu (2006), asit aktif kırmızı çamuru üzerine Congo Red boyarmaddesinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorban dozajının etkisini incelemiştirler. Etkili pH' ı 7 olarak bulmuşlar ve temas süresini 90 dakika olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon izotermini Langmuir, Freundlich ve Redlich–Peterson modelleri kullanarak incelemiş ve en iyi verileri Langmuir izoterminde elde etmişlerdir. Sonuç olarak asitle aktive edilmiş kırmızı çamurun reaktif boyarmadde gideriminde kullanılmasını uygun bulmuşlar ve kırmızı çamurun boksit işleme tesislerinde bir atık olması sebebiyle ucuz olacağını ve birçok pahalı adsorbana göre avantajlı olduğunu rapor etmişlerdir.

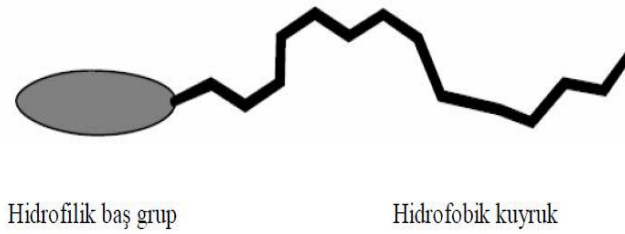
### **2.3. YÜZEY AKTİF MADDELER (SURFAKTANLAR)**

Surfaktan kelime olarak "yüzeyi saran" anlamına gelmektedir. Yüzey aktif maddeler, suyun yüzey gerilimini düşürürler. Bu nedenle "yüzey aktif" maddeler olarak anılırlar. Yüzey aktif maddeler genellikle yapısal olarak uzun bir molekülün ucundaki ilgisi fazla grupla karakterize edilir. Yüzey aktif maddeler bu grubun kimyasal durumu açısından iyonik ve iyonik olmayan ( noniyonik ) olmak üzere nitelendirilir.

Yüzey aktif maddelerin geniş uygulama alanları vardır. Yüzey aktif maddeler tarafından nötral moleküllerin çözünürleştirilmesinden kozmetik, misel katalizi, ayırma işlemleri, tekstil boyaması gibi geniş ölçüde faydalanılır. Yüzey aktif maddeler, aynı molekülde biri hidrofilik (polar) diğeri hidrofobik (apolar) olan iki grubun varlığı ile karakterize edilir. Hidrofilik (su- sever) kısım baş grup ve hidrofobik (yağ sever) kısım da kuyruk grup olarak isimlendirilir. Molekülün su sever kısmı küresel formlar, yağ sever kısmı

ise çubuk formlar oluşturur. Molekülün su-sever kısmı, aynı zamanda yük taşıyan kısımdır. Yüzey aktif maddeler, düşük konsantrasyonlarda monomer halinde bulunurlar. Her monomer elektriksel yüke sahiptir.

Yüzey aktif maddeler, belli konsantrasyonlara ulaştıklarında (Kritik Misel Konsantrasyonu-KMK) çeşitli şekillerde "miseller" oluştururlar. Miseller; küresel, çubuk şekilli, silindirik ve sekiz köşeli olabilirler. Misel oluşumu, surfaktan moleküllerinin hidrokarbon kısımları arasındaki hidrofobik etkileşmenin baş gruplar arasındaki elektrostatik itme ve hidrasyon ile dengelenmesi sonucu oluşur.

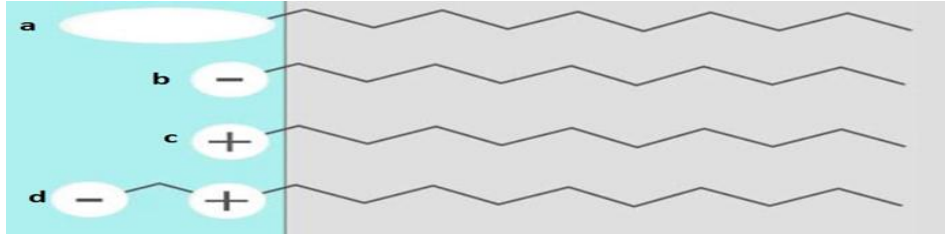


**Şekil 2.3:** Surfaktan molekülünün şematik gösterimi.

Miseller ancak bir kritik misel konsantrasyonunun (KMK) üzerinde surfaktan molekül ve iyonlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir ayrıca şekil ve büyüklük bakımından değişebilen ve sürekli hareket halinde olan sistemlerdir. Sulu çözeltilerde surfaktanların davranışı, hidrofobik kısmının çözeltilerden ayrılma ve hidrofilik kısmının çözeltilere doğru yönelme eğilimi ile tayin edilir. Bu çift yönlü eğilim, ara yüzeylerde surfaktanların adsorpsiyonu ve miseller gibi agregatların oluşumunu sağlamaktadır.

### 2.3.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Surfaktanlar, polar baş grupların yapısına bağlı olarak sınıflandırılır. Eğer baş grup negatif olarak yüklenmiş ise surfaktan anyonik bir surfaktandır. Buna karşın katyonik surfaktanlar pozitif yüklenmiş bir baş grup içerir. Yüksüz surfaktanlar genellikle iyonik olmayan olarak adlandırılır. Hem negatif hem de pozitif olarak yüklenmiş grup içeren surfaktanlar ise zwitter iyonik surfaktanlardır.



**Şekil 2.4:** Surfaktanların sınıflandırılması a) iyonik olmayan b) anyonik c) katyonik d) zwitter iyonik.

### 2.3.1.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Anyonik surfaktanlarda polar baş grup olarak, karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfat bulunmaktadır. Anyonik surfaktanlar, surfaktanların büyük bir kısmını meydana getirir ve diğer surfaktan sınıflarına göre daha büyük miktarda kullanılmaktadırlar. Bunların daha çok kullanılmasının nedeni imalatının daha kolay ve ucuz olmasıdır. Karşıt iyon olarak çoğunlukla sodyum, potasyum, amonyum, kalsiyum ve değişik protonlanmış alkil aminler kullanılmaktadır. Bu surfaktan maddeler iyi temizleme özelliklerinden dolayı daha çok çamaşır ve bulaşık deterjanlarında ve şampuanlarda kullanılmaktadır.

### 2.3.1.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik surfaktanlar birçok yüzeyde güçlü olarak adsorplandığından dolayı yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadırlar. Katyonik surfaktanların büyük bir çoğunluğu, katyonik yük taşıyan azot atomuna dayanmaktadır. Hem amin hem de kuaterner amonyuma dayalı ürünler oldukça fazladır. Aminler, yalnızca protonlanmış durumda surfaktan olarak fonksiyon gösterirler, bu nedenle yüksek pH değerlerinde kullanılamazlar. Kuaterner amonyum bileşiklerinin pH' a karşı duyarlılığı yoktur. Kuaterner olmayanlar da çok değerlikli anyonlara karşı oldukça yüksek hassasiyete sahiptir.

### 2.3.1.3. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler

İyonik olmayan surfaktanlar, diğer bütün surfaktan türleri ile uyumludur. Sert sulara karşı hassasiyetleri yoktur. İyonik surfaktanların tersine fizikokimyasal özellikleri, elektrolitler tarafından belirgin bir şekilde etkilenmez. Etoksilatlanmış bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri sıcaklığa çok bağlıdır. İyonik bileşiklerin tersine bunlar yüksek sıcaklıklarda suda daha az çözünür ve daha hidrofobik hale gelirler. İyonik olmayan surfaktantlar, polar grup olarak ya bir polietere ya da polihidroksil birimlerine

sahiptir. İyonik olmayanların büyük bir kısmında polar grup, oksietilen birimlerinden oluşan bir polieterdir.

#### ***2.3.1.4. Zwitteriyonik Yüzey Aktif Maddeler***

Zwitteriyonik surfaktanlar en küçük surfaktan sınıfıdır. Bunlar genellikle asit ve bazlarda kararlıdır. Göz ve deride çok düşük tahribat gösterdiklerinden dolayı birçok türünün şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılması uygundur. Zwitteriyonik surfaktanlar, farklı işaretle iki yüklü grup içerirler. Pozitif yük, genellikle amonyumken, negatif yük kaynağı en yaygın olarak karboksilatlar olmasına rağmen değişebilir. Zwitteriyonikler, sık sık amfoterikler olarak adlandırılır.

Amfoterik bir surfaktan, düşük pH'dan yükseğe gidildikçe katyonikten zwitteriyonikler yolu ile anyoniğe değişir. Ne asit ne de baz merkezi, sürekli olarak yüklüdür. Amfoterik surfaktanın pH değişimi ile yükünde meydana gelen değişim, doğal olarak köpük oluşturma, ıslatma ve temizleme gibi bazı özelliklerini etkiler. Bunlar tamamen çözeltinin pH değerine bağlıdır. İzoelektrik noktada fizikokimyasal davranışları genellikle iyonik olmayanlar ile benzerdir. İzoelektrik noktanın altında ve üstünde, katyonik ve anyonik karaktere doğru yavaş yavaş bir kayma olur.

**Tablo 2.6:** Sürfaktanların sınıflandırılması.

<b>tür</b>	<b>isim</b>
<b>Anyonik</b>	Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) Dodesil Benzen sülfonik asit sodyum tuzu (DBS) Sodyum stearat Potasyum n- oksalat
<b>Katyonik</b>	Dodesiltrimetil amonyum bromür (DTAB) Hegzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTAB) Cetilpridium Klorol Monohidrat (CPCM) Alkiltrimetil amonyum bromür (CTAB)
<b>İyonik Olmayan</b>	Poli oksietilen alkol Alkilfenol etoksilat Polisorbat 80 Penta etilenglikolmonodesil eter
<b>Zwitteriyonik</b>	Dodesil betain Zwittergent 3-14 propil sülfobetain

DTAB, CTAB, HDTAB katyonik sürfaktanları alkil amonyum bromürlerdir. Alkil amonyum bromürlerin genel formülü,  $C_nTAB$  biçimindedir. Burada n, bir tam sayıdır ve 8, 10, 12, 14, 16 gibi değerler alırlar. N sayısı moleküldeki alifatik zincirin uzunluğunu belirtmektedir (Holmberg ve diğ., 2003).

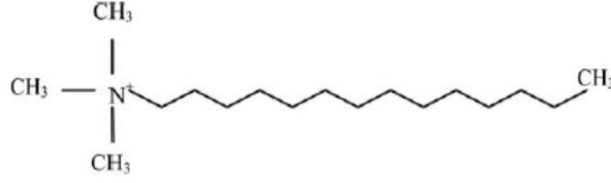
### 3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada adsorban olarak İstanbul Büyükşehir Belediyesi, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) tarafından işletilen Kağıthane İçme suyu Arıtma Tesislerinin çamur susuzlaştırma ünitesinden alınan çamur kekleri kullanılmıştır.

İSKİ Kağıthane İçmesuyu Arıtma Tesislerinin koagülasyon flokülasyon işlemi alum ( $Al_2SO_3 \cdot 18H_2O$ ) ile yapılmaktadır. Polimer bağlayıcı olarak ise polielektrolit kullanılmaktadır. Giriş suyunda günlük yapılan renk ölçümleri yüksek olması durumunda hızlı karıştırma ünitesine aktif karbon eklenmekte ve filtrasyon ünitesi öncesinde renk oluşumuna neden olan partiküller aktif karbonda tutularak giderilmektedir. Çalışmalarımızda kullanılan alum çamurunun alımında renk düzeyinin normal olduğu ve aktif karbon ilavesi yapılmamış olması göz önünde bulundurulmuştur.

Çamur kekleri çamur susuzlaştırma ünitesinde klor ile şartlandırma öncesinden alınmıştır. Tesiste günlük yapılan katı muhteviyatı test sonucuna göre deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere tesisten alınan çamur kekinde % 23 katı madde muhteviyatına sahip olduğu öğrenilmiştir.

Alum çamurunu modifiye etmek amacıyla katyonik bir sürfaktan olan hegzadesil trimetil amonyum bromür kullanılmıştır. HDTMA'nın molekül ağırlığı 364.45 g/mol'dür.  $CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$  molekül formülüne sahiptir (Xi ve diğ., 2010). Şampuan, kozmetik ve birçok ev temizlik ürünlerinde kullanılan bakteri ve mantarlara karşı etkili bir antiseptik ajandır.



**Şekil 3.1:** HDTMA' nın şematik gösterimi.

Remazol Blue RR boyarmaddesi suda çözünürlüğü oldukça yüksek olan anyonik yapıda reaktif bir boyarmaddedir. Molekül ağırlığı 950 g/mol' dür (Immich ve diğ., 2009). Orta derecede reaktiviteye sahip vinilsülfon reaktif gruplarıyla bifonksiyonel yapısı vardır (Çay ve diğ., 2007).

Aynı zamanda karşılaştırma yapmak amacıyla aktif karbon kullanılmıştır. Kullanılan aktif karbon Merck marka olup 0.5 mm' den küçük tanecik boyutuna ve 677 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir.

Bu çalışmada sulu çözeltilerden Remazol Blue RR (RB) boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi çalışılmıştır. Bu amaçla adsorban olarak alum çamuru (AÇ) ve hegzadesil trimetil amonyum ile modifiye edilmiş alum çamuru kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının, boya konsantrasyonunun, temas süresinin, pH' ın, tuzluluk etkisinin ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, RB konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için öncelikle kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Bunun için uygun dalga boyu taraması yapılmış ve maksimum absorbands değeri olan 600 nm' de, hazırlanan RB çözeltilerinin absorbands değerleri ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

Deneysel çalışmalar, en az ikişer defa olmak üzere tekrarlı olarak yürütülmüştür. Deneysel sonuçlarda alınan numunelerin absorbands değerleri DR 5000 HACH LANGE marka spektrofotometre kullanılarak 600 nm' de ölçülmüştür.

Sentetik atıksudan alum çamuru (AÇ) ve modifiye edilmiş alum çamuru (M-AÇ) ile boyar madde giderimi (%) ve AÇ ve M-AÇ adsorbanlarının adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (3.1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (3.2)$$

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

$C_0$ : Çözelti içindeki boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Adsorban ile giderim yapıldıktan sonra çözelti içindeki boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

$V$ : Numune hacmi (L)

$m$ : Kullanılan adsorban miktarı (g)

### 3.1. RB GİDERİM ÇALIŞMALARI

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli olarak sürdürülmüştür. Sentetik çözülden boyar madde giderimine adsorban miktarının, RB konsantrasyonunun, temas süresinin, tuzluluk etkisinin, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Elde edilen optimum koşullarda gerçek atıksu ve sentetik atıksu ile deneyler yapılmış ve elde edilen giderim verimleri her iki adsorban için karşılaştırılmıştır. Aktif karbonla da aynı koşullar altında deneysel çalışmalar yapılmış üç adsorbanın adsorpsiyon kapasiteleri ve % RB giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

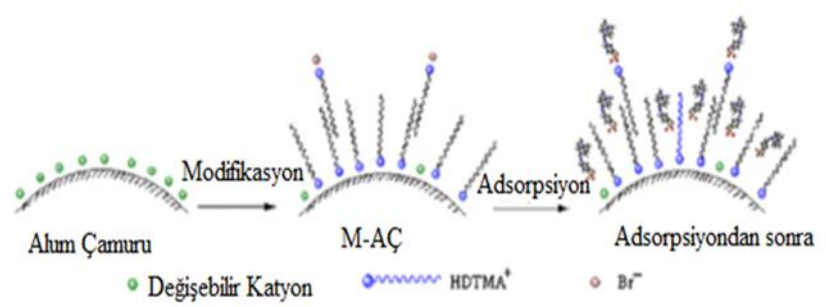
#### 3.1.1. Adsorbanın Hazırlanması

İSKİ Kağıthane İçmesuyu Arıtma Tesisleri'nin çamur susuzlaştırma ünitesinin çıkışından alınan çamur örnekleri öncelikle 105 °C' de daha önceden ısıtılmış etüve konularak tam kuruluğu sağlanana kadar bekletilmiştir. Kuruluğun sağlanmasından sonra çamur örnekleri desikatörde 1 gün bekletilmiş ardından boyutlarına ayrılmak suretiyle agat havanda öğütülmüş ve elek analizi yapılmıştır. Elek analizi için TSE standartlarına uygun kare gözenekli elekler kullanılmıştır. Elde edilen çamur alum çamuru olarak adlandırılmış ve deneylerde 0.5 mm' den küçük boyuttaki alum çamuru kullanılmıştır.

#### 3.1.2. Adsorbanın Modifiye Edilmesi

AÇ' nin modifiye edilmesi için literatürde yer alan modifiye çalışmalarından faydalanılmıştır. AÇ modifiye etmek amacıyla Merck' ten temin edilen HDTMA kullanılmıştır. 0,03 mol/L' lik HDTMA çözeltisi 1000 ml' lik cam balon jöjede hazırlanmıştır. Üzerine 0.5 mm boyuta sahip 100 g alum ilave edilmiştir. Dispersiyon

oda sıcaklığında shaker kullanılarak 24 saat çalkalanmış devamında destile su ile birkaç kez yıkanıp etüvde 50 °C’ de kurutulmuştur (Akbal, 2005). Elde edilen çamur modifiye edilmiş alum çamuru olarak adlandırılmış ve adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak kullanılmıştır.



**Şekil 3.2:** Alum Çamurunun HDTMA ile modifikasyonu ve RB adsorpsiyonunun şematik gösterimi.

### 3.1.3. RB Çözeltilerinin Hazırlanması

Bir tekstil endüstrisinden temin edilen RB reaktif boyar maddesi 1 g olarak hassas terazide tartılmış, destile suda çözülmüş ve balon jodede hacmi 1 L’ ye tamamlanarak RB stok çözeltisi (1000 mg/L) elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda RB stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak uygun konsantrasyonlarda RB çözeltileri hazırlanmıştır.

### 3.1.4. RB Giderimine Adsorban Miktarının Etkisi

RB giderimine adsorban miktarının etkisini belirlemek için, başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L ve pH değeri 6.4 olan 50’şer mL’ lik RB çözeltileri 250 mL’ lik cam erlenlere aktarılmış, farklı miktarlarda AÇ (0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5 g) eklenmiştir. 25 °C 150 rpm’ de 1 saat süre ile çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Temas süresi sonunda numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm’ de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm’ de absorbans değerleri ölçülmüştür.

Aynı işlemler M-AÇ için de tekrarlanmıştır. Deneyler her bir adsorban için 2’ şer set halinde tekrarlı olarak yapılmıştır.

### 3.1.5. RB Giderimine Konsantrasyon ve Temas Süresinin Etkisi

RB giderimine temas süresinin etkisini belirlemek için, başlangıç konsantrasyonları 5, 10, 20 ve 30 mg/L, pH değeri 6.4 olan 50' şer mL' lik RB çözeltileri 250 mL' lik cam erlenlere aktarılmış, 1,5 g AÇ eklenerek farklı zaman aralıklarında (15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 dk) 25 °C 150 rpm' de çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Çalkalamadan sonra numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbens değerleri ölçülmüştür.

M-AÇ kullanılarak yapılan deneylerde başlangıç konsantrasyonları 10, 20, 30, 50 mg/l, pH değeri 6.4 olan 50' şer ml' lik RB çözeltileri 250 ml' lik cam erlenlere aktarılmış, üzerine 0.25 g M-AÇ eklenerek farklı zaman aralıklarında (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 dk) 25 °C 150 rpm' de çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Çalkalamadan sonra numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbens değerleri ölçülmüştür.

Deneysel çalışmalar her bir adsorban için 2' şer set halinde tekrarlı olarak yapılmıştır.

### 3.1.6. RB Giderimine pH'ın Etkisi

RB giderimine pH' ın etkisini belirlemek için farklı pH değerlerinde (2, 3, 4, 5, 6, 7) başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olan 50' şer mL' lik RB çözeltilerine 1.5 g AÇ eklenerek çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma 25 °C 150 rpm' de 90 dk süre ile yapılmıştır. Süre sonunda numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbens değerleri ölçülmüştür. pH ayarlamalarında 0.1 N NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır.

M-AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda farklı pH değerlerinde (2, 4, 6, 8, 10) başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olan 50' şer ml' lik RB çözeltilerine 0,25 g M-AÇ ilave edilerek çalkalayıcıda 25 °C 150 rpm' de 60 dk karıştırılmıştır. Süre sonunda numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbens değerleri ölçülmüştür. pH ayarlamalarında 0.1 N NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalar her bir adsorban için 2' şer set halinde tekrarlı olarak yapılmıştır.

### 3.1.7. RB Giderimine Tuzluluk Etkisi

RB giderimine tuz oranının etkisini belirlemek amacıyla farklı tuz konsantrasyonlarına (5, 10, 20, 30, 40 mg/L) sahip boyarmadde çözeltileri hazırlanmıştır. 50' şer ml' lik RB çözeltileri 250 ml' lik erlenlere eklenip üzerlerine 1,5 g AÇ ilave edilerek 25 °C 150 rpm' de 90 dk çalkalanmıştır. Süre sonunda numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbans değerleri ölçülmüştür.

M-AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda farklı tuz konsantrasyonlarına (5, 10, 20, 30, 40 mg/L) sahip boyarmadde çözeltisi hazırlanmıştır. 50' şer ml' lik RB çözeltileri 250 ml' lik erlenlere eklenip üzerlerine 0,25 g M-AÇ ilave edilerek 25 °C 150 rpm' de 60 dk çalkalanmıştır. Süre sonunda numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbans değerleri ölçülmüştür.

Deneysel çalışmalarda tuz konsantrasyonunu ayarlamak için NaCl kullanılmıştır. Çalışmalar her bir adsorban için 2' şer set halinde tekrarlı olarak yapılmıştır.

### 3.1.8. RB Giderimine Sıcaklığın Etkisi

RB giderimine sıcaklığın etkisini belirlemek için konsantrasyonu 20 mg/L olan 50' şer ml' lik RB çözeltilerine 1,5 g AÇ eklenerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C) 90 dk süre ile 150 rpm' de çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Süre sonunda numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbans değerleri ölçülmüştür.

M-AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda konsantrasyonu 20 mg/L olan 50' şer ml' lik RB çözeltileri 250 ml' lik erlenlere aktarılıp üzerlerine 0,25 g M-AÇ eklenerek farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C) 60 dk süre ile 150 rpm' de çalkalanmıştır. Süre sonunda numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbans değerleri ölçülmüştür.

Deneysel çalışmalar her bir adsorban için 2' şer set halinde tekrarlı olarak yapılmıştır.

### 3.1.9. Termodinamik Çalışmalar

AÇ ve M-AÇ kullanılarak boyarmadde gideriminde sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneysel çalışma verilerinden yararlanılarak Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ), standart entalpi ( $\Delta H$ ) ve standart entropi ( $\Delta S$ ) değerleri hesaplanmıştır.  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerinin hesaplanmasında sırasıyla aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır.

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K_c \quad (3.3)$$

$$\ln K_c = (\Delta S / R) - (\Delta H / (R \times T)) \quad (3.4)$$

$$K_c = C_{ads} / C_e \quad (3.5)$$

Burada;

R: Gaz sabiti (8.314 J/ mol K)

T: Sıcaklık (K)

$C_e$ : Denge anında çözültide kalan ağır metal konsantrasyonu (mg/L)

$C_{ads}$ : Denge anında adsorplanan ağır metal konsantrasyonu (mg/L)

$\Delta G$ : Standart Gibbs serbest enerjisi ( $J \cdot mol^{-1}$ )

$\Delta H$ : Standart entalpi ( $J \cdot mol^{-1}$ )

$\Delta S$ : Standart entropi ( $J \cdot mol^{-1}$ )

$\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri,  $\ln K_c$ ' ye karşı  $1/T$ ' nin grafiğe geçirilmesi ile hesaplanmaktadır.

### 3.1.10. Gerçek Atıksu ile Yapılan Deneyler

Aynı deneysel koşullar altında AÇ, M-AÇ ve AK için sentetik ve gerçek atıksu ile boyarmadde giderim verimlerini karşılaştırmak amacıyla kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla bir tekstil firmasından alınan atıksudaki Remazol Blue RR boyarmaddesinin konsantrasyonu belirlenmiş ve atıksu seyreltilerek RB konsantrasyonu 25 mg/L' ye ayarlanmıştır. Ayrıca 25 mg/L olacak şekilde sentetik atıksuda hazırlanmıştır.

AÇ ile yapılan çalışmalarda 25' er mg/L' lik konsantrasyonlardaki gerçek ve sentetik atıksudan 250 ml' lik erlenlere 50' şer ml konulup üzerine 1.5 g alum çamuru ilave edilmiştir. Farklı zaman aralıklarında (30, 60, 90, 120, 180, 240 dak) 25 °C 150 rpm' de çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Çalkalamadan sonra numuneler santrifüj cihazında 10 dk

süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbans değerleri ölçülmüştür.

M-AÇ ile yapılan çalışmalarda 25' er mg/L' lik konsantrasyonlardaki gerçek ve sentetik atıksudan 250 ml' lik erlenlere 50' şer ml konulup üzerine 0.25 g modifiye alum çamuru ilave edilmiştir. Farklı zaman aralıklarında (30, 60, 90, 120, 180, 240 dak) 25 °C 150 rpm' de çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Çalkalamadan sonra numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbans değerleri ölçülmüştür.

AK ile yapılan çalışmalarda 25' er mg/L' lik konsantrasyonlardaki gerçek ve sentetik atıksudan 250 ml' lik erlenlere 50' şer ml konulup üzerine 0.2 g aktif karbon ilave edilmiştir. Farklı zaman aralıklarında (30, 60, 90, 120, 180, 240 dak) 25 °C 150 rpm' de çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Çalkalamadan sonra numuneler santrifüj cihazında 10 dk süre ile 2000 rpm' de santrifüjlenmiş ve spektrofotometre ile 600 nm' de absorbans değerleri ölçülmüştür.

### **3.2. B.E.T YÜZEY ALAN ÖLÇÜMÜ**

Adsorban olarak kullanılan AÇ ve M-AÇ' nin yüzey alanı ölçümleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı' nda gerçekleştirilmiştir. B.E.T yüzey alanı analizi Quantachrome Corporation, Autosorb-6 model yüzey alanı cihazında yapılmıştır.

Ön hazırlık aşamasında numuneler; cihazın degas bölümünde 40 °C' de yaklaşık 16 saat azot gazı altında kurutulmuştur.

### **3.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU(SEM) VE EDS ANALİZLERİ**

AÇ ve M-AÇ adsorbanlarının morfolojik yapısının belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ve EDS analizleri yapılmıştır. Bu amaçla, AÇ ve M-AÇ' nin adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM fotoğrafları elde edilmiştir. Adsorban yüzeyinde tutunan maddelerin belirlenmesi amacı ile SEM fotoğraflarının yanı sıra numunelerin EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler için İstanbul Üniversitesi

Kimya Mühendisliği Bölümü' nde bulunan FEI Quanta FEG 450 marka SEM cihazı kullanılmıştır.

### **3.4. FT-IR ANALİZİ**

AÇ ve M-AÇ adsorbanlarının adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra olmak üzere FT-IR analizleri İstanbul Üniversitesi MERLAB' ta Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR spektrum cihazı ile yapılmıştır.

### **3.5. KULLANILAN CİHAZLAR VE EKİPMANLAR**

Deneysel çalışmalarda, boyarmadde absorban ölçümleri için DR 5000 HACH LANGE spektrometre kullanılmıştır. pH ölçümleri için Hanna pH 213 marka ve model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işlemleri ZHCFENG ZHWY-211B marka inkübatör shaker cihazında yapılmıştır. Tartımlar Shimadzu Libror AEG-220 marka ve model terazide gerçekleştirilmiştir. Ultra saf su, Human UP 900 marka ultra saf su cihazından, saf su Nüve NS 108 marka saf su cihazından temin edilmiştir. Kurutma işlemleri için WT. Thermal Instrument marka etüv kullanılmıştır. Santrifüj işlemi BOECO S -8 marka ve model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

### **3.6. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER**

Çalışmada, pH ayarlama aşamasında NaOH ve HCl kullanılmıştır. Bu amaçla 0.1 N NaOH ve HCl çözeltileri hazırlanmıştır. Tuz etkisinin araştırılmasında NaCl kullanılmıştır. Yüzey aktif madde olarak HDTMA kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Merck marka olup analitik saflıktadır.

## 4. BULGULAR

### 4.1. RB GİDERİMİ

Bu çalışmada, alum çamuru (AÇ) ve modifiye edilmiş alum çamuru (M-AÇ) kullanılarak sulu çözeltilerden Remazol Blue RR (RB) giderimine adsorban miktarının, boyar madde konsantrasyonunun, temas süresinin, pH, tuzluluk etkisi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalarda elde edilen veriler kullanılarak izoterm ve kinetik modeller üzerinde çalışılmış, termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

#### 4.1.1. RB Giderimine Adsorban Miktarının Etkisi

Sentetik atıksudan RB giderimine adsorban dozajının etkisini belirlemek amacı ile 5, 10, 20, 30, 40, 60 ve 100 g/ L' lik adsorban dozajı ile çalışılmıştır. Deneysel çalışmalara ait veriler Tablo 4.1 ve Tablo 4.2' de sunulmuş, adsorpsiyon kapasitesi,  $q$  (mg/g) ve RB gideriminin (%) değişimi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de gösterilmiştir.

Adsorban olarak AÇ' nin kullanıldığı deneysel çalışmalarda en yüksek giderim verimi (%) 100 g/L' de elde edilmiştir. 100 g/L adsorban kullanımında elde edilen % RB giderimi 65 ve adsorpsiyon kapasitesi  $q$  (mg/g) 0,13 olarak hesaplanmıştır. Çalışmaların diğer kısımlarında kullanılmak üzere optimum adsorban miktarı 30 g/L olarak seçilmiştir. Bu adsorban dozajının kullanılması ile % RB giderim verimi 50.4 ve adsorpsiyon kapasitesi  $q$  (mg/g) 0.33 olarak hesaplanmıştır.

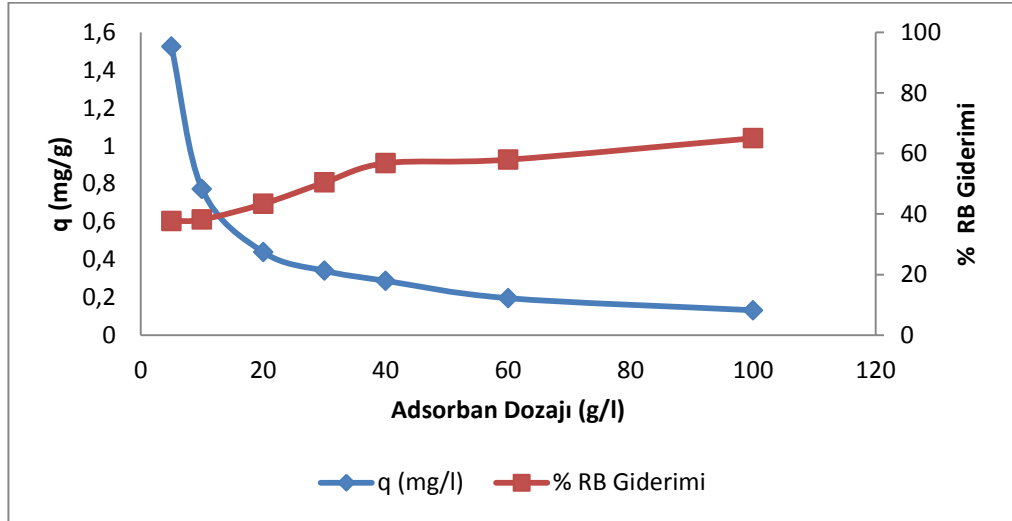
Adsorban olarak M-AÇ' nin kullanıldığı deneysel çalışmalarda en yüksek giderim verimi 100 g/L' de elde edilmiştir. 100 g/L adsorban kullanımında elde edilen % RB giderimi 94.66 ve adsorpsiyon kapasitesi  $q$  (mg/g) 0.19 olarak hesaplanmıştır. Çalışmaların diğer kısımlarında kullanılmak üzere optimum adsorban miktarı 5 g/L olarak seçilmiştir. Bu adsorban dozajının kullanılması ile % RB giderim verimi 85.45 ve adsorpsiyon kapasitesi  $q$  (mg/g) 3.44 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 4.1:** AÇ ile RB adsorpsiyonunda adsorban miktarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi,  $q$  (mg/g), ve RB giderim (%) verileri.

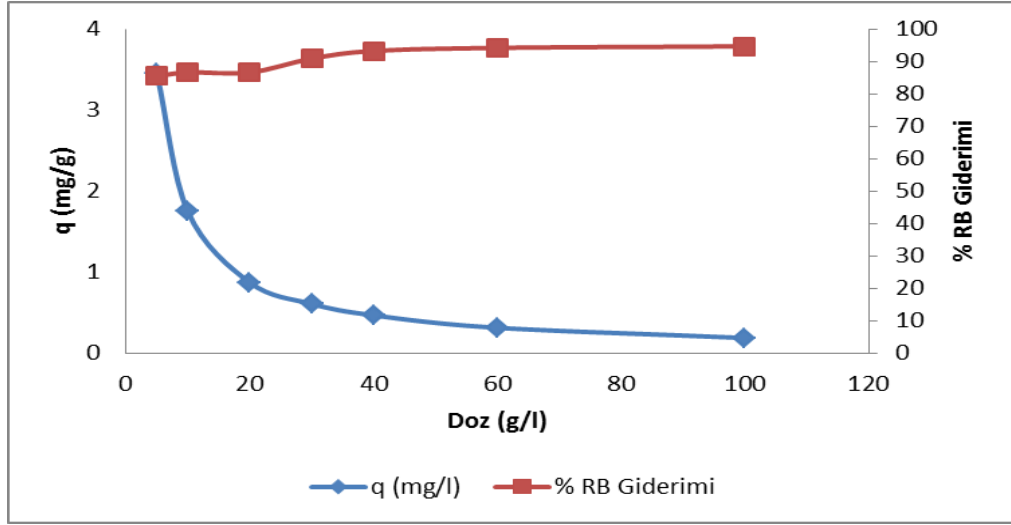
AÇ Dozajı (g/l)	$q$ (mg/g)	% RB Giderimi
5	1.52	37.68
10	0.77	38.15
20	0.43	43.33
30	0.33	50.4
40	0.28	56.75
60	0.19	57.93
100	0.13	65

**Tablo 4.2:** M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda adsorban miktarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi,  $q$  (mg/g) ve RB giderim (%) verileri.

M-AÇ Dozajı (g/l)	$q$ (mg/g)	% RB Giderimi
5	3.44	85.45
10	1.74	86.63
20	0.87	86.63
30	0.61	90.88
40	0.47	93.24
60	0.31	94.19
100	0.19	94.66



**Şekil 4.1:** AÇ ile RB adsorpsiyonunda adsorban miktarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi,  $q$  (mg/g), ve RB gideriminin (%) değişimi ( $C_0=20$  mg/l, pH= 6.4,  $t= 1$  sa).



**Şekil 4.2:** M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda adsorban miktarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi  $q$  (mg/g) ve RB giderim % değişimi ( $C_0=20$  mg/l, pH= 6.4,  $t= 1$  sa).

#### 4.1.2. RB Giderimine Konsantrasyon ve Temas Süresinin Etkisi

AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki RB çözeltilerinden temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi,  $q$  (mg/g) ve RB gideriminin (%) değişimi Şekil 4.3' te gösterilmiştir.

Temas süresi arttıkça giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Optimum temas süresi olarak seçilen 90. dakikalardaki giderim verimlerinin 5 mg/L için % 50.60, 10 mg/L için % 39.14, 20 mg/L için % 32.57, 30 mg/L için % 23.40 olduğu tespit edilmiştir. 90. dakikalardaki adsorpsiyon kapasiteleri ise 5 mg/L için 0.093 mg/g, 10 mg/L için 0.133 mg/g, 20 mg/L için 0.219 mg/g ve 30 mg/L için 0.230 mg/g olduğu tespit edilmiştir. En iyi giderim verimine 5 mg/L konsantrasyonda ulaşıldığı belirlenmiştir.

M-AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı deneysel çalışmalara ait veriler Şekil 4.4' te gösterilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde de görüleceği gibi temas süresi arttıkça giderim verimi artmıştır. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arttıkça ise giderim verimi azalmaktadır. Optimum temas süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. 60. dakikalardaki giderim verimlerinin 10 mg/L için % 81.96, 20 mg/L için % 84.55, 30 mg/L için % 56.08, 50 mg/L için % 40.51 olduğu tespit edilmiştir. 60. dakikalardaki adsorpsiyon kapasiteleri ise 10 mg/L için 1.71 mg/g, 20 mg/L için 3.41 mg/g, 30 mg/L için 3.35 mg/g, 50 mg/L için 3.89 mg/g olduğu tespit edilmiştir. En iyi giderim verimine 20 mg/L'de ulaşılmıştır.

**Tablo 4.3:** AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değişimi (5 mg/l).

Süre (dak)	q (mg/g)	% RB Giderimi
15	0.042	23.15
30	0.050	27.44
45	0.063	34.30
60	0.087	47.16
90	0.093	50.60
120	0.096	52.31
180	0.1	54.03
240	0.098	53.01
300	0.096	52.31
360	0.092	49.74

**Tablo 4.4:** AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değişimi (10 mg/l).

Süre (dak)	q (mg/g)	% RB Giderimi
15	0.077	22.83
30	0.092	27.02
45	0.104	30.75
60	0.115	34.01
90	0.133	39.14
120	0.142	41.93
180	0.147	43.33
240	0.139	41.00
300	0.147	43.33
360	0.123	36.34

**Tablo 4.5:** AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değişimi (20 mg/l).

Süre (dak)	q (mg/g)	% RB Giderimi
15	0.103	15.34
30	0.130	19.35
45	0.184	27.38
60	0.193	28.80
90	0.219	32.57
120	0.228	33.99
180	0.241	35.88
240	0.238	35.41
300	0.239	35.64
360	0.239	35.64

**Tablo 4.6:** AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değişimi (30 mg/l).

Süre (dak)	q (mg/g)	% RB Giderimi
15	0.203	20.65
30	0.207	21.14
45	0.219	22.27
60	0.223	22.75
90	0.230	23.40
120	0.238	24.20
180	0.241	24.53
240	0.246	25.01
300	0.247	25.17
360	0.255	25.98

**Tablo 4.7:** M-AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve %RB giderim veriminin değişimi (10 mg/l).

Süre (dak)	q (mg/g)	% RB Giderimi
5	1.42	68.3
10	1.5	71.94
15	1.6	76.95
30	1.71	81.96
45	1.7	81.51
60	1.71	81.96
90	1.69	81.05
120	1.72	82.42
180	1.73	82.87
240	1.68	80.6

**Tablo 4.8:** M-AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değişimi (20 mg/l).

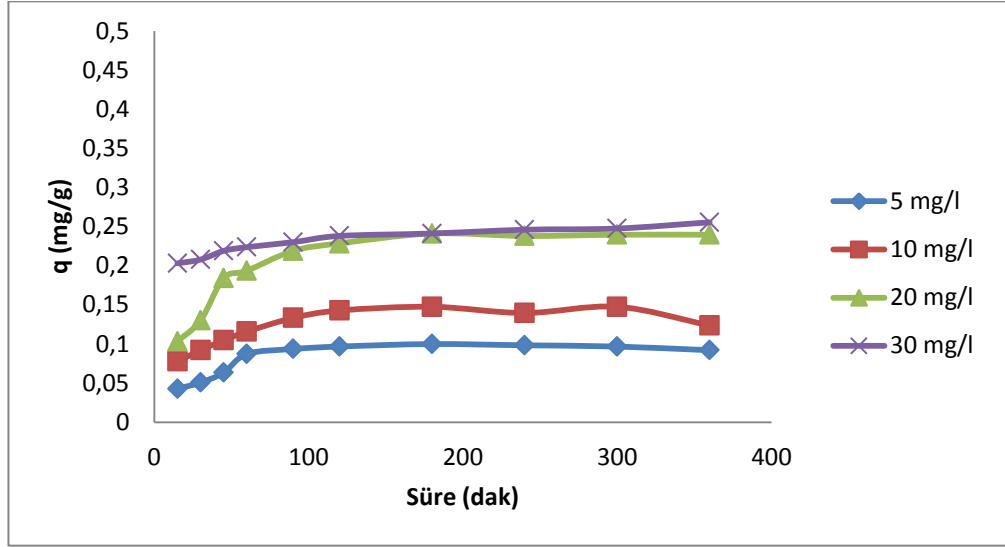
Süre (dak)	q (mg/g)	% RB Giderimi
5	1.45	36.03
10	1.91	47.33
15	2.1	52.04
30	3.01	74.65
45	3.02	74.89
60	3.41	84.55
90	3.51	86.9
120	3.62	89.73
180	3.31	81.95
240	3.22	79.83

**Tablo 4.9:** M-AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değişimi (30 mg/l).

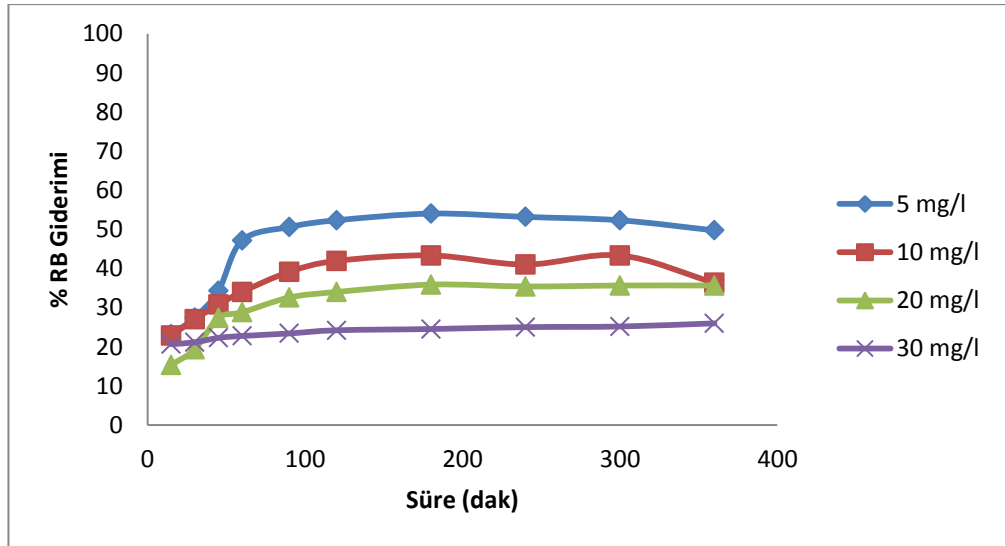
Süre (dak)	q (mg/g)	% RB Giderimi
5	1.46	24.53
10	1.95	32.66
15	2.82	47.32
30	2.99	50.03
45	3.31	55.44
60	3.35	56.08
90	4	67.08
120	4.32	72.33
180	5.4	90.5
240	5.4	90.5

**Tablo 4.10:** M-AÇ ile RB gideriminde temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve % RB giderim veriminin değişimi (50 mg/l).

Süre (dak)	q (mg/g)	% RB Giderimi
5	1.96	20.4
10	2.35	24.46
15	2.7	28.12
30	3.33	34.66
45	3.5	36.45
60	3.89	40.51
90	4.45	46.35
120	4.47	46.55
180	5.84	60.81
240	6.06	63.09

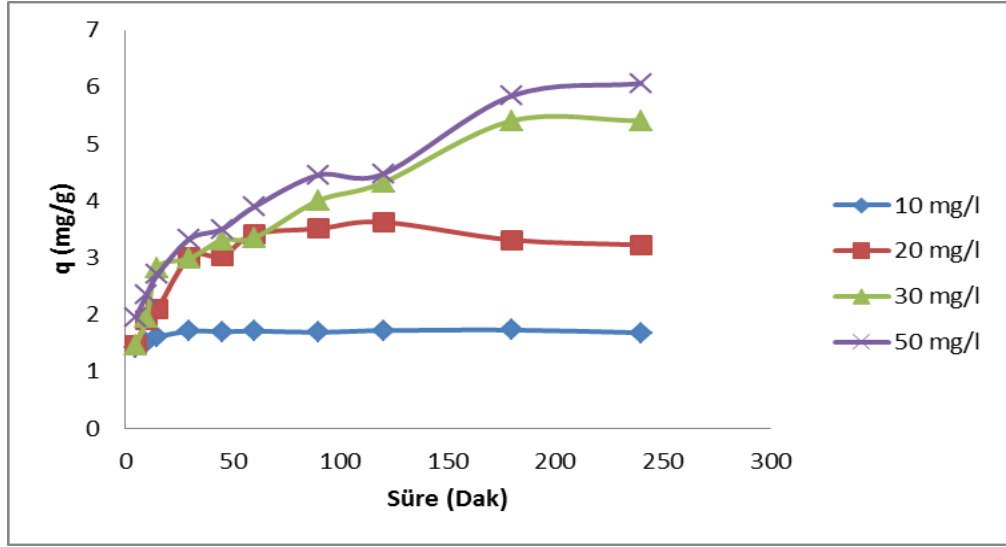


(a)

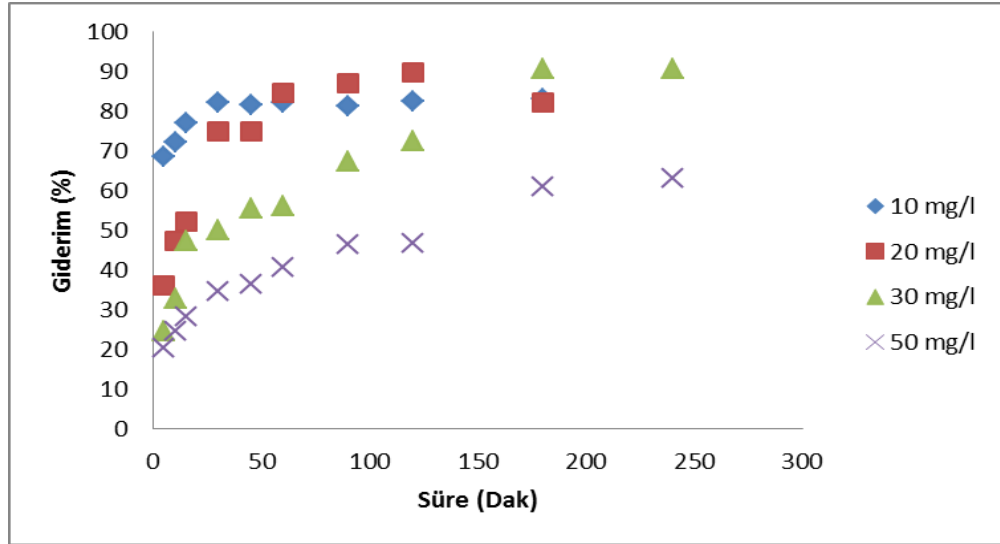


(b)

**Şekil 4.3:** AÇ ile RB adsorpsiyonunda temas süresi ve RB konsantrasyonlarına bağlı olarak a) adsorpsiyon kapasitesi,  $q$  (mg/g) b) RB giderim (%)değişimi (pH=6.4,  $m=1.5$  g).



(a)



(b)

**Şekil 4.4:** M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda temas süresi ve RB konsantrasyonlarına bağlı olarak a) adsorpsiyon kapasitesi,  $q$  (mg/g)'nin b) RB gideriminin (%)değişimi ( $pH= 6.4$ ,  $m=0.25$  g).

#### 4.1.3. RB Giderimine pH' ın Etkisi

AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda başlangıç pH değerlerine bağlı olarak RB giderimine ait veriler Tablo 4.11' de verilmiş, adsorpsiyon kapasiteleri,  $q$  (mg/g) ve RB giderimlerinin (%) değişimi Şekil 4.5' te gösterilmiştir.

RB giderimine pH' ın etkisini belirlemek için gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen deneysel sonuçlara göre optimum pH 6 olarak belirlenmiştir. pH 6' da oluşan giderim

verimi % 50.75, adsorpsiyon kapasitesi 0.341 mg/g olarak tespit edilmiştir. pH değeri arttıkça RB giderim veriminin azaldığı ancak giderim veriminin pH 5' den sonra ise belirgin bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir. En yüksek giderim veriminin pH 2' de % 93.95 olduğu tespit edilmiştir.

M-AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda başlangıç pH değerlerine bağlı olarak RB giderimine ait veriler Tablo 4.12' de verilmiş, adsorpsiyon kapasiteleri, q (mg/g) ve RB giderimlerinin (%) değişimi Şekil 4.6' da gösterilmiştir.

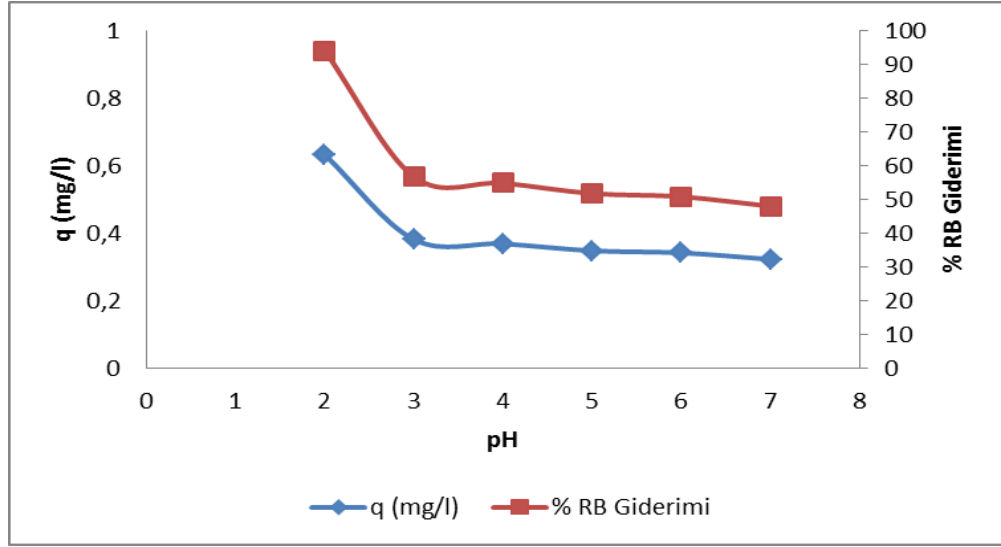
RB giderimine pH' ın etkisini belirlemek için gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen deneysel sonuçlara göre optimum pH 6 olarak belirlenmiştir. pH 6' da oluşan giderim verimi % 87.11, adsorpsiyon kapasitesi 3.51 mg/g olarak tespit edilmiştir. pH değerinin boyarmadde giderim verimleri üzerinde önemli ölçüde etkisi olmadığı ve adsorbanın her pH' ta kullanılabileceği görülmüştür.

**Tablo 4.11:** AÇ ile RB adsorpsiyonunda pH' a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g), ve RB giderim (%) verileri.

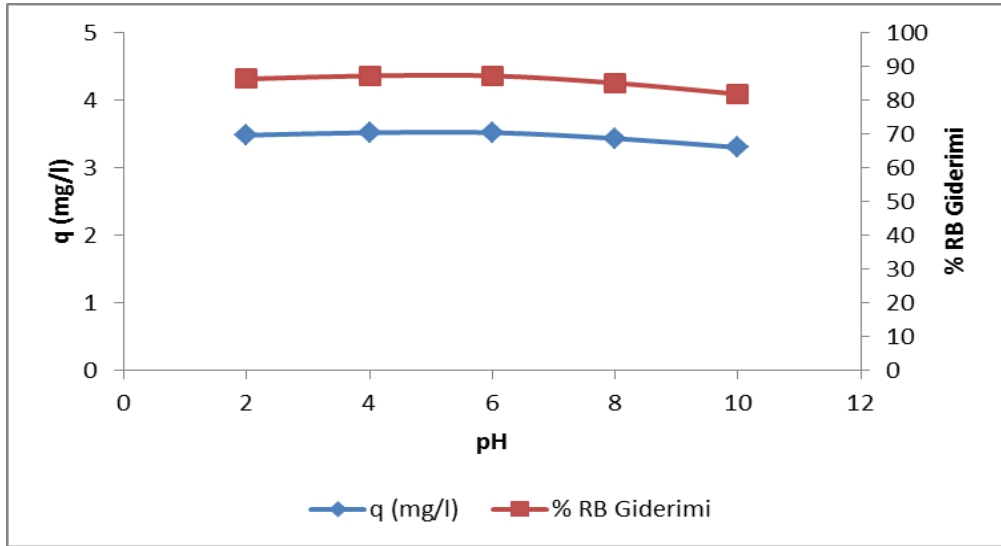
pH	q (mg/g)	% RB Giderimi
2	0.631	93.95
3	0.38	56.65
4	0.368	54.76
5	0.347	51.69
6	0.341	50.75
7	0.322	47.92

**Tablo 4.12:** M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda pH' a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) ve RB giderim (%) verileri.

pH	q (mg/g)	% RB Giderimi
2	3.47	86.16
4	3.51	87.11
6	3.51	87.11
8	3.42	84.98
10	3.29	81.68



Şekil 4.5: AÇ ile RB adsorpsiyonunda pH' a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g), ve RB gideriminin (%) değişimi ( $C_0=20$  mg/l,  $t=90$  dak.,  $m=1.5$  g).



Şekil 4.6: M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda pH' a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi ( $C_0=20$  mg/l,  $t=60$  dak.,  $m=0.25$  g).

#### 4.1.4. RB Giderimine Tuzluluk Etkisi

AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak RB giderimine ait veriler Tablo 4.13' te verilmiş, adsorpsiyon kapasiteleri, q (mg/g) ve RB giderimlerinin (%) değişimi Şekil 4.7' de gösterilmiştir. Çözeltideki tuz konsantrasyon miktarı arttıkça RB giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. En iyi

giderim verimine 5 mg/L tuz konsantrasyonunda ulaşılmıştır. 5 mg/L' lik tuz konsantrasyonunda elde edilen % RB giderimi 56.18' dir.

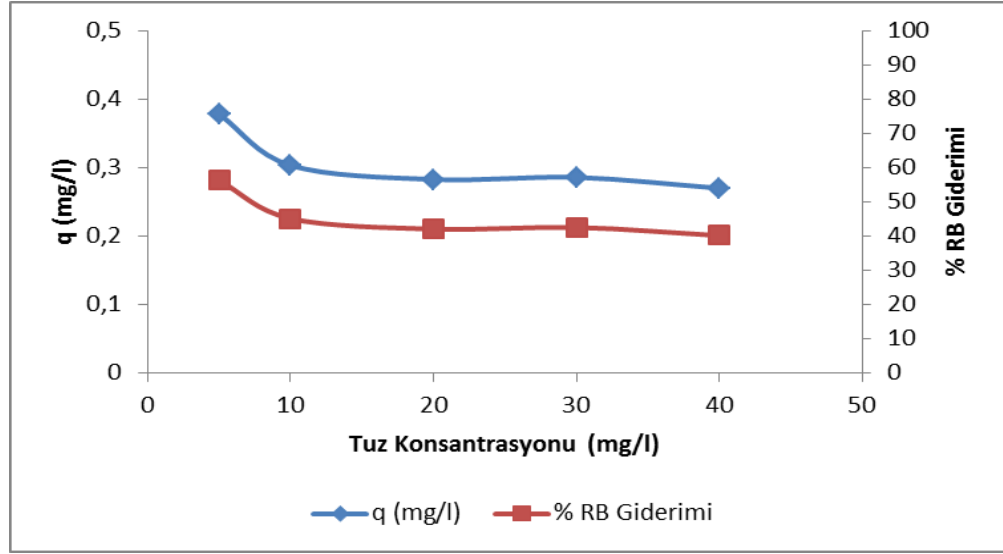
M-AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak RB giderimine ve adsorpsiyon kapasitesine ait veriler Tablo 4.14' te verilmiş, adsorpsiyon kapasiteleri q (mg/g) ve RB giderimlerinin (%) değişimi Şekil 4.8' de verilmiştir. Çözeltideki tuz konsantrasyon miktarı arttıkça RB giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. En iyi giderim verimi 5 mg/L tuz konsantrasyonunda elde edilmiştir. 5 mg/L' lik tuz konsantrasyonunda elde edilen % RB giderimi 86.87' dir.

**Tablo 4.13:** AÇ ile RB adsorpsiyonunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) ve RB giderim (%) verileri.

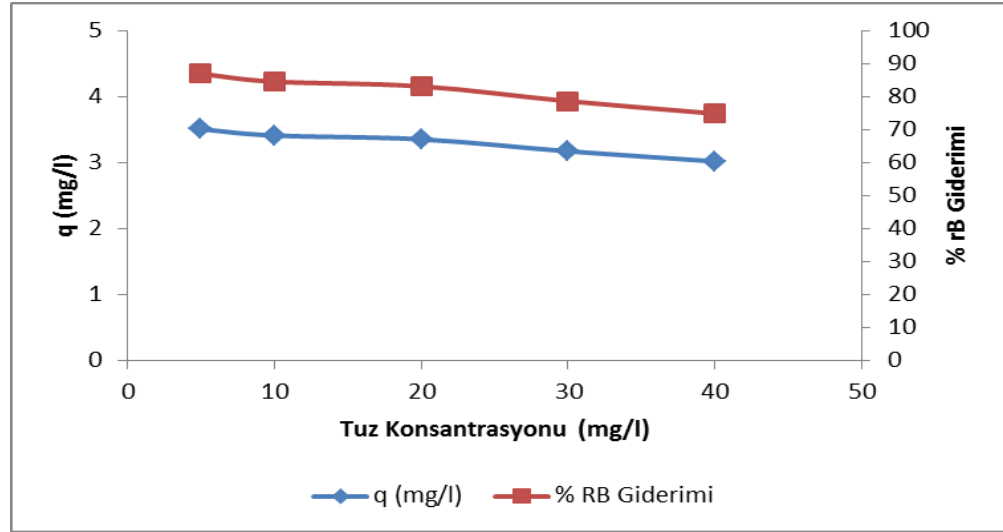
Tuz konsantrasyonu (mg/l)	q (mg/g)	% RB Giderimi
5	0.377	56.18
10	0.303	45.08
20	0.282	42.02
30	0.285	42.49
40	0.269	40.13

**Tablo 4.14:** M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi, q (mg/g) ve RB giderim (%) verileri.

Tuz konsantrasyonu (mg/l)	q (mg/g)	% RB Giderimi
5	3.5	86.87
10	3.4	84.51
20	3.35	83.09
30	3.17	78.61
40	3.01	74.83



Şekil 4.7: AÇ ile RB adsorpsiyonunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi  $q$  (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi.



Şekil 4.8: M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi  $q$  (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi.

#### 4.1.5. RB Giderimine Sıcaklığın Etkisi

AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda sıcaklık değişimine bağlı olarak RB giderimine (%) ve adsorpsiyon kapasitelerine ait veriler Tablo 4.15' te verilmiş, adsorpsiyon kapasiteleri,  $q$  (mg/g) ve RB giderimlerinin (%) değişimi Şekil 4.9' da gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda sıcaklık arttıkça RB giderim verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Maksimum giderim verimine % 48.90 değerle 50 °C' de ulaşılmıştır.

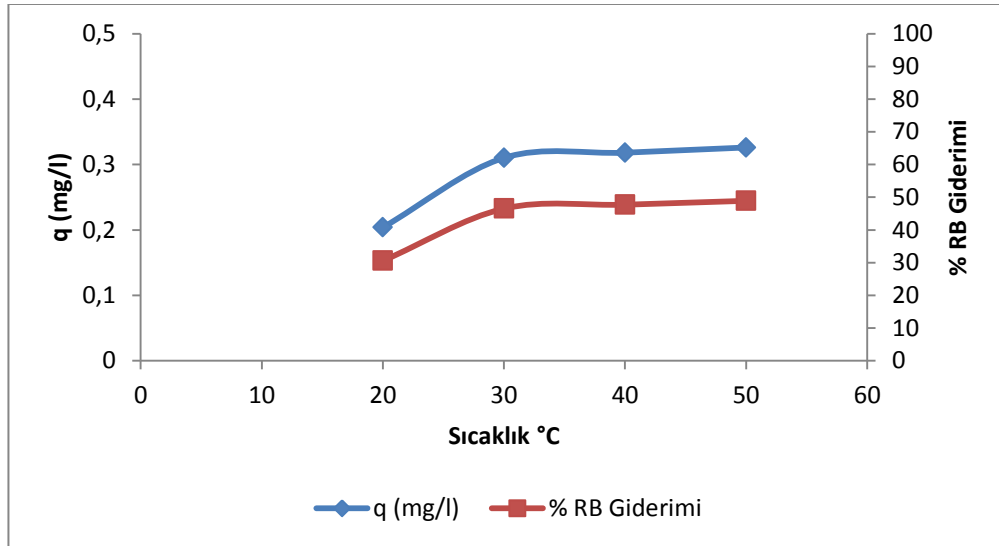
M-AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda sıcaklık değişimine bağlı olarak RB giderimine ve adsorpsiyon kapasitelerine ait veriler Tablo 4.16' da verilmiş, adsorpsiyon kapasiteleri  $q$  (mg/g) ve RB giderimlerinin (%) değişimi Şekil 4.10' da gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda sıcaklık arttıkça RB giderim verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Maksimum giderim verimine % 87.34 değerle 50 °C' de ulaşılmıştır.

**Tablo 4.15:** AÇ ile RB adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi,  $q$  (mg/g) ve RB giderim (%) verileri.

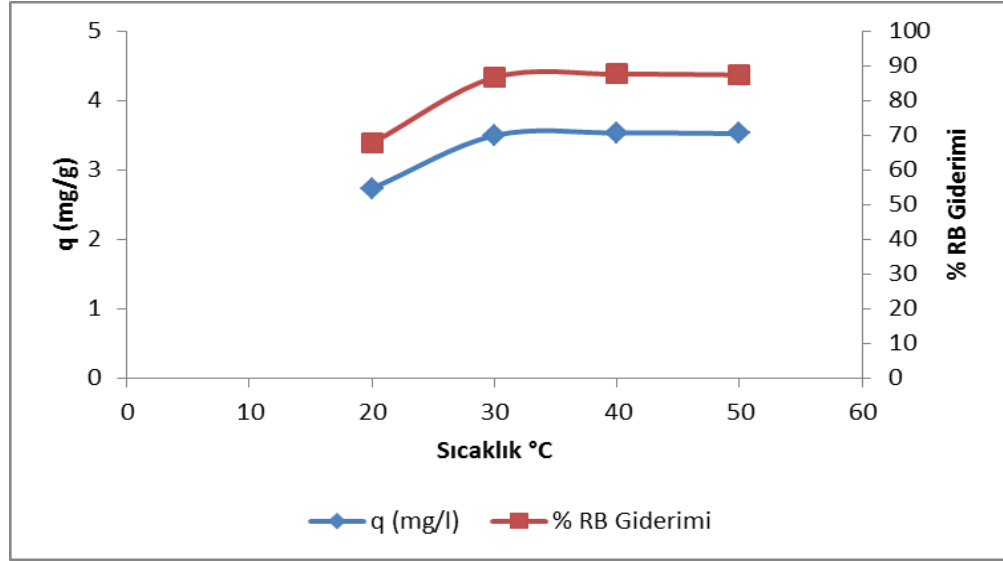
Sıcaklık (°C)	$q$ (mg/g)	% RB Giderimi
20	0.203	30.57
30	0.310	46.52
40	0.318	47.71
50	0.326	48.90

**Tablo 4.16:** M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi,  $q$  (mg/g) ve RB giderim (%) verileri.

Sıcaklık (°C)	$q$ (mg/g)	% RB Giderimi
20	2.73	67.75
30	3.49	86.63
40	3.53	87.58
50	3.52	87.34



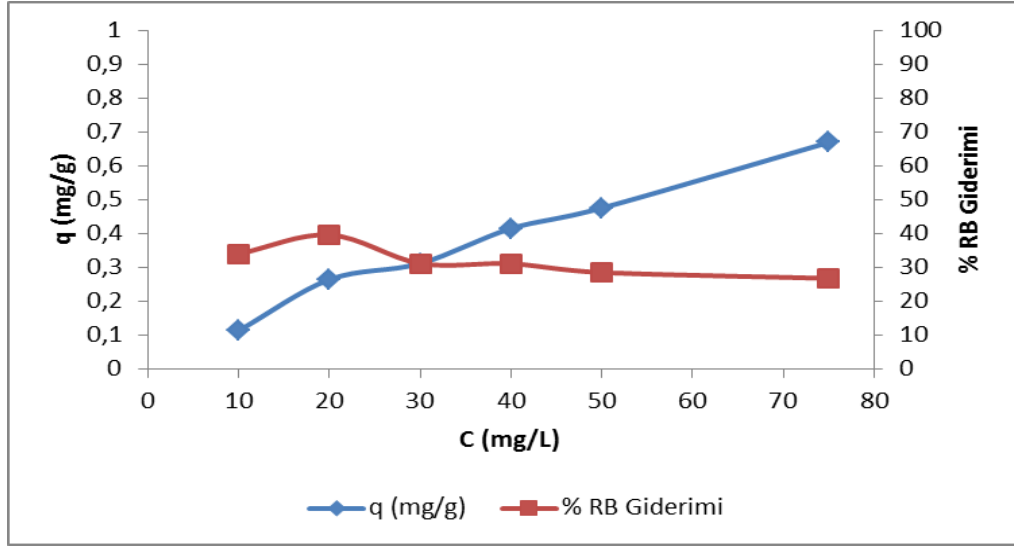
**Şekil 4.9:** AÇ ile RB adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri  $q$  (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi ( $C_0=20$  mg/l, pH=6.4,  $t=90$  dak.,  $m=1.5$  g).



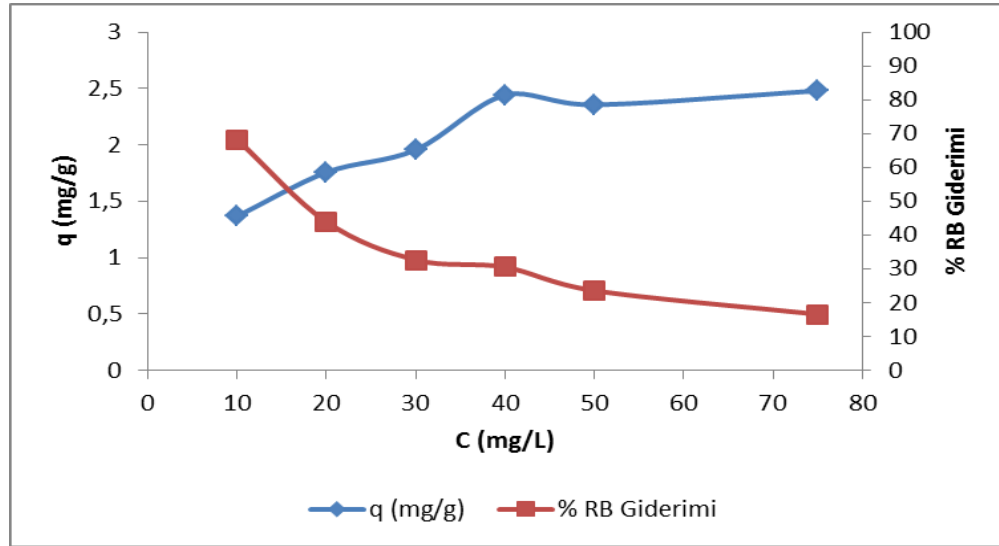
**Şekil 4.10:** M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri  $q$  (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi ( $C_0=20$  mg/l, pH=6.4,  $t=60$  dak.,  $m=0.25$  g).

#### 4.1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Denge adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında önemli bir role sahiptir. İzoterm adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar (Annadurai ve diğ., 2008). Adsorpsiyon izotermi genelde Langmuir ve Freundlich izotermi tarafından açıklanır. Langmuir adsorpsiyon izotermi adsorpsiyonun adsorban üzerindeki belirli homojen bölgelerde gerçekleştiğini varsayar ve tek tabakalı adsorpsiyonu açıklamada başarılıdır. Freundlich adsorpsiyon izotermi adsorpsiyonun heterojen yüzey bölgelerinde gerçekleştiğini varsayar ki bu bölgeler farklı enerji düzeylerine sahiptirler ve eşit derecede mevcut bulunmazlar. Freundlich izotermi daha yaygın olarak kullanılmaktadır fakat Langmuir izotermi aksine tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermez. D-R adsorpsiyon izotermi homojen ve heterojen yüzeylerin her ikisinde de adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için kullanılır (Chen ve diğ., 2011).



Şekil 4.11: AÇ ile RB adsorpsiyonunda konsantrasyona bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi  $q$  (mg/g) ve RB giderimi veriminin (%) değişimi (pH=6.4, m=1.5 g).



Şekil 4.12: M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda konsantrasyona bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi  $q$  (mg/g) ve RB giderim veriminin (%) değişimi (pH=6.4, m=0.25 g).

AÇ ile RB' nin adsorpsiyonu Freundlich, Langmuir ve D-R izotermi kullanılarak modellenmiştir. AÇ ile RB adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine ait grafikler Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15' te gösterilmiştir. Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine ait sabitler ve ilgili korelasyon katsayıları (R) ise Tablo 4.17' de gösterilmiştir. AÇ ile RB adsorpsiyonunun Freundlich ve D-R izotermine her ikisine de uyduğu ama Freundlich izotermine daha uygun olduğu gözlenmiştir (R= 0.97). Freundlich izotermi kullanılarak  $K_F$  ve  $n$  sabitleri sırasıyla 0.029

ve 1.27 bulunmuştur. Langmuir izotermi kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $q_m$  (mg/g) 1.54 olarak bulunmuştur. D-R izotermi kullanılarak adsorpsiyon serbest enerjisi (  $E$  ) 0.2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

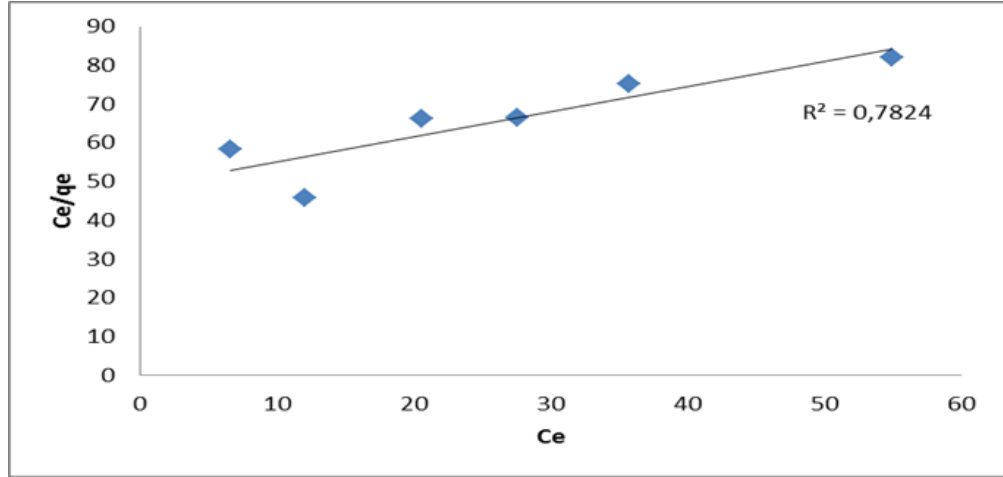
M-AÇ ile RB' nin adsorpsiyonu için de bahsedilen izotermier çalışılmıştır. İzotermiere ait grafikler Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18' de gösterilmiştir. Langmuir, Freundlich ve D-R izotermierine ait sabitler ve ilgili korelasyon katsayıları (R) ise Tablo 4.18' de gösterilmiştir. M-AÇ ile RB adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermierinin her ikisine de uyduğu fakat Langmuir izotermine daha uygun olduğu gözlenmiştir (R=0.99). Langmuir izotermi kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)  $q_m$  2.65 ve b sabiti 0.21 olarak hesaplanmıştır. Freundlich izotermi kullanılarak  $K_F$  ve n sabitleri sırasıyla 1.06, 4.62 olarak hesaplanmıştır. D-R izotermi kullanılarak adsorpsiyon serbest enerjisi (  $E$  ) 0.6 kJ/mol bulunmuştur. Langmuir izotermi için bulunan b sabitleri adsorbanın heterojenitesi ile ilgilidir. Freundlich eşitliğindeki n parametresi, adsorpsiyonun elverişliliği hakkında bilgi verir. Bu değer genel olarak 2–10 arasında iyi, 1-2 arasında orta derecede zor, 1' den daha küçük ise kötü tutma özelliklerini belirtir. Eğer n değeri 1'den az ise, kimyasal adsorpsiyon, tam tersi durumda ise fiziksel adsorpsiyon söz konusudur (Chen ve diğ., 2011). AÇ ve M-AÇ adsorpsiyonunda n değerleri sırasıyla 1.27, 4.62 bulunmuştur. Bu sonuçlardan yola çıkarak RB' nin her iki adsorbanla olan adsorpsiyon mekanizmasının istemli ve fiziksel bir süreç olduğu sonucuna varılabilir. D-R izotermi ile hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi (  $E$  ) adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir.  $E < 8$  kJ/mol adsorpsiyonun fiziksel,  $8 < E < 16$  kJ/mol adsorpsiyonun iyon değişim mekanizmasının takip ettiğini  $E > 16$  kJ/mol ise adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal bir süreç olduğunu ifade eder (Onyango ve diğ., 2004; Tahir ve Rauf, 2006). RB' nin AÇ ve M-AÇ üzerine adsorpsiyonunda E değerleri sırasıyla 0.2 ve 0.6 kJ/mol bulunmuştur. Bu değerlere bakılarak RB' nin her iki adsorban üzerine adsorpsiyonunun fiziksel bir süreç dayandığı söylenebilir.

**Tablo 4.17:** AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları.

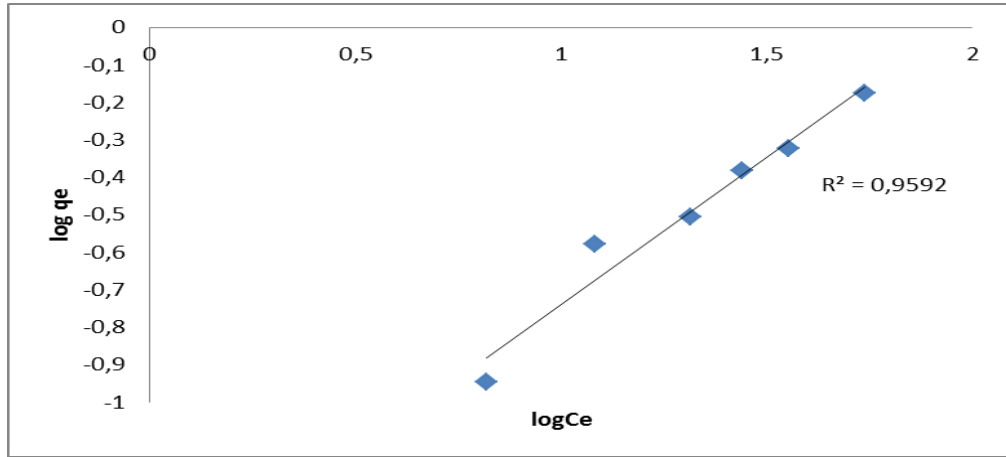
Langmuir			Freundlich			D-R		
$q_{\max}$ (mg/g)	b (L/mg)	R	$K_F$ (mg/g)	n	R	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$q_m$ (mg/g)	R
1.54	0.013	0.88	0.029	1.27	0.97	12.43	0.48	0.93

**Tablo 4.18:** M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları.

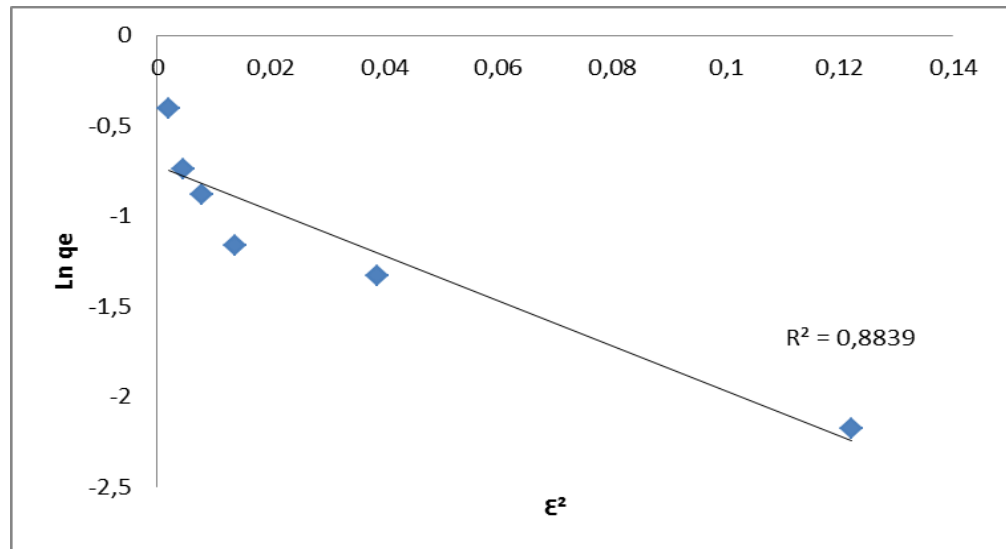
Langmuir			Freundlich			D-R		
$q_{\max}$ (mg/g)	b (L/mg)	R	$K_f$ (mg/g)	n	R	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$q_m$ (mg/g)	R
2.65	0.21	0.99	1.066	4.62	0.96	1.09	2.22	0.85



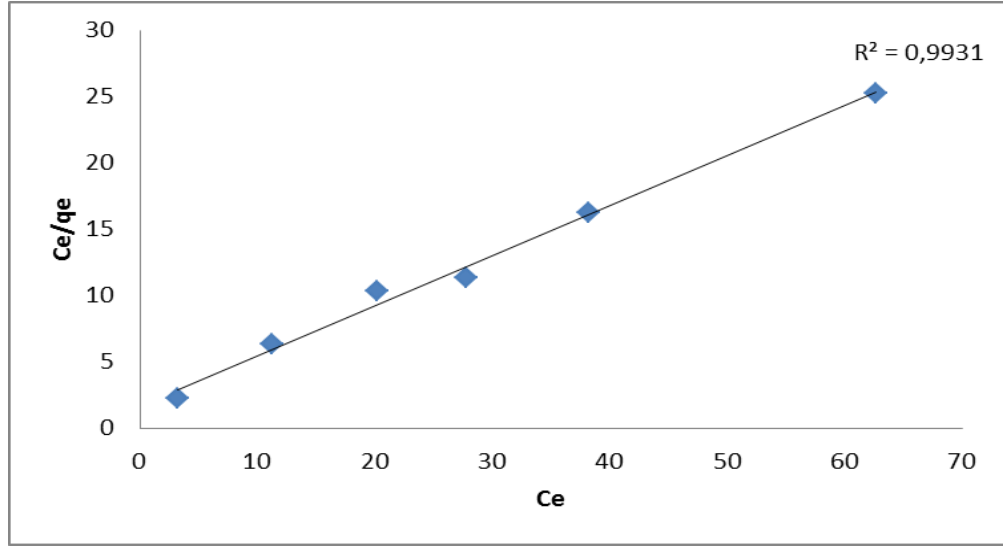
**Şekil 4.13:** AÇ ile RB adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



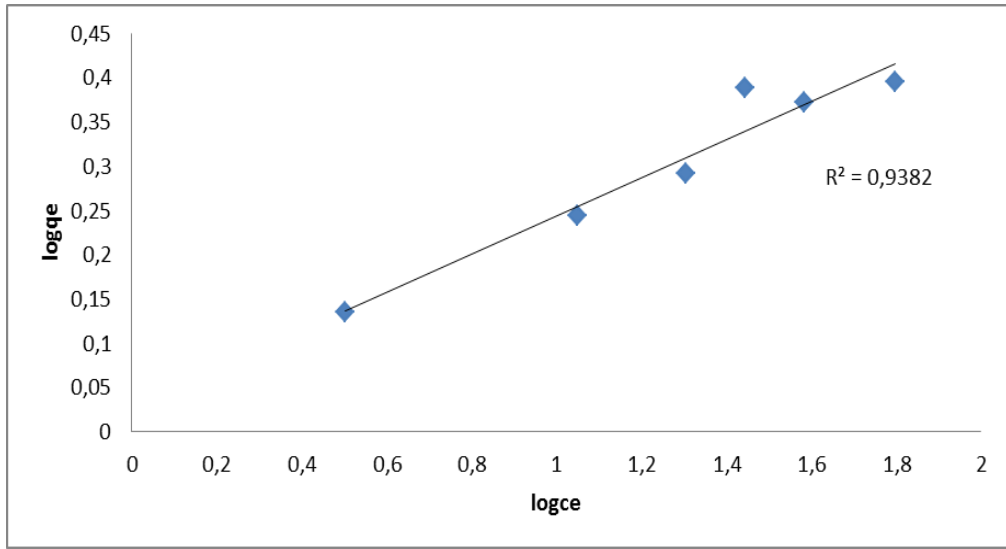
Şekil 4.14: AÇ ile RB adsorpsiyonu için Freundlich izoterminin.



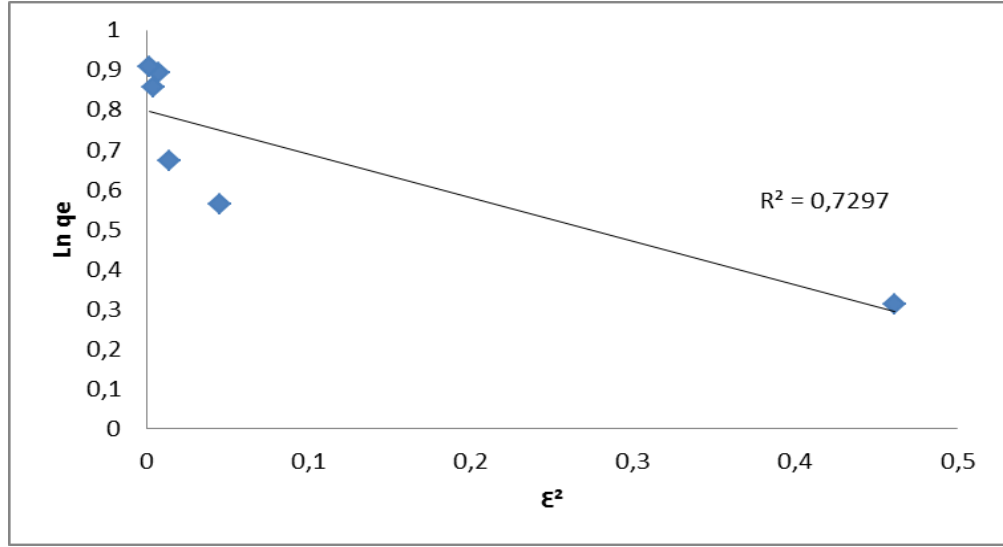
Şekil 4.15: AÇ ile RB adsorpsiyonu için D-R izoterminin.



Şekil 4.16: M-AÇ ile RB adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 4.17: M-AÇ ile RB adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.



Şekil 4.18: M-AÇ ile RB adsorpsiyonu için D-R izotermi.

#### 4.1.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik çalışmalar adsorpsiyon proses etkinliğini ve mekanizmasını değerlendirmek için önemlidir. Bu çalışmada yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri konsantrasyona bağlı olarak incelenmiştir. AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalara ait kinetik parametreler Tablo 4.19' da, M-AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalara ait kinetik parametreler Tablo 4.20' de verilmiştir.

AÇ üzerine RB adsorpsiyonunun kinetik verileri incelendiğinde tüm konsantrasyonlar için adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetiğe daha çok uyduğu belirlenmiştir. Yalancı ikinci derece kinetik uygulanarak  $q_e$  değerleri 5, 10, 20, 30 mg/L için sırasıyla 0.120, 0.166, 0.279, 0.247 mg/g olarak bulunmuştur.

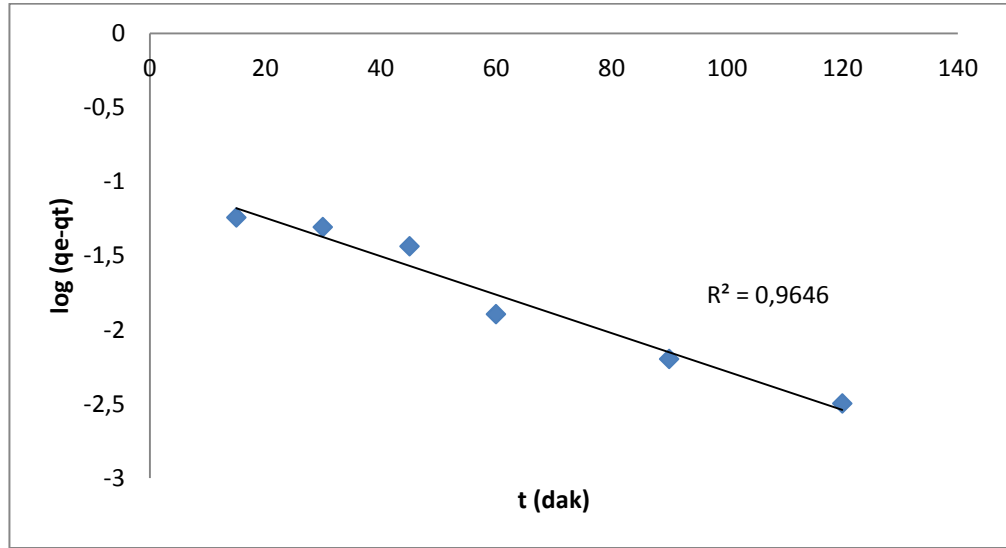
M-AÇ üzerine RB adsorpsiyonunun kinetik verileri incelendiğinde tüm konsantrasyonlar için adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiştir. Yalancı ikinci derece kinetik uygulanarak hesaplanan  $q_e$  değerleri 10, 20, 30, 50 mg/L için sırasıyla 1.733, 3.94, 4.64, 4.88 mg/g olarak bulunmuştur.

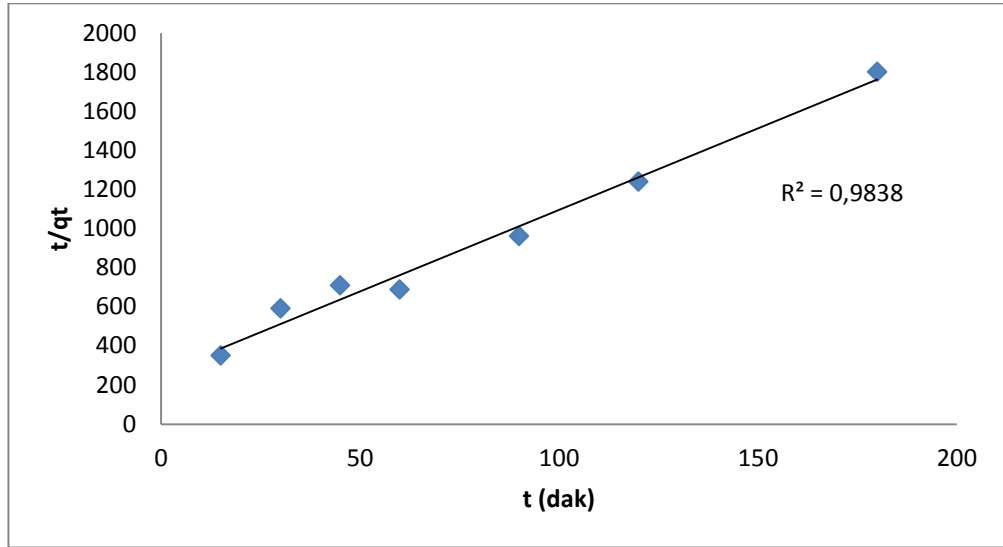
**Tablo 4.19:** AÇ üzerine RB adsorpsiyonuna ait kinetik veriler.

	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece		
	$q_e$	$k_1$	R	$q_e$	$k_2$	R
5 mg/l	0.103	0.029	0.982	0.120	0.246	0.991
10 mg/l	0.122	0.025	0.987	0.166	0.265	0.998
20 mg/l	0.193	0.023	0.992	0.279	0.131	0.997
30 mg/l	0.129	-0.009	0.527	0.247	0.759	0.999

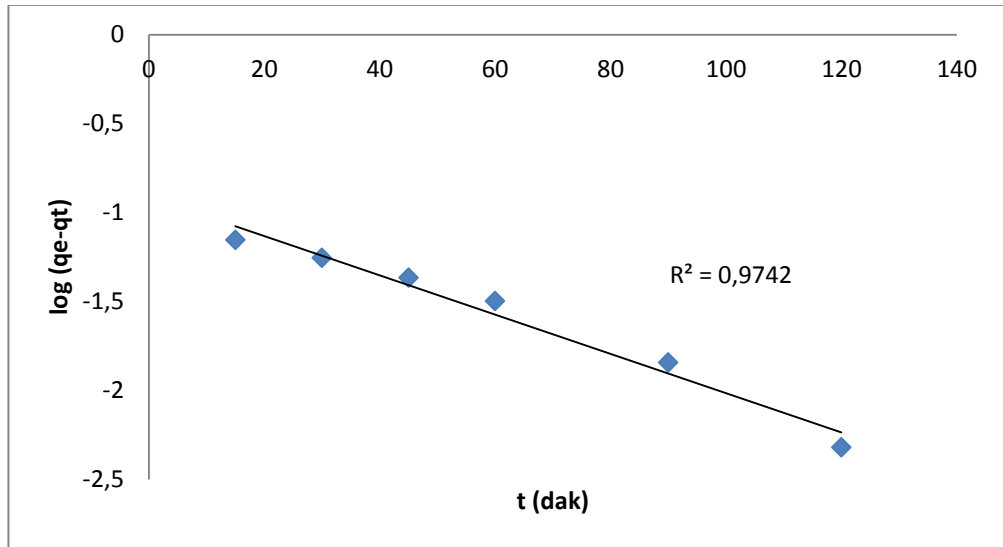
**Tablo 4.20:** M-AÇ üzerine RB adsorpsiyonuna ait kinetik veriler.

	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece		
	$q_e$	$k_1$	R	$q_e$	$k_2$	R
10 mg/l	0.153	0.024	0.788	1.733	0.564	0.999
20 mg/l	2.374	0.035	0.986	3.94	0.023	0.999
30 mg/l	3.547	0.010	0.975	4.64	0.014	0.993
50 mg/l	3.850	0.0085	0.96	4.88	0.017	0.999

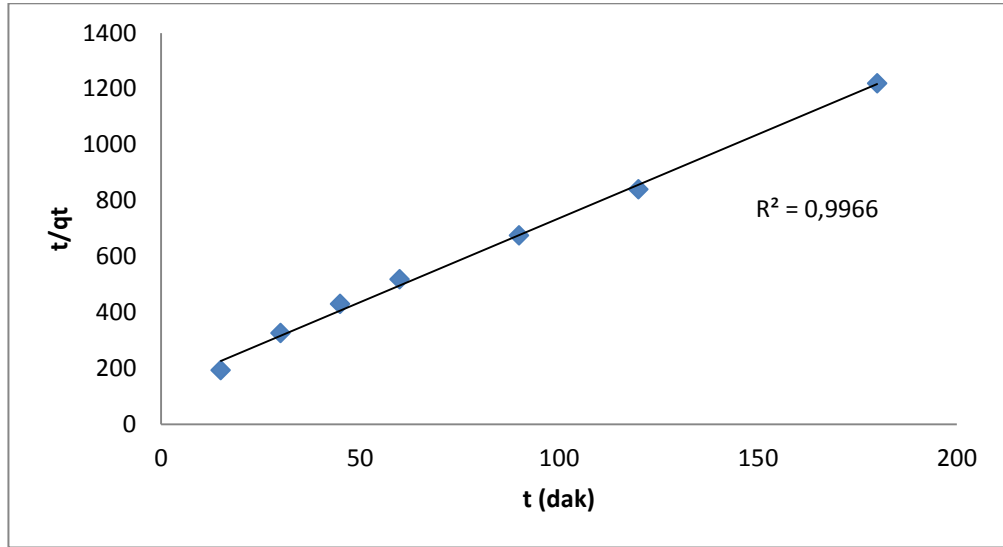
**Şekil 4.19:** AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (5 mg/l).



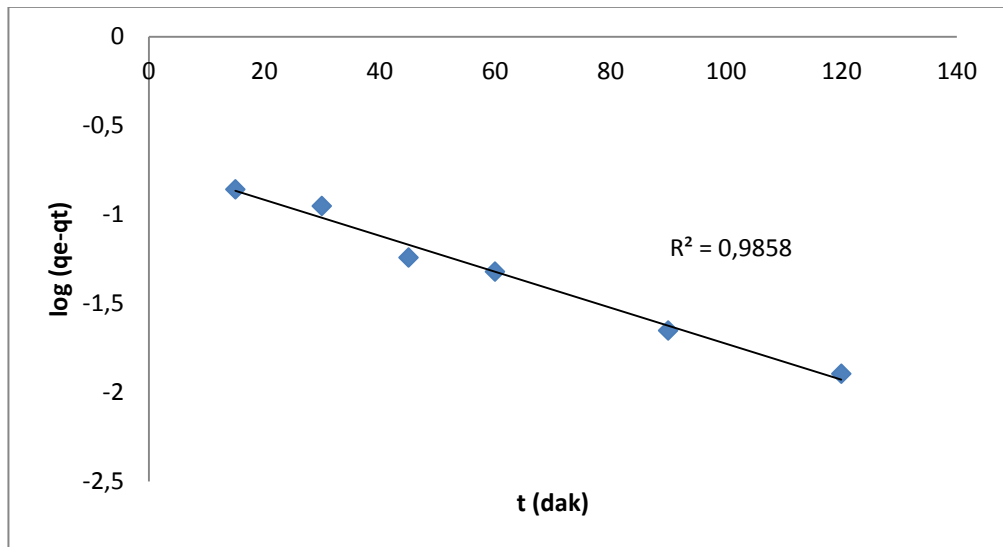
Şekil 4.20: AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (5 mg/l).



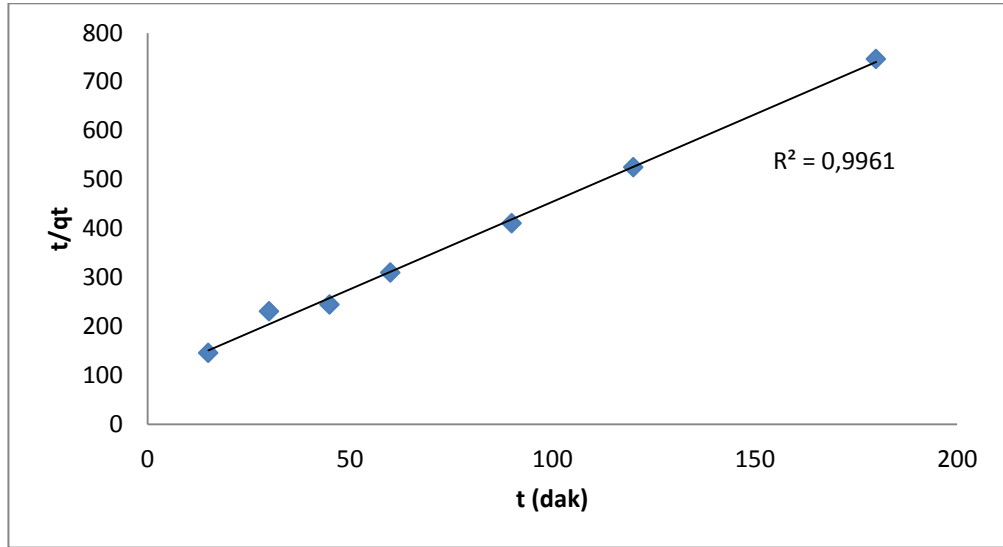
Şekil 4.21: AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (10 mg/l).



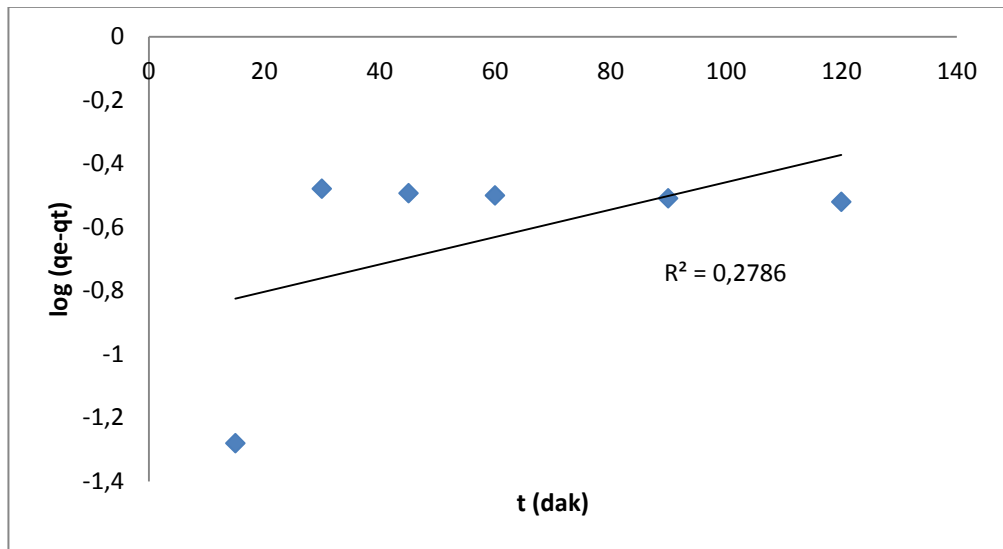
Şekil 4.22: AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (10 mg/l).



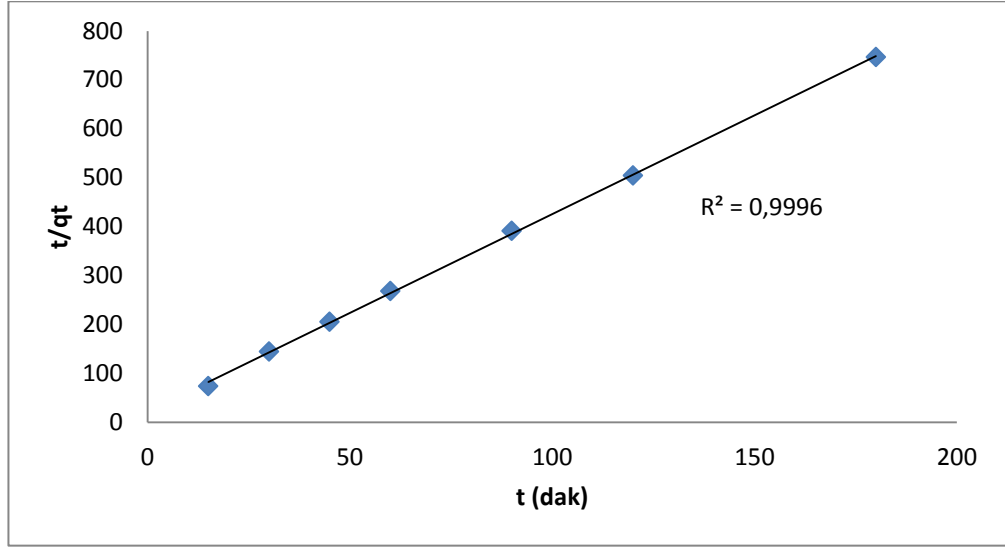
Şekil 4.23: AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (20 mg/l).



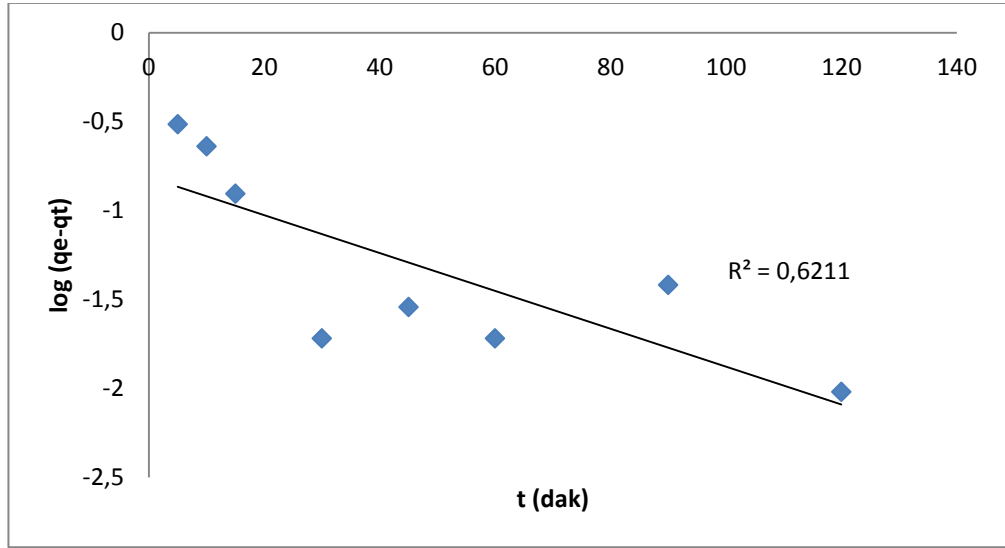
Şekil 4.24: AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (20 mg/l).



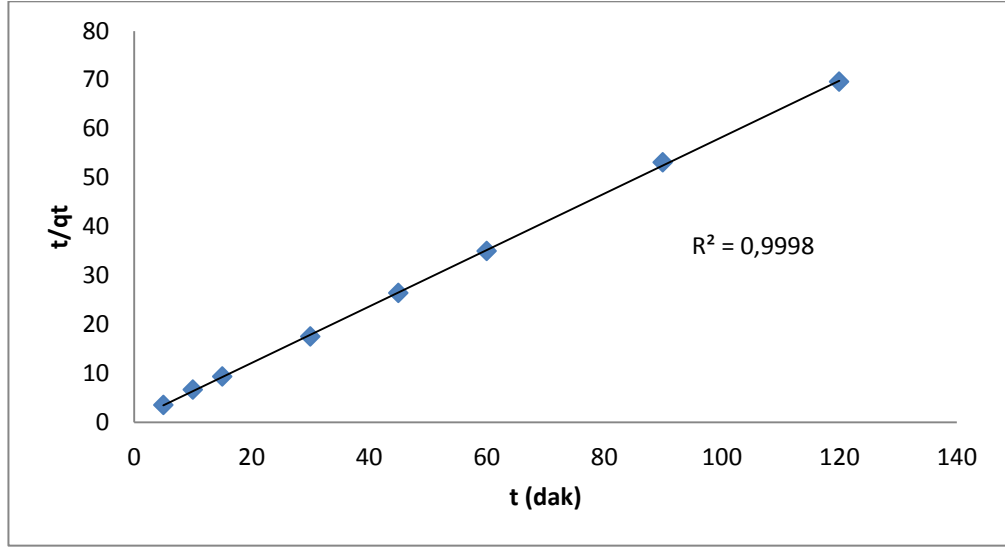
Şekil 4.25: AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (30 mg/l).



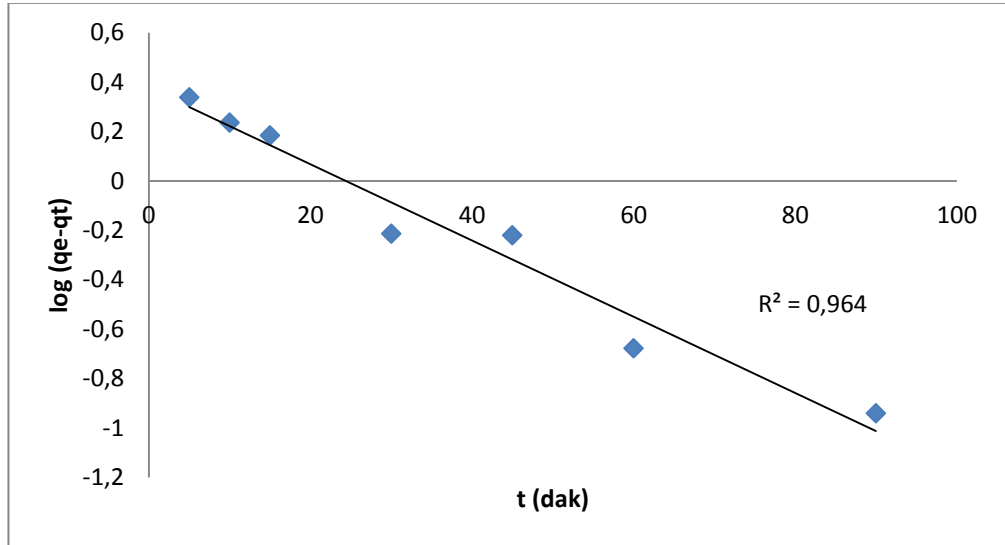
Şekil 4.26: AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (30 mg/l).



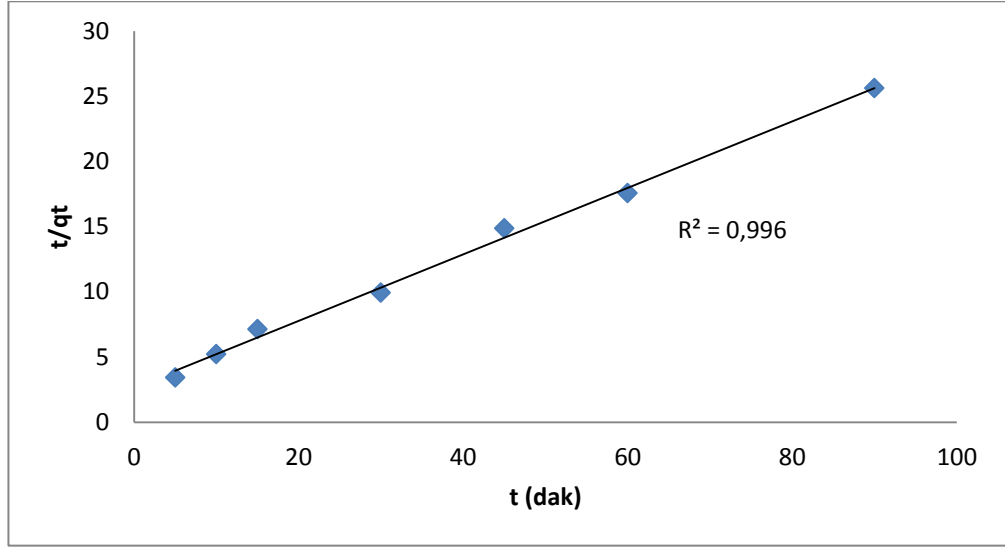
Şekil 4.27: M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (10 mg/l).



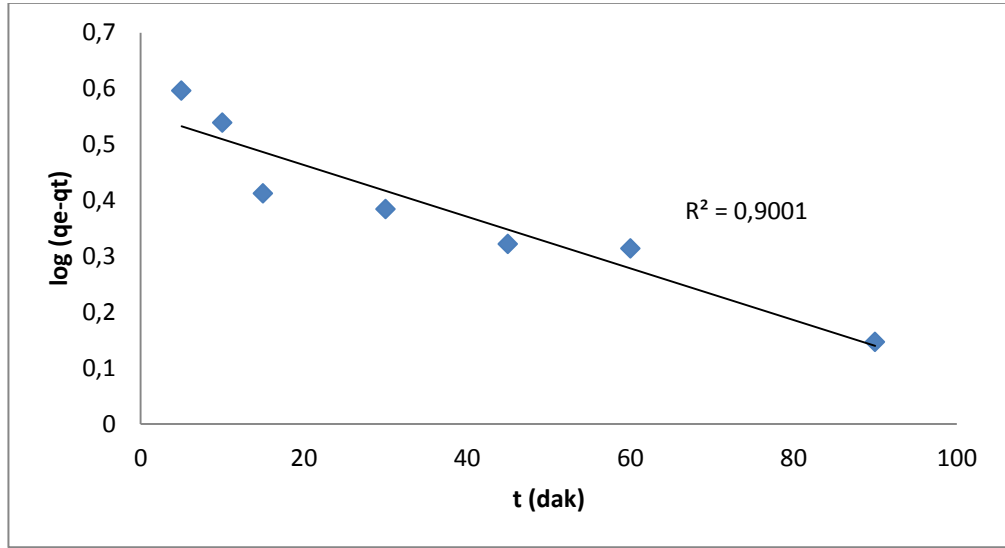
Şekil 4.28: M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (10 mg/l).



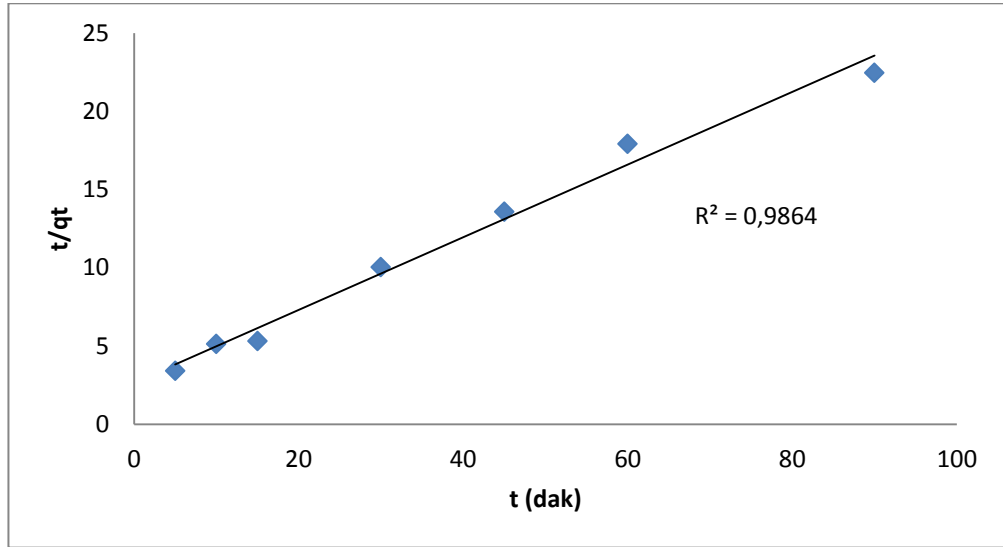
Şekil 4.29: M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (20 mg/l).



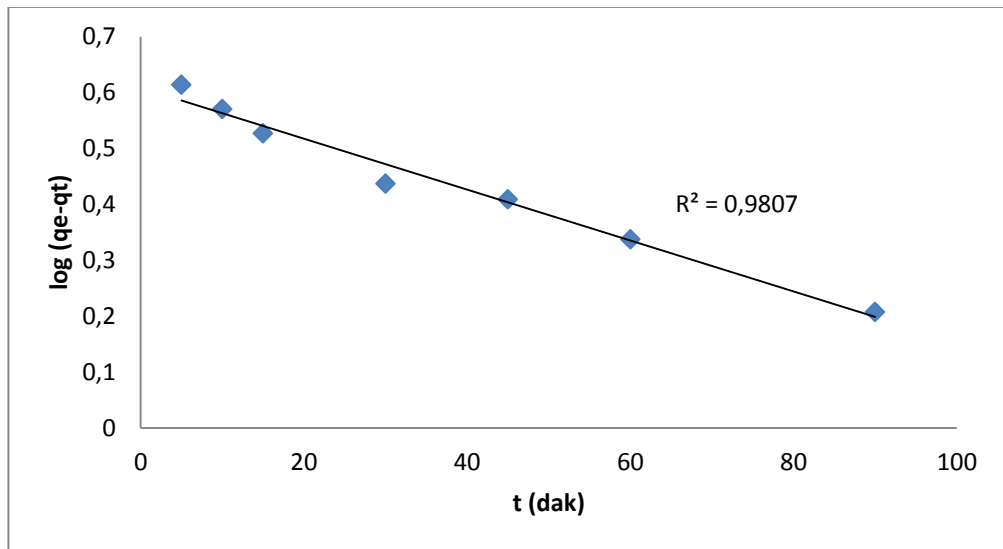
Şekil 4.30: M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (20 mg/l).



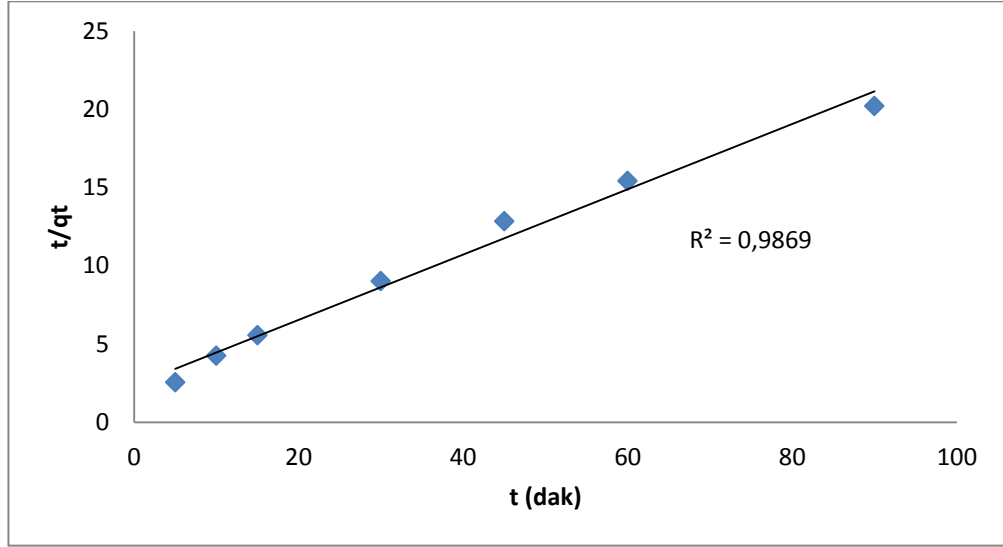
Şekil 4.31: M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (30 mg/l).



Şekil 4.32: M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (30 mg/l).



Şekil 4.33: M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetiği (50 mg/l).



Şekil 4.34: M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetiği (50 mg/l).

#### 4.1.8. Termodinamik Çalışmalar

Çevre mühendisliği uygulamalarında, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirlemek amacıyla serbest enerji ( $\Delta G$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri dikkate alınmalıdır (Chen ve diğ., 2011).

AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait çalışmalar kapsamında gerçekleştirilen termodinamik çalışma verilerinden hesaplanan Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri Tablo 4.21 ve Tablo 4.22’ de M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait veriler ise Tablo 4.23’ de verilmiştir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınç altında adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde ise adsorpsiyon serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) negatiftir,  $\Delta G$ ’ nin pozitif olduğu durumlarda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan bir enerjiye gerek vardır. Adsorpsiyon entalpisinin ( $\Delta H$ ) pozitif olması reaksiyonun endotermik olduğunu kanıtlar (Çelekli ve diğ., 2012). Entropinin ( $\Delta S$ ) pozitif değerleri katı/çözelti arayüzeyinde rastlantısallığın arttığını göstermektedir (Aksakal ve Uçun, 2010).

AÇ ile termodinamik çalışmalar pH 6.4 ( çözeltilinin orijinal pH’ sı) ve pH 2’ de olmak üzere ayrı ayrı çalışılmıştır. pH 6.4’ te çalışıldığında hesaplanan Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri pozitif çıkmıştır.  $\Delta G$ ’ nin pozitif çıkması pH 6.4’ te adsorpsiyonun spontane olamadığı dışardan bir enerjiye gereksinim duyduğunu göstermektedir.  $\Delta H$ ’ ın pozitif değeri endotermik bir reaksiyonu

göstermektedir. pH 2' de yapılan sıcaklık çalışmalarında ise  $\Delta G$  tüm sıcaklıklarda negatif çıkmıştır ve bu sonuç pH 2' de RB' nin AÇ üzerine adsorpsiyonunun spontane gerçekleştiğini göstermektedir. Entalpi ( $\Delta H$ ) değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunun ve entropi ( $\Delta S$ ) değerinin pozitif bulunması ise katı/çözelti arayüzeyinde rastlantısallığın arttığını göstermektedir.

M-AÇ kullanılarak yapılan sıcaklık çalışmalarında Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) çalışan tüm sıcaklıklarda negatif bulunmuştur. Bu sonuç RB' nin M-AÇ üzerine adsorpsiyonunun spontane olduğunu kanıtlar. Entalpi ( $\Delta H$ ) değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunun ve entropi ( $\Delta S$ ) değerinin pozitif bulunması ise katı/çözelti arayüzeyinde rastlantısallığın arttığını göstermektedir.

**Tablo 4.21:** AÇ ile RB adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler.(pH=6.4)

Sıcaklık (K)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol K)
293	1.99		
303	0.35	19.01	0.059
313	0.23		
323	0.11		

**Tablo 4.22:** AÇ ile RB adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler (pH=2).

Sıcaklık (K)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol K)
293	-2.84		
303	-3.46	114.08	0.411
313	-3.78		
323	-5.58		

**Tablo 4.23:** M-AÇ ile RB adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler (pH=6.4).

Sıcaklık (K)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol K)
293	-1.80		
303	-4.70	29.31	0.108
313	-5.08		
323	-5.18		

#### 4.1.9. Gerçek Atıksuyla Yapılan Çalışmalar

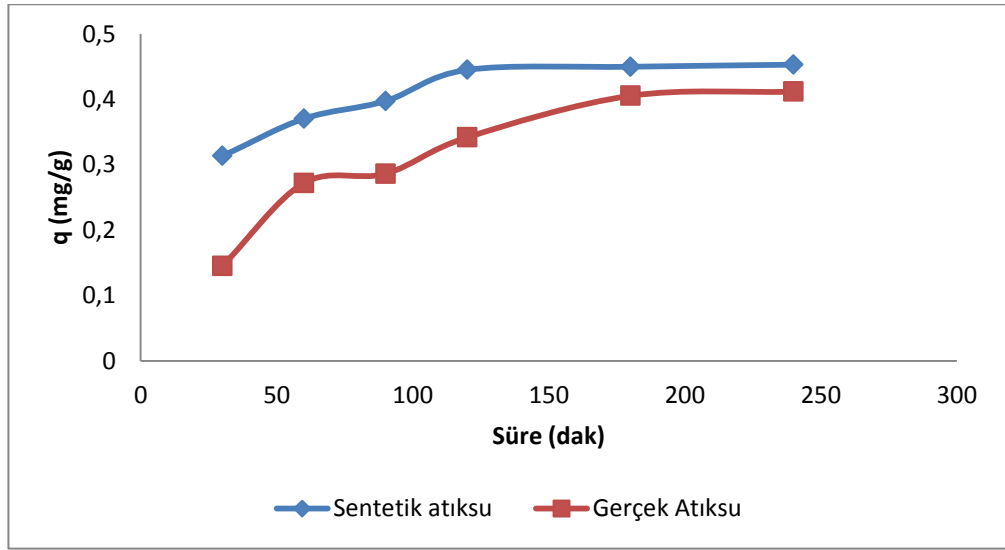
Aynı deneysel koşullar altında AÇ ve M-AÇ için sentetik ve gerçek atıksu ile boyarmadde giderim verimlerini karşılaştırmak amacıyla kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla bir tekstil firmasından alınan atıksudaki Remazol Blue RR boyarmaddesinin konsantrasyonu belirlenmiş ve atıksu seyreltilerek RB konsantrasyonu 25 mg/L' ye ayarlanmıştır. Ayrıca 25 mg/L olacak şekilde sentetik atıksu da hazırlanmıştır. AÇ ile yapılan çalışmalara ait veriler Tablo 4.24' te M-AÇ ile yapılan çalışmalara ait veriler Tablo 4.25' te verilmiştir. AÇ' ye ait q (mg/g) değişimi Şekil 4.35 ve % RB giderim verimi değişimi Şekil 4.36' da verilmiştir. M-AÇ' ye ait q (mg/g) değişimi Şekil 4.37 ve % RB giderim verimi değişimi Şekil 4.38' de verilmiştir. Verilerden de anlaşılacağı gibi her iki adsorban için de gerçek atıksuyla yapılan deneylerde elde edilen veriler sentetik atıksuya göre daha küçük çıkmıştır.

**Tablo 4.24:** AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak giderim veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması.

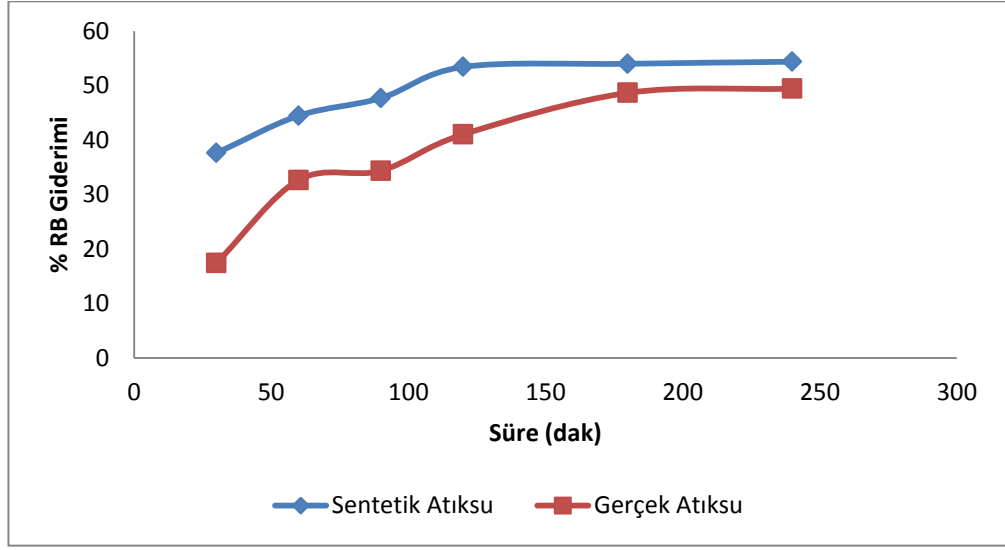
Alum Çamuru ile yapılan çalışmalar				
	Sentetik Atıksu		Gerçek Atıksu	
Süre (dak)	q (mg/g)	% RB Giderimi	q (mg/g)	% RB Giderimi
30	0.313	37.6	0.145	17.4
60	0.370	44.45	0.272	32.64
90	0.397	47.69	0.286	34.36
120	0.445	53.4	0.341	41.02
180	0.449	53.98	0.405	48.64
240	0.453	54.36	0.411	49.4

**Tablo 4.25:** M-AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak giderim veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması.

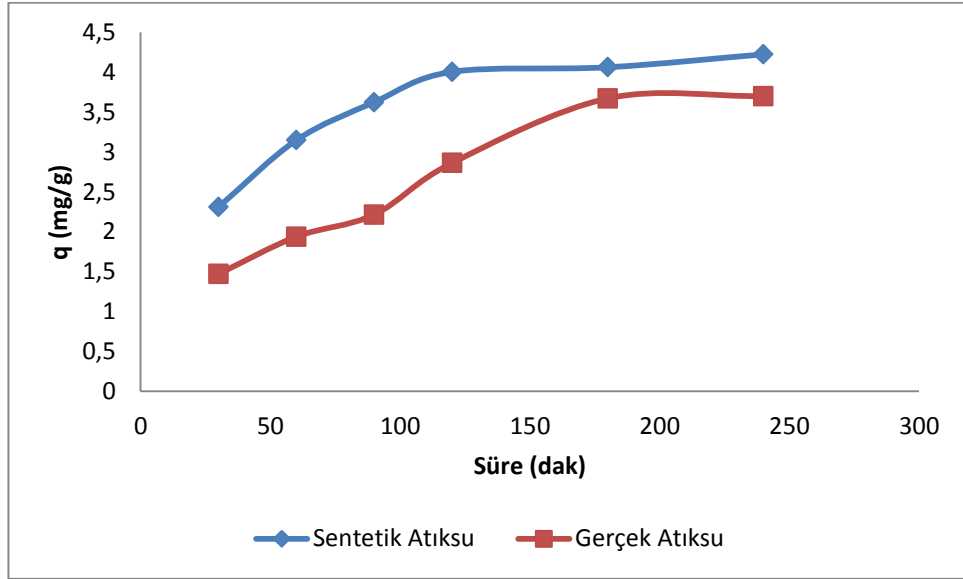
Modifiye edilmiş alum çamuru ile yapılan çalışmalar				
Süre (dak)	Sentetik Atıksu		Gerçek Atıksu	
	q (mg/g)	% RB Giderimi	q (mg/g)	% RB Giderimi
30	2.308	46.17	1.47	29.4
60	3.146	62.93	1.937	38.74
90	3.622	72.45	2.213	44.26
120	4.003	80.07	2.860	57.21
180	4.06	81.21	3.670	73.40
240	4.222	84.45	3.699	73.98



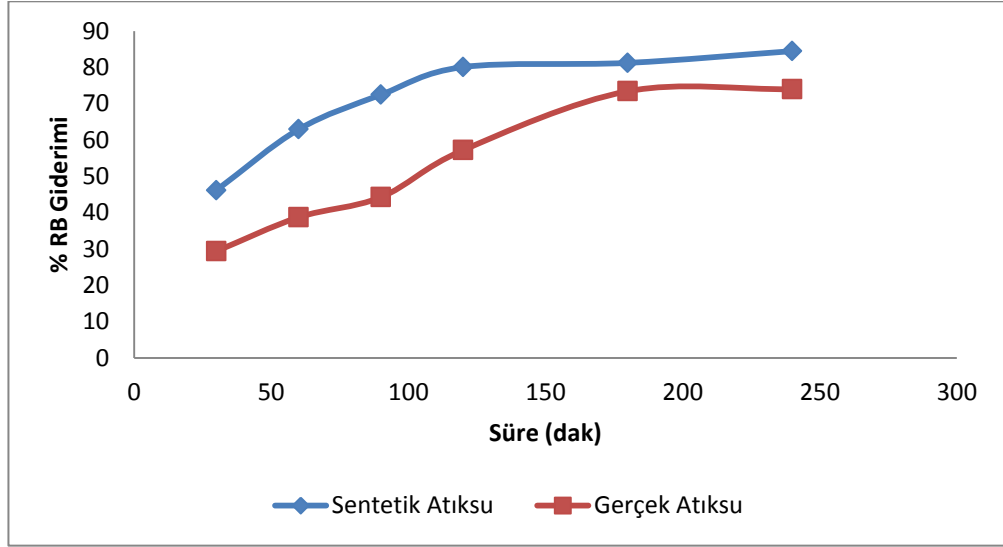
**Şekil 4.35:** AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.



Şekil 4.36: AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak % RB giderim değişimi.



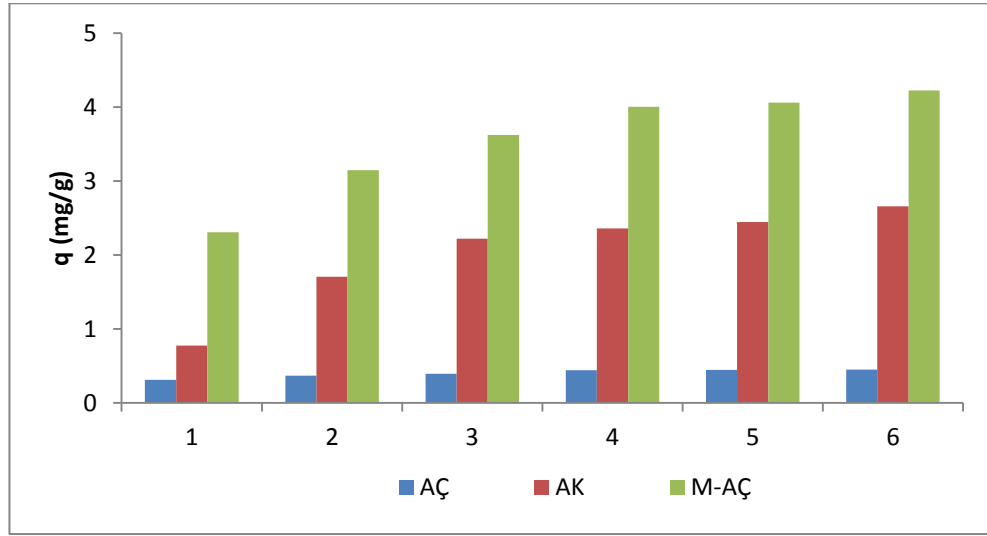
Şekil 4.37: M-AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.



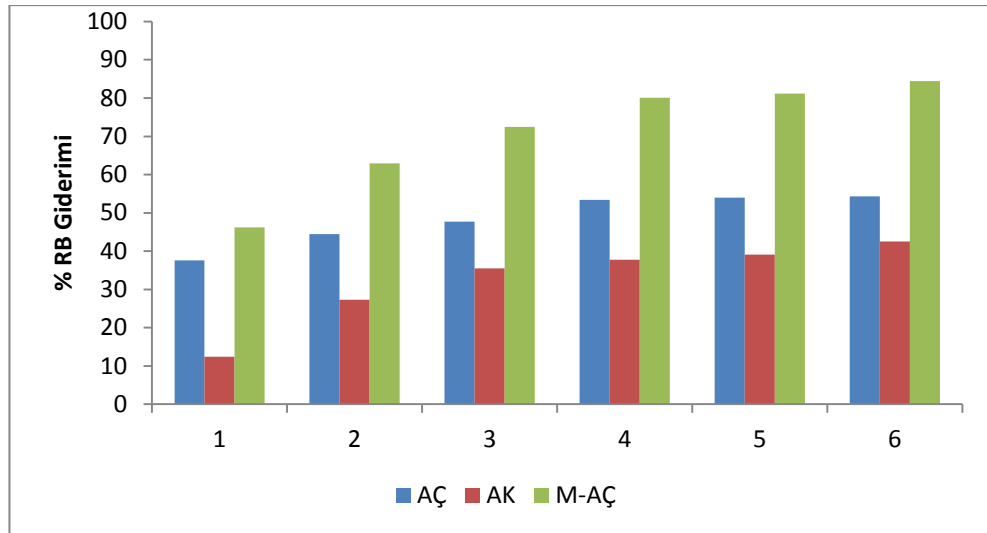
**Şekil 4.38:** M-AÇ ile sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak % RB giderimi değişimi.

#### 4.1.10. Alum Çamuru, Modifiye Alum Çamuru ve Aktif Karbon ile RB Gideriminin Karşılaştırılması

Sentetik ve gerçek atıksudaki Remazol Blue RR boyarmaddesinin alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon kullanılarak aynı şartlar altında giderimleri incelenmiş, kinetik parametreleri hesaplanmış ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.39' da AÇ, M-AÇ, AK için sentetik atıksuda yapılan deneyler sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve % RB giderim verimleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.40' ta AÇ, M-AÇ, AK için gerçek atıksuda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve % RB giderim verimleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. En yüksek giderim verimleri modifiye alum çamurunda elde edilmiştir. Aynı zamanda yapılan kinetik çalışmaları sonucu yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik grafikleri çizilmiş ve kinetik parametreler sentetik atıksu için Tablo 4.26' da gerçek atıksu için Tablo 4.27' de verilmiştir. Sentetik atıksu ve gerçek atıksu ile yapılan deneylerde AÇ ve M-AÇ için kinetik hesaplamalar yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğunu fakat yalancı ikinci derece kinetiğe daha çok uyduğunu göstermiştir. Aktif karbon kullanılarak yapılan deneyde ise sentetik ve gerçek atıksu için kinetiğin yalancı birinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiştir.

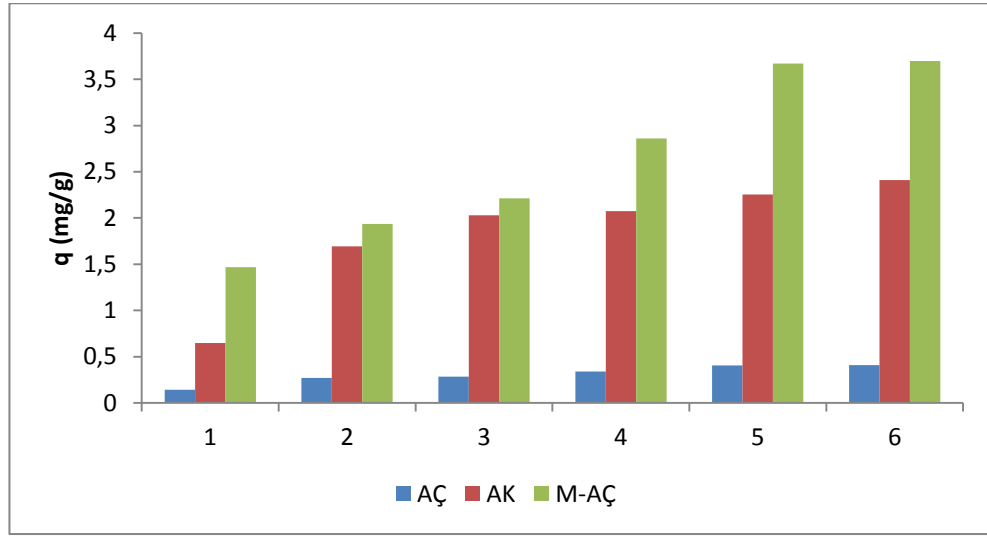


(a)

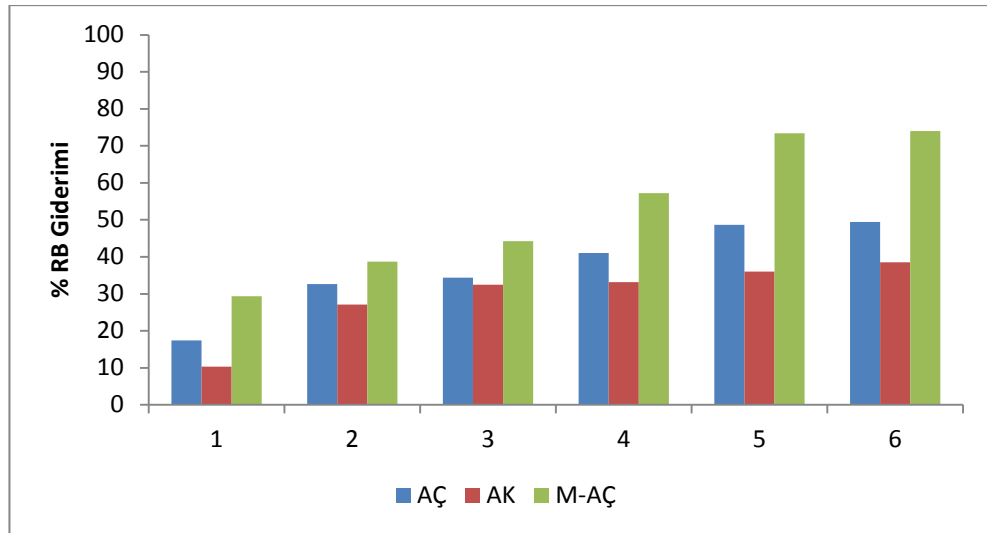


(b)

**Şekil 4.39:** Sentetik atıksudan RB gideriminde alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için karşılaştırması a) adsorpsiyon kapasitesi b) % RB giderim verimi.



(a)



(b)

**Şekil 4.40:** Gerçek atıksudan RB gideriminde alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için karşılaştırması a) adsorpsiyon kapasitesi b) % RB giderim verimi.

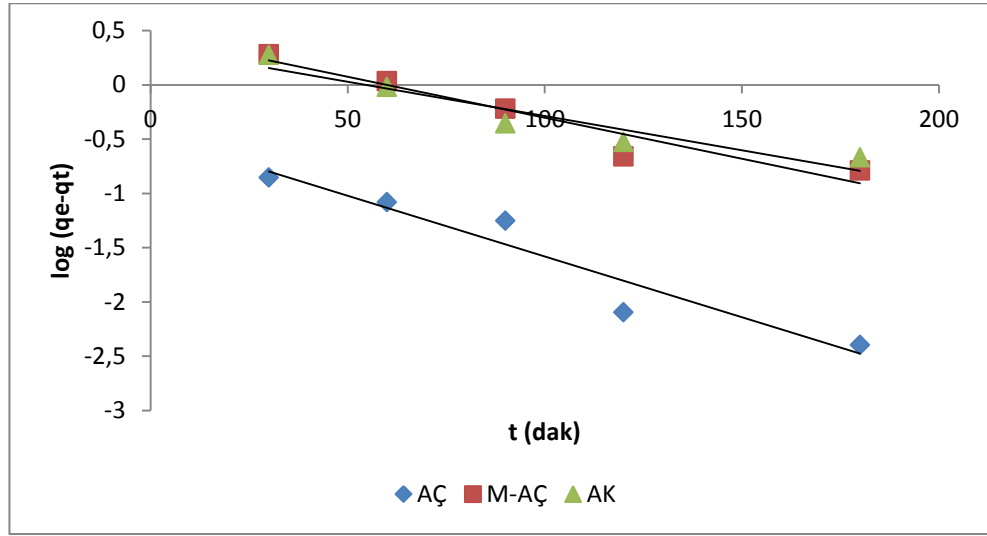
**Tablo 4.26:** Sentetik atıksu için alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için kinetik veriler.

	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece		
	$q_e$	$k_1$	$R$	$q_e$	$k_2$	$R$
AÇ	0.344	0.025	0.959	0.500	0.102	0.998
M-AÇ	2.843	0.017	0.962	4.842	0.006	0.997
AK	2.218	0.014	0.948	3.976	0.003	0.930

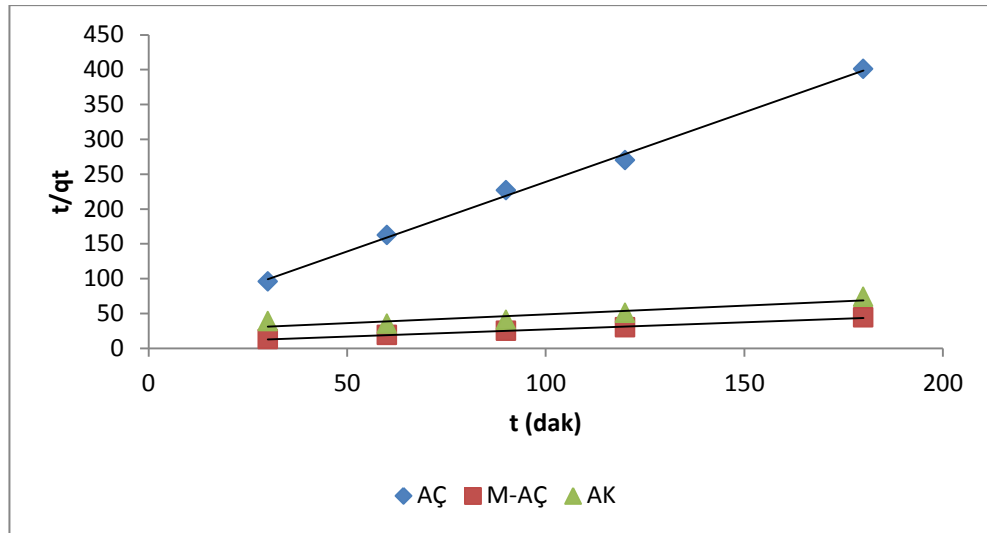
**Tablo 4.27:** Gerçek atıksu için alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için kinetik veriler.

	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece		
	$q_e$	$k_1$	$R$	$q_e$	$k_2$	$R$
AÇ	0.73	0.024	0.952	0.597	0.019	0.985
M-AÇ	1.265	0.028	0.909	5.50	0.002	0.943
AK	0.984	0.015	0.963	3.812	0.0025	0.884

Sentetik ve gerçek atıksu için alum çamuru (AÇ), modifiye alum çamuru(M-AÇ) ve aktif karbon (AK) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik grafikleri Şekil 4.41 ve Şekil 4.42' de verilmiştir.

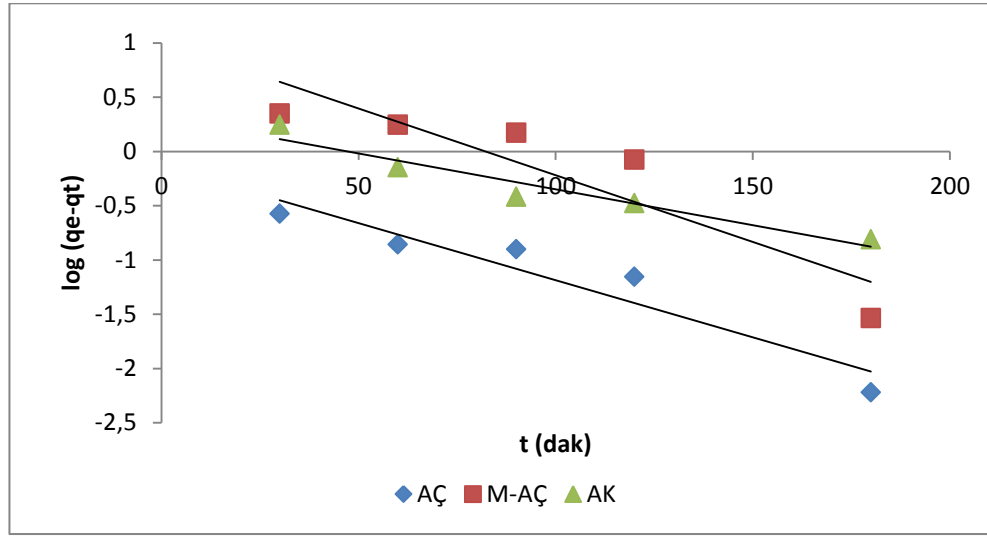


(a)

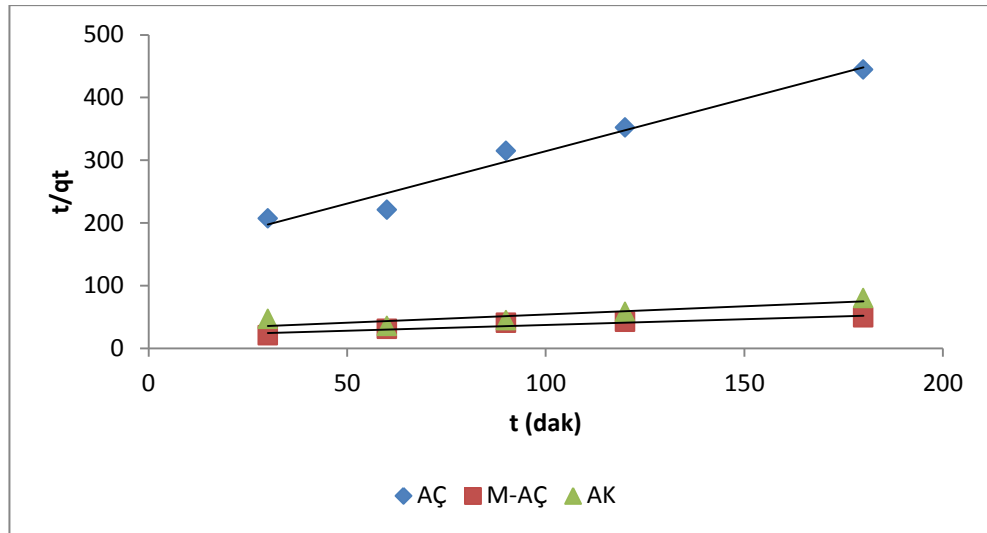


(b)

**Şekil 4.41:** Sentetik atıksudan RB gideriminde alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için kinetik grafikleri a) yalancı birinci derece b) yalancı ikinci derece kinetiği.



(a)



(b)

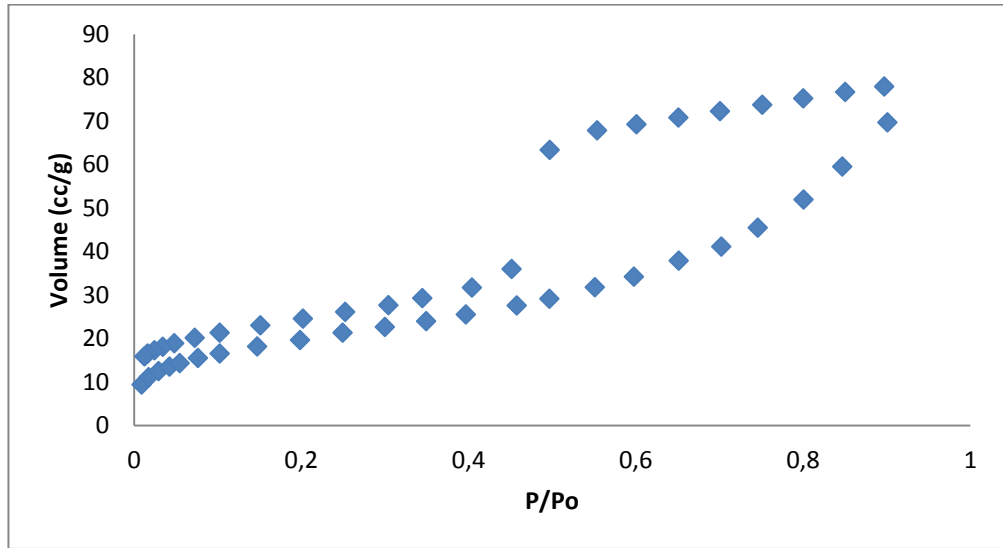
**Şekil 4.42:** Gerçek atıksudan RB gideriminde alum çamuru, modifiye alum çamuru ve aktif karbon için kinetik grafikleri a) yalancı birinci derece b) yalancı ikinci derece kinetiği.

#### 4.2.B.E.T. YÜZEY ALANI ÖLÇÜMÜ

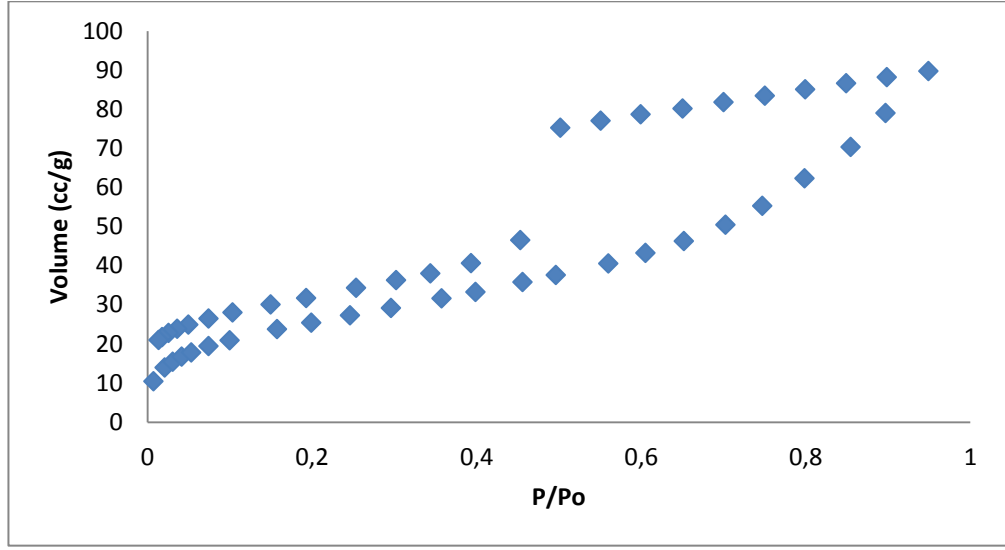
RB gideriminde adsorban olarak kullanılan AÇ ve M-AÇ' nin yüzey alanları sırasıyla 71.43 ve 93.00 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.

N<sub>2</sub> gazının adsorbanlar üzerine adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi çizilmiştir. AÇ üzerine N<sub>2</sub> gazının adsorpsiyon/desorpsiyon grafiği Şekil 4.43' de, M-AÇ üzerine N<sub>2</sub> gazının adsorpsiyon/desorpsiyon grafiği Şekil 4.44' te verilmiştir.

Grafiklerden anlaşılacağı gibi her iki adsorbanın izoterm grafikleri birbirine benzerlik göstermektedir. Adsorpsiyon verileri Tip 4 adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Her iki adsorban için birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu sonucuna varılabilir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesi, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalması ile açıklanabilir. AÇ için azot izoterm histerisi P/P<sub>o</sub>' in 0.49–0.90 değerleri arasında, M-AÇ için P/P<sub>o</sub>' in 0.40–0.95 değerleri arasında gözlenmektedir. Bu durum her iki adsorbanın parçacıklar arası boşluklarında mezopor formların varlığına işaret eder (Inagakı ve diğ., 1996).



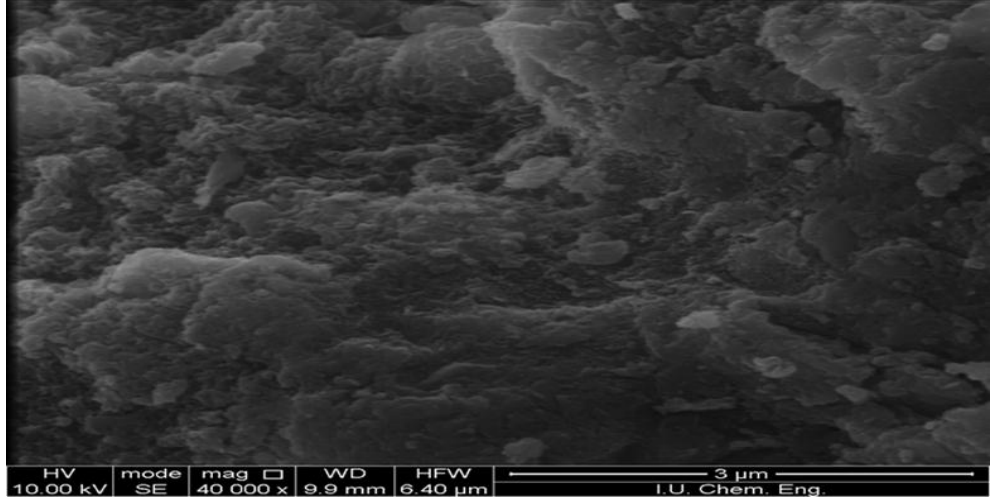
Şekil 4.43: AÇ üzerine N<sub>2</sub> gazının adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.



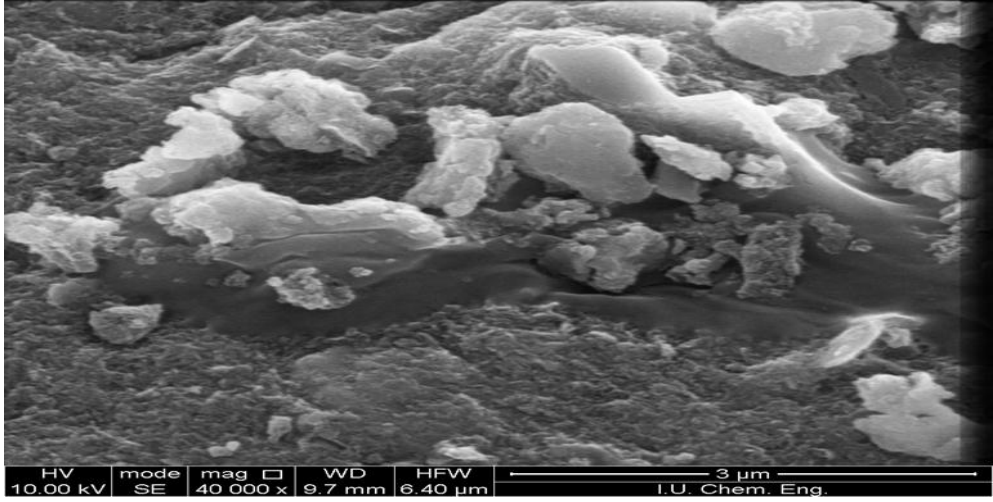
Şekil 4.44: M-AÇ üzerine N<sub>2</sub> gazının adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.

### 4.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU(SEM) VE EDS ANALİZLERİ

Morfolojik yapının aydınlatılması için boyarmadde gideriminde adsorban olarak kullanılan AÇ ve M-AÇ' nin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile fotoğrafları çekilmiştir. Bu amaç için adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra her iki adsorbanın SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. AÇ' ye ait SEM fotoğrafları Şekil 4.45' te, EDS spektrumları ise Şekil 4.46' da, M-AÇ' ye ait SEM fotoğrafları Şekil 4.47' de, EDS spektrumları ise Şekil 4.48' de verilmiştir.

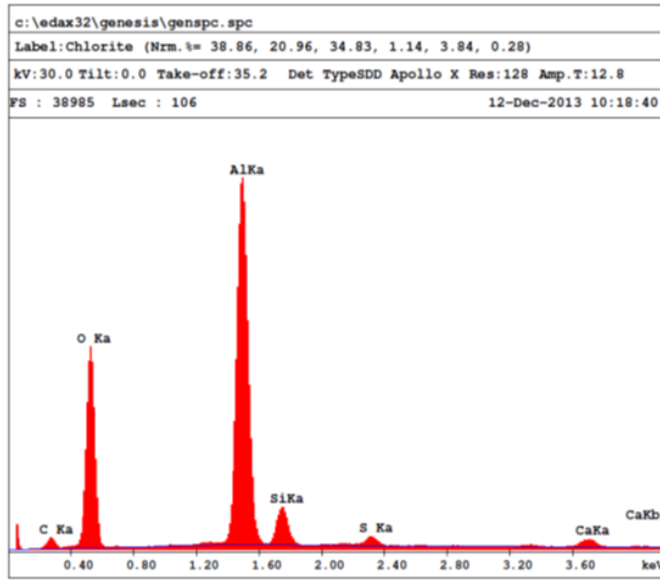


(a)

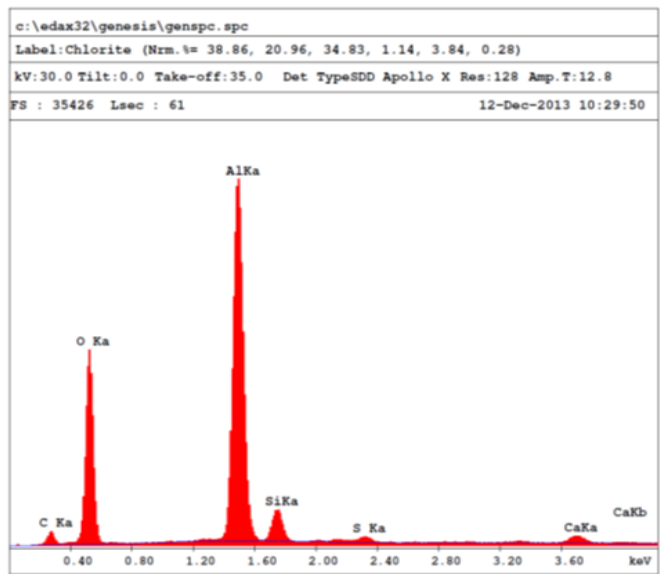


(b)

**Şekil 4.45:** AÇ' ye ait SEM görüntüleri a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.

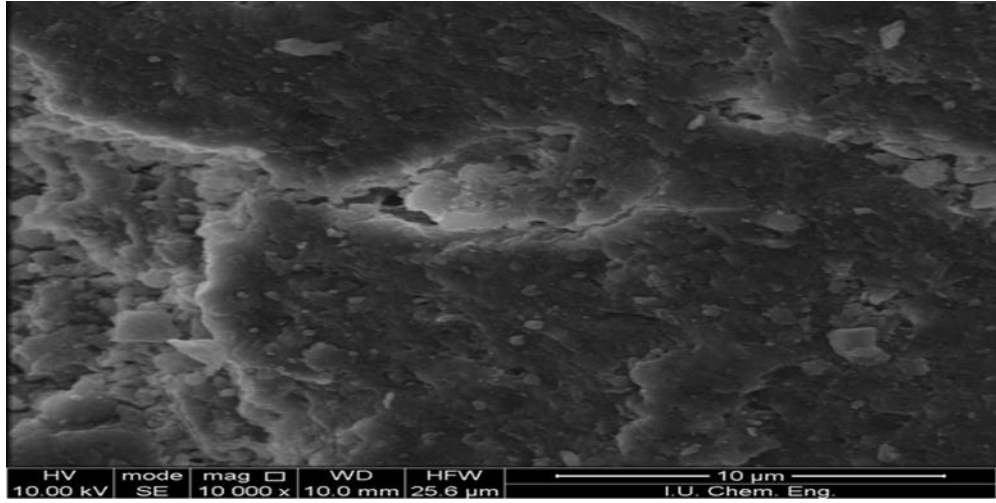


(a)

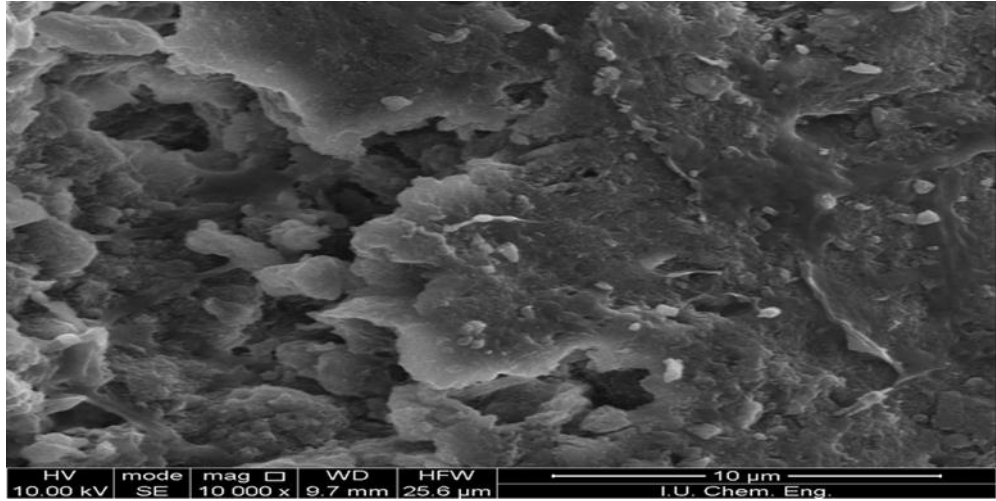


(b)

Şekil 4.46: AÇ' ye ait EDS grafiği ve elementel analizi a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.

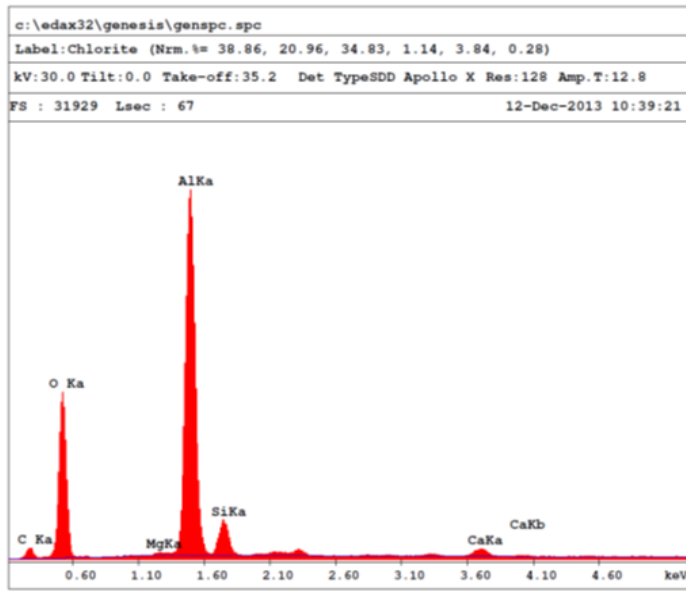


(a)

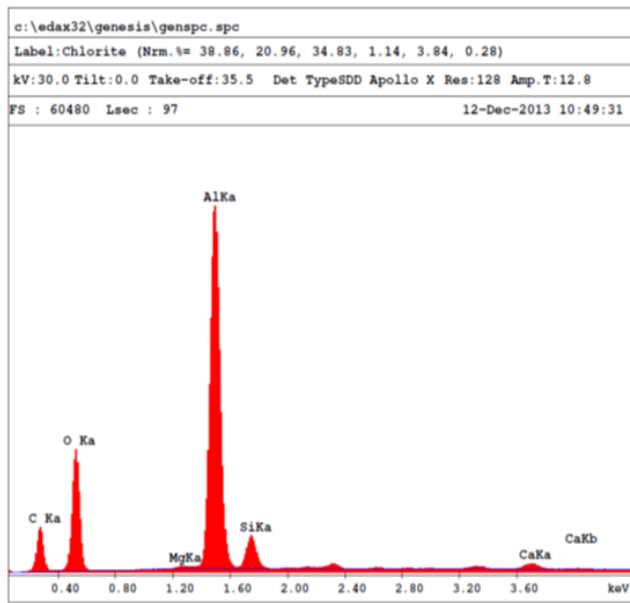


(b)

Şekil 4.47: M-AÇ' ye ait SEM görüntüleri a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.



(a)



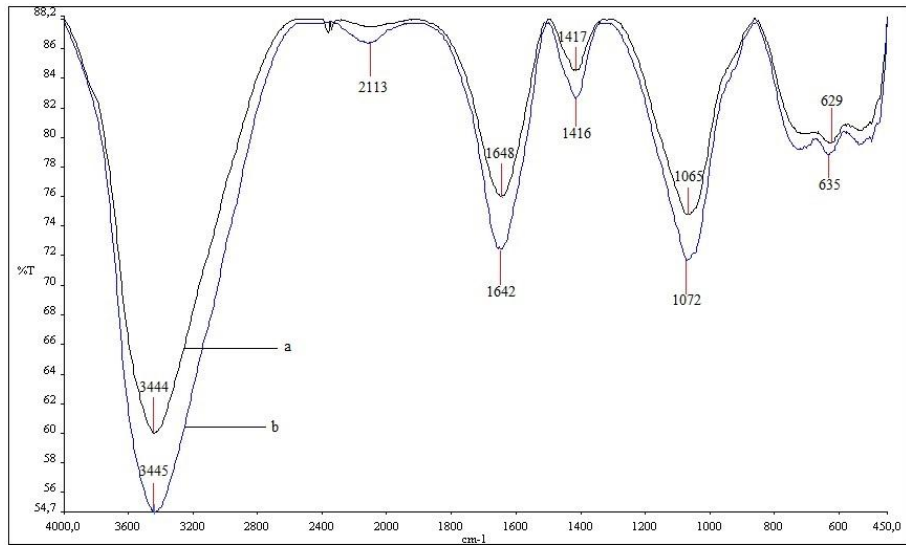
(b)

Şekil 4.48: M-AÇ' ye ait EDS grafiği ve elementel analizi a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.

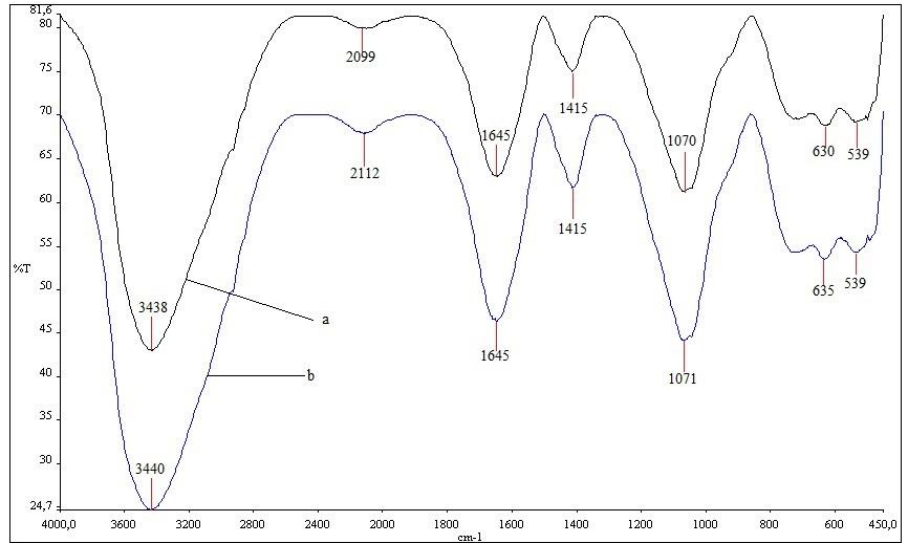
#### 4.4. FT-IR ANALİZİ

RB gideriminde kullanılan adsorbanların adsorpsiyondan önce ve sonra olmak üzere FT-IR analizi yapılmıştır. AÇ' ye ait adsorpsiyondan önce ve sonraki spektrumları Şekil 4.45' te M-AÇ' ye ait adsorpsiyondan önce ve sonraki spektrumları Şekil 4.46' da verilmiştir.

FT-IR analizi ile yapılan çalışmalara göre  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  arasında  $\text{HO-OH}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O-OH}_2$  gruplarına ait titreşimler,  $450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibi metal oksitlerin karakteristik titreşimleri,  $1640\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler  $\text{C=C}$  aromatik halka gruplarına ait titreşimler (Zhang ve diğ., 2011),  $1065\text{--}1071\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler sülfonata ait  $\text{S=O}$  titreşimleri,  $1415\text{--}1417\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler  $-\text{CH}_2$  grubuna ait titreşimleri,  $2100\text{--}2115\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler  $\text{C}\equiv\text{C}$  grubuna ait titreşimler olabilir (Golder ve diğ., 2006).



Şekil 4.49: AÇ' ye ait FT-IR grafiği a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.



Şekil 4.50: M-AÇ' ye ait FT-IR grafiği a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında İstanbul Büyükşehir Belediyesi, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) tarafından işletilen Kağıthane İçme suyu Arıtma Tesislerinin çamur susuzlaştırma ünitesinden alum çamuru ve yüzey aktif madde ile modifiye edilen alum çamuru adsorban olarak kullanılarak Remazol Blue RR (RB) boyarmaddesinin atıksudan giderimi amaçlanmıştır. Her iki adsorban ile RB giderimine adsorban miktarının, konsantrasyonun, temas süresinin, pH' ın, sıcaklığın ve tuzluluğun etkileri incelenmiştir. İzoterm verilerinin Freundlich, Langmiur ve D-R izotermi ile uygunluğu incelenmiş, kinetik veriler yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modellere uygulanmış, termodinamik verilerden yararlanılarak Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca adsorbanların aynı deneysel koşullar altında sentetik atıksu ve gerçek atıksu ile de kinetik çalışmaları yapılmış giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

RB giderimine adsorban miktarının etkisi 5-100 g/L arasında değişen miktarlarda incelenmiştir. AÇ ile yapılan çalışmada optimum adsorban miktarı 30 g/L olarak belirlenmiştir. Sentetik atıksudan RB giderim verimi % 50.4 adsorpsiyon kapasitesi 0.33 mg/g olarak bulunmuştur. M-AÇ ile yapılan çalışmada optimum adsorban miktarı 5 g/L olarak belirlenmiştir. Bu dozaj miktarı için sentetik atıksudan RB giderim verimi % 85.45, adsorpsiyon kapasitesi 3.44 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorban dozajı belirli bir başlangıç konsantrasyonunda adsorbanın kapasitesini belirleyen bir faktör olması nedeniyle önemli bir parametredir (Jesus ve diğ., 2011). Adsorban dozajının etkisini belirlemek amacıyla yapılan bu çalışmalarda her iki adsorban için de adsorban miktarının artması ile RB' nin % giderim veriminin arttığı, adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. Adsorban dozajının artması ile boya gideriminin artması, yüzey alanı ve adsorpsiyon bölgelerinin artması sonucuna bağlanabilir (Netpradit ve diğ., 2003; Çelekli ve diğ., 2012). Partikül boyut oranı sabit tutulduğunda yüzey alanı çözelti içindeki adsorban miktarı ile doğru orantılı olacaktır (Jesus, 2011). Artan adsorban miktarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin q (mg/g) azalması ise, birim adsorban

tarafından adsorplanan madde miktarının azalması ve adsorban yüzeyinde doymamış adsorpsiyon bölgelerinin varlığından kaynaklanmaktadır (Santos ve diğ., 2008).

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi her iki adsorban için incelenmiştir. AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda başlangıç konsantrasyonu 5-30 mg/L arasında temas süresi ise 15-360 dakika arasında tutulmuştur. Optimum temas süresi 90 dakika olarak belirlenmiş ve bu süre sonunda 5, 10, 20, 30 mg/L RB konsantrasyonlarında giderim verimlerinin %50.60 - 23.40 arasında değiştiği, adsorpsiyon kapasitelerinin 0.093-0.230 arasında değiştiği belirlenmiştir. M-AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda başlangıç konsantrasyonu 10-50 mg/L arasında temas süresi 5-240 dakika arasında tutulmuştur. Optimum temas süresi olarak 60 dakika belirlenmiştir ve bu süre sonunda 10, 20, 30, 50 mg/L RB konsantrasyonlarında giderim verimlerinin % 81.96 – 40.51 arasında adsorpsiyon kapasitelerinin 1.71 – 3.89 mg/g arasında değiştiği belirlenmiştir. Çeşitli adsorbanlar tarafından boyarmadde gideriminin boya konsantrasyonuna bağlı olduğu açıktır (Yılmaz, 2011). Her iki adsorban için de artan boyarmadde konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesi artış göstermiştir. Artan boyarmadde konsantrasyonu aynı zamanda kütle transferi itici gücünü artırır. Böylece boya moleküllerinin çözeltiden adsorban yüzeyine geçişi artar (Balkaya ve Cesur, 2008).

AÇ ile RB giderimine pH' ın etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda 2-7 arasındaki pH değerlerinde çalışılmıştır. pH değeri düştükçe RB giderim veriminin yavaş yavaş arttığı gözlenmiştir. En yüksek giderim verimine pH 2' de ulaşılmıştır. Aynı sonuçlar literatürde reaktif boyarmadde gideriminde ucuz adsorbanların kullanılmasıyla yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir (Jesus, 2011). pH 2' de giderim verimi % 93.95 ve adsorpsiyon kapasitesi 0.631 mg/g olarak belirlenmiştir. M-AÇ ile yapılan çalışmalarda 2–10 arasındaki pH değerlerinde çalışılmıştır. Adsorpsiyon üzerine pH' ın etkisinin olmadığı ve çalışılan tüm pH' larda yüksek boyarmadde giderim verimleri elde edilmiştir. Optimum pH değeri 6 olarak seçilmiştir. pH 6' da RB giderim verimi % 87.11 ve adsorpsiyon kapasitesi 3.51 mg/g bulunmuştur. Kullanılan boyarmaddenin yapısında vinilsülfon gruplarının olduğu ve anyonik boyarmadde olduğu bilinmektedir. Düşük pH değerlerinde H<sup>+</sup> iyonlarının fazlaca artması adsorban yüzeyinde pozitif yükleri artırır. Böylece pozitif yüklü adsorpsiyon bölgeleri ile negatif

yüklü boyarmadde molekülleri arasındaki elektrostatik çekim artar. Bu sonuç boyarmadde gideriminin artmasına neden olur. Yüksek pH değerlerinde çözelti içindeki  $\text{OH}^-$  iyonları artar ve adsorban yüzeyi negatif yüklenir. Bu durum anyonik boyarmadde molekülleri ile negatif yüklü adsorban yüzeyi arasında elektrostatik itmeye neden olur. Böylece boyarmadde giderimi azalır (Yılmaz ve diğ., 2011).

AÇ ve M-AÇ kullanılarak RB giderimine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda 20 – 50 °C arasındaki sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Her iki adsorban ile yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça RB gideriminin arttığı, dolayısıyla en yüksek giderim verimine 50 °C’ de ulaşıldığı tespit edilmiştir. AÇ ile yapılan çalışmada 50 °C’de elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 0.326 mg/g olarak bulunmuştur. M-AÇ ile yapılan çalışmada 50 °C’ de elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 3.52 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışı ile artması endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon artışı, artan sıcaklık ile boya moleküllerinin hareketliliğinin artmasının bir sonucu olabilir böylece moleküllerin yüzeydeki aktif bölgeler ile etkileşime geçmesi için yeterli enerji elde edilebilir (Nam ve diğ., 2001). Her iki adsorban ile gerçekleştirilen adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucuna varılabilir.

AÇ ve M-AÇ kullanılarak RB giderimine tuzluluk etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda 5 – 40 mg/L arasındaki tuz konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Her iki adsorbanla yapılan deneylerde tuz konsantrasyonu arttıkça RB giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. AÇ ile yapılan çalışmalarda 5, 10, 20, 50 mg/L tuz konsantrasyonlarında giderim verimleri % 56.18 – 40.13 arasında adsorpsiyon kapasiteleri 0.377 – 0.269 mg/g arasında değişim göstermiştir. M-AÇ ile yapılan çalışmalarda 5, 10, 20, 50 mg/L tuz konsantrasyonlarında giderim verimleri % 86.87 – 74.83 arasında adsorpsiyon kapasiteleri 3.5 – 3.01 mg/g arasında değişim göstermektedir. Çözelti iyon etkisi, adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki elektrostatik ve elektrostatik olmayan etkileşimlerin kontrolünde bir faktördür (Anirudhan ve Ramachandran, 2006). Adsorpsiyon, boyarmadde ve adsorban üzerindeki fonksiyonel bölgeler arasındaki etkileşim ve tuz konsantrasyonundan etkilenir.  $\text{Cl}^-$  iyonları adsorban yüzeyindeki pozitif yüklerle boya moleküllerinin  $\text{SO}_3^-$  iyonları arasındaki elektrostatik etkileşime müdahale eder.  $\text{Cl}^-$  iyonları boya molekülündeki  $\text{SO}_3^-$  iyonları ile rekabete

girer. Bu durum adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin bloklanmasına ve boya moleküllerinin giderim veriminin düşmesine neden olur (Alver ve Metin, 2012).

AÇ ve M-AÇ ile RB adsorpsiyonuna ait deneysel veriler, Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. AÇ ile RB adsorpsiyonunun Freundlich ve D-R izotermelerinin her ikisine de uyduğu ama Freundlich izotermine daha uygun olduğu gözlenmiştir ( $R=0.97$ ). Freundlich izotermi kullanılarak  $K_F$  ve  $n$  sabitleri sırasıyla 0.029 ve 1.27 bulunmuştur. Langmuir izotermi kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $q_m$  (mg/g) 1.54 olarak bulunmuştur. D-R izotermi kullanılarak adsorpsiyon serbest enerjisi ( $E$ ) 0.2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. M-AÇ ile RB adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermelerinin her ikisine de uyduğu fakat Langmuir izotermine daha uygun olduğu gözlenmiştir ( $R=0.99$ ). Langmuir izotermi kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)  $q_m$  2.65 ve  $b$  sabiti 0.21 olarak hesaplanmıştır. Freundlich izotermi kullanılarak  $K_F$  ve  $n$  sabitleri sırasıyla 1.06, 4.62 olarak hesaplanmıştır. D-R izotermi kullanılarak adsorpsiyon serbest enerjisi ( $E$ ) 0.6 kJ/mol bulunmuştur. Freundlich eşitliğindeki  $n$  parametresi, adsorpsiyonun elverişliliği hakkında bilgi verir. Bu değer genel olarak 2–10 arasında iyi, 1-2 arasında orta derecede zor, 1' den daha küçük ise kötü tutma özelliklerini belirtir. Eğer  $n$  değeri 1'den az ise, kimyasal adsorpsiyon, tam tersi durumda ise fiziksel adsorpsiyon söz konusudur (Chen ve diğ., 2011). AÇ ve M-AÇ' nin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda  $n$  değerleri sırasıyla 1.27, 4.62 bulunmuştur. Bu sonuçlardan yola çıkarak RB' nin her iki adsorbanla olan adsorpsiyon mekanizmasının istemli ve fiziksel bir süreç olduğu sonucuna varılabilir. D-R izotermi ile hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi ( $E$ ) adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir.  $E < 8$  kJ/mol adsorpsiyonun fiziksel,  $8 < E < 16$  kJ/mol adsorpsiyonun iyon değişim mekanizmasının takip ettiğini  $E > 16$  kJ/mol ise adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal bir süreç olduğunu ifade eder (Onyango ve diğ., 2004; Tahir ve Rauf, 2006). RB' nin AÇ ve M-AÇ üzerine adsorpsiyonunda  $E$  değerleri sırasıyla 0.2 ve 0.6 kJ/mol bulunmuştur. Bu değerlere bakılarak RB' nin her iki adsorban üzerine adsorpsiyonunun fiziksel bir sürece dayandığı söylenebilir. AÇ ve M-AÇ ile RB adsorpsiyonunda adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için  $R_L$  sabiti hesaplanır. AÇ ile yapılan çalışmada  $R_L$  sabiti 0.79, M-AÇ ile yapılan çalışmada  $R_L$  değeri 0.19 olarak hesaplanmıştır. 0-1 arasındaki  $R_L$  değeri adsorpsiyonunun elverişli olduğunu gösterir (Won ve diğ., 2006).

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon hızını etkileyen adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Bu çalışmada, farklı başlangıç RB konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kinetik çalışmalara ait veriler yalancı (Pseudo) birinci derece ve yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik eşitliklerine uygulanmıştır. AÇ üzerine RB adsorpsiyonunun kinetik verileri incelendiğinde tüm konsantrasyonlar için adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetiğe daha çok uyduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde M-AÇ üzerine RB adsorpsiyonunun kinetik verileri incelendiğinde tüm konsantrasyonlar için adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetiğe daha çok uyduğu belirlenmiştir. Bu durum boyar madde iyonlarının kimyasal adsorpsiyon prosesi tarafından kontrol edildiğini göstermektedir (Nasuha ve diğ., 2010).

Çevre mühendisliği uygulamalarında, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirlemek amacıyla serbet enerji ( $\Delta G$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri dikkate alınmalıdır (Chen ve diğ., 2011). Sabit sıcaklık ve sabit basınç altında adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde ise adsorpsiyon serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) negatiftir,  $\Delta G$ ' nin pozitif olduğu durumlarda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan bir enerjiye gerek vardır. Adsorpsiyon entalpisinin ( $\Delta H$ ) pozitif olması reaksiyonun endotermik olduğunu kanıtlar. Entropinin ( $\Delta S$ ) pozitif değerleri katı/çözelti arayüzeyinde rastlantısallığın arttığını göstermektedir (Aksakal ve Uçun, 2010). AÇ ile termodinamik çalışmalar çözelti pH' sı ve pH 2' de olmak üzere ayrı ayrı çalışılmıştır. Çözelti pH' sında çalışıldığında hesaplanan Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri pozitif çıkmıştır.  $\Delta G$ ' nin pozitif çıkması çözelti pH' sında adsorpsiyonun spontane olamadığı dışardan bir enerjiye gereksinim duyduğunu göstermektedir.  $\Delta H$ ' in pozitif değeri endotermik bir reaksiyonu göstermektedir. pH 2' de yapılan sıcaklık çalışmalarında ise  $\Delta G$  tüm sıcaklıklarda negatif çıkmıştır ve bu sonuç pH 2' de RB' nin AÇ üzerine adsorpsiyonunun spontane gerçekleştiğini göstermektedir. Entalpi ( $\Delta H$ ) değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunun ve entropi ( $\Delta S$ ) değerinin pozitif bulunması ise katı/çözelti arayüzeyinde rastlantısallığın arttığını göstermektedir. M-AÇ kullanılarak yapılan sıcaklık çalışmalarında Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) çalışılan tüm sıcaklıklarda negatif bulunmuştur. Bu sonuç RB'nin M-AÇ üzerine adsorpsiyonunun spontane olduğunu kanıtlar. Entalpi ( $\Delta H$ ) değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunun

ve entropi ( $\Delta S$ ) değerinin pozitif bulunması ise katı/çözelti arayüzeyinde rastlantısallığın arttığını göstermektedir.

RB gideriminde adsorban olarak kullanılan AÇ ve M-AÇ' nin yüzey alanları sırasıyla 71.43 ve 93.00 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Bu değer granül aktif karbon (700 – 1300 m<sup>2</sup>/g) ve toz aktif karbondan (800 – 1800 m<sup>2</sup>/g) daha düşük bir yüzey alanına sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Choi ve diğ., 2008; Balkaya ve Cesur, 2008). N<sub>2</sub> gazının adsorbanlar üzerine adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi çizilmiştir. Her iki adsorbanın izoterm grafikleri birbirine benzerlik göstermektedir. Adsorpsiyon verileri Tip 4 adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Her iki adsorban için birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olduğu ve kılcak yoğunlaşmanın çok olduğu sonucuna varılabilir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesi, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalması ile açıklanabilir. AÇ için azot izoterm histerisi P/Po' ın 0.49 – 0.90 değerleri arasında, M-AÇ için P/Po' ın 0.40 – 0.95 değerleri arasında gözlenmektedir. Bu durum her iki adsorbanın parçacıklar arası boşluklarında mezopor formların varlığına işaret eder (Inagakı ve diğ., 1996).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizleri ile adsorbanın morfolojik yapısındaki değişimler incelenmiştir. SEM fotoğrafları ve EDS analizleri incelendiğinde, AÇ ve M-AÇ adsorbanlarının ham haline göre sentetik atıksu adsorpsiyonu sonrasındaki yüzeyinin boyarmadde molekülleri ile kaplanmış olduğu gözlenmiştir. EDS grafikleri incelendiğinde adsorpsiyondan sonra C ve O dalga boylarında bir artış görülmüştür. AÇ için C miktarı % 17.81' den % 20.71' e çıkmıştır. M-AÇ için C miktarı % 19.61' den % 45.27' ye çıkmıştır. Bu durumun, yüzeyde boyar madde tutunmasını gösterdiği düşünölmüştür.

RB gideriminde kullanılan adsorbanların adsorpsiyondan önce ve sonra olmak üzere FT-IR analizi yapılmıştır. Her iki adsorbanın spektrumlarında benzer pikler yer almaktadır. FT-IR analizi ile yapılan çalışmalara göre 3400–3500 cm<sup>-1</sup> arasında HO–OH<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O–OH<sub>2</sub> gruplarına ait titreşimler, 450–650 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi metal oksitlerin karakteristik titreşimleri, 1640-1650 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler C=C aromatik halka gruplarına ait titreşimler (Zhang ve diğ., 2011), 1065-1071 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler sülfonata ait S=O titreşimleri, 1415-1417 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler -CH<sub>2</sub> grubuna ait titreşimleri, 2100-2115 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler C≡C

grubuna ait titreşimler olabilir. (Golder ve diğ., 2006). FT-IR analiz sonuçlarına bakıldığında her iki adsorbanında; HO–OH<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O–OH<sub>2</sub>, C=C aromatik halka, sülfonata ait S=O, -CH<sub>2</sub>, C≡C, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gruplarını içerdiği söylenebilir.

Optimum koşullar altında sentetik ve gerçek atıksuyla yapılan deneylerde AÇ ve M-AÇ için elde edilen veriler incelendiğinde gerçek atıksuda elde edilen % RB giderim verimlerinin sentetik atıksuda elde edilen % RB giderim verimlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durumun gerçek atıksudaki diğer iyonların varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı koşullar altında aktif karbonla da deneyler yapılmış ve her üç adsorban için sonuçlar karşılaştırılmıştır. Deneysel veriler M-AÇ'nin, AÇ ve aktif arbondan daha yüksek % RB giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak, alum çamuru kullanılarak atıksudan RB boyarmaddesi gideriminin asidik pH' larda mümkün olduğu görülmüştür. pH 2' de kısa sürede ve yüksek verimlilikte boyarmadde giderimi elde edilmiştir. Tekstil atıksularının pH' sının 7-11 arasında değiştiği göz önüne alındığında, adsorpsiyon işleminden önce atıksuyun pH' sının 2' ye ayarlanması ve deşarj edilmeden önce tekrar nötrale edilmesi gerekmektedir. Bu durum ekstra kimyasal tüketimini doğurur ve işletme için işletim masrafını artırır. Tüm bunlar gözönünde bulundurularak, RB boyarmaddesine olan ilgisini iyileştirmek amacıyla alum çamuru, katyonik bir yüzey aktif madde ile (HDTMA) modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye alum çamuru (M-AÇ) ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalar incelendiğinde 2-10 arasındaki pH değerlerinde modifiye edilmiş alum çamurunun atıksudan RB boyarmaddesinin giderilmesinde etkin bir şekilde kullanılabilineceği görülmüştür. M-AÇ az miktarda kullanılmasıyla kısa sürede etkin bir giderim verimi elde edilmiştir. Bu durum M-AÇ' nin AÇ' ye göre avantajlı olduğunu ortaya koyar.

İçme suyu arıtma tesisinin bir atığı olarak bol miktarda ortaya çıkan, bertarafı sorun olan, ekonomik değeri bulunmayan bir atığın (alum çamuru) adsorban olarak kullanılması böylece bu atığın yeniden kullanıma sunulması, hem atığın bertaraf maliyetinin azaltılması hemde ikinci bir ürüne dönüştürülerek tekrar kullanılması

sağlanarak hammadde tükctiminin de önüne geçilmesi mümkündür. Böyle bir amaç doğrultusunda değerlendirilmesi atığa endüstriyel bir önem kazandırabilecektir.

## KAYNAKLAR

- Ahmada, A.L., Pugasab, S.W., Zulkalia, M.M.D., 2006, Micellar-enhanced ultrafiltration for removal of reactive dyes from an aqueous solution, *Desalination*, 191, 153–161.
- Akbal, F., 2005, Sorption of phenol and 4-chlorophenol onto pumice treated with cationic surfactant, *Journal of Environmental Management*, 74, 239–244.
- Aksakal, L. Ö., Uçun, H., 2010, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris*, *Journal of Hazardous Materials*, 181, 666–672.
- Aksoyoğlu, S., 1990, Cesium Sorption on Mylonite, *Journal of Radioanal. And Nucl. Chem., Articles*, 140(2), 301-313.
- Al-Degs; Y., Khraisheh, M.A.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N., 2000, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Wat. Res.*, 34(3), 927-935.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., Walker, G. M., 2008, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, 77, 16- 23.
- Alver, E., Metin, A.U., 2012, Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical Engineering Journal*, 200, (202), 59–67.
- Anirudhan, T. S., Ramachandran, M., 2006, Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 116–124.
- Annadurai, G., Ling, L. Y., Lee, J. F., 2008, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 337–346.
- Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N. M., Tabrizi, N. S., 2005, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 371-376.
- Asfour, H.M., Nassar, M.M., Fadali, O.A., El-Guendi, M.S., 1985, Color Removal from Textile Effluents Using Hardwood Saw Dust as an Adsorbent, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 35, 28-35.
- Atkins, P.W., 1998, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Tokyo.

- Balkaya, N., Cesur, H., 2008, Adsorption of Cadmium from Aqueous Solution by Phosphogypsum, *Chemical Engineering Journal*, 140, 247 -254.
- Baskaralingam P., Pulikesi, M., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2007, Modified hectorites and adsorption studies of a reactive dye, *Applied Clay Science*, 37, 207–214.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990, *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Birgül, A., Kutlu, S., Solmaz, A., 2007, Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOI ve renk gideriminin araştırılması, *Ekoloji*, 15, (62), 72-80.
- Chen, H., Zhao, J., Wu, J., Dai, G., 2011, Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 246– 254.
- Choi , H.D., Shin, M. C., Kim, D. H., Jeon, C. S., Jeon, K., 2008, Removal characteristics of reactive black 5 using surfactant-modified activated carbon, *Desalination*, 223, 290–298.
- Çay, A., Atay, R., Duran, K., 2007, Effects of Warp-Weft Density Variation and Fabric Porosity of the Cotton Fabrics on their Colour in Reactive Dyeing, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 15(1), 91-94.
- Çelekli, A., İlgün, G., Bozkurt, H., 2012, Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on Chara contraria, *Chemical Engineering Journal*, 191, 228- 235.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2004, Su Kalite Kontrolü Yönetmeliği, *Resmi Gazete*, 31.12.2004, 25687.
- Çiçek, F., Özer, D., Özer, A. and Özer, A., 2007, Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 408-416.
- Çiner, F., Solmaz, S., Üstün, G. E., 2011, *Havza yönetiminde renk parametresinin önemi ve kazanımları- Büyük Menderes örneği*, <http://kckk2011.nku.edu.tr/index.php/sempozumda-yapilan-sunumlar.html> [Ziyaret Tarihi: 5 Mayıs 2014].
- Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B., 2001, Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 57-71.
- Golder, A. K., Samanta, A. N., Ray, S., 2006, Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent—Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, 122, 107–115.

- Gulnaz, O., Kaya, A., Dinçer, S., 2006, The Reused of Dried Activated Sludge for Adsorption of Reactive Dye. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 190- 196.
- Gupta, V., Ali, K., Suhas, I., Mohan, D., 2003, Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 257–264.
- Hawari, A.H., Mulligan, C.N., 2006, Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass, *Bioresource Technology*, 97, 692–700.
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. and Lindman, B., 2003, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons Ltd, 259, İngiltere.
- Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K., Kuroda, K., 1996, Adsorption Isotherm of Water Vapor and Its Large Hysteresis on Highly Ordered Mesoporous Silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 180, 623–624.
- Immich, A. P. S., Souza, A. A. U., Arruda, S. M., Souza, G. U., 2009, Adsorption of Remazol Blue RR from Textile Effluents Using *Azadirachta indica* Leaf Powder as an Alternative Adsorbent , *Adsorption Science & Technology*, 27(5), 461-478.
- Jesus, A. M. D., Romao, L. P. C., Arujo, B. R., Costa, A. S., Marques, J. J., 2011, Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes, *Desalination*, 274, 13–21.
- Jin, X., Jiang, M., Shan, X., Pei, Z., Chena, Z., 2008, Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 328, 243–247.
- Kabdaşlı, I., Ölmez, T. ve Tünay, O., 2002, Factors affecting colour removal from reactive dye bath by ozonation, *Water Science and Technology*, 45(12), 261-270.
- Kargi, F., Özmihçi, S., 2005, Comparison of adsorption performances of powdered activated sludge and powdered activated carbon for removal of turquoise blue dyestuff, *Process Biochemistry*, 40, 2539–2544.
- Kaykıoğlu, G., Debik, E., 2006, Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 59- 68.
- Kayranli, B., 2011, Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*, 173, 782– 791.
- Kitiş, M., Yiğit, N. Ö., 2011, *İleri Atıksu Arıtma ve Atıksuların Tekrar Kullanılması Ders Notu*, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Isparta.
- Knaebel, K., Shin, H., Kerscher, L., Knaebel, S., Creech, C. D., 2011, *Adsorption Research*, www.adsorption.com, [Ziyaret Tarihi: 22 Mart 2014].

- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, (1), 47 – 55.
- Kuleyin, A., Aydın, F., 2011, Removal of Reactive Textile Dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by Surfactant-Modified Natural Zeolite, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(2), 141 – 151.
- Kurtoğlu, A.E., 2002, *Sodyum ve potasyumlu iyon değiştiricilerde katyon değişiminin elektrokimyasal yöntemle incelenmesi*, Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programı.
- Lee, J.W., Choi, S.P., Thiruvengkatachari, R., Shim, W.G., Moon, H., 2006, Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes, *Water Research*, 40, 435 – 444.
- Li, T., WANG, T., 2008, Preparation of silica aerogel from rice hull ash by drying at atmospheric pressure, *Mater. Chem. Phys.*, 112, 398-401.
- Liu, C.H., Wu, J.S., Chiu, H.C., Suen, S.Y., Chu, K.H., 2007, Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbers, *Water Research*, 41, 1491 – 1500.
- Li, Y., Gao, B., Wub, T., Wang, B., Li, X., 2009, Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye Reactive Brilliant Red K-2BP, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1098–1104.
- Manu B., Chaudhari S., 2002, Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes, *Bioresource Technology*, 82, 225-231.
- Nam, S., Renganathan, V., Tratnyek, P.G., 2001, Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe<sup>+3</sup>-EDTA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, *Chemosphere*, 45, 59-65.
- Nasuha, N., Hameed, B. H., Din, A. T. M., 2010, Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 126-132.
- Netpradit, S., Thiravetyanb, P., Towprayoon, S., 2003, Application of ‘waste’ metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes, *Water Research*, 37, 763–772.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P., Towprayoon, S., 2004, Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 270, 255–261.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., 2000, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, *Biores. Technol.* 72, 219– 226.

- Nigam, P., Banat, İ. M., Singh, D., Marchant, R., 1996, Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes, *Process Biochemistry*, 31(5), 435-442.
- Mahiroglu, A., Yılmaz, Z., Tarlan, E., Sevimli, M.F., 2006, Seyreltik asitli maden drenajlarının (amd) Fenton oksidasyonu ile arıtımı, *10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 07- 09 Haziran 2006, İstanbul, 234-241.
- Marquez, M.C., Costa, C., 1996, Biomass Concentration in PACT Process, *Waters*, 30 (9), 2079-2085.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C., Matsuda, H., 2004, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *J. Colloid Interface Sci.*, 279, 341–350.
- Ozmişci, S., Kargı, F., 2004, Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs, *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 267–271.
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., 2004, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 44–54.
- Özcan, Y. ve Ulusoy, E., 1978, *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üni. Yayınları, İstanbul, 39, 371-376.
- Özyonar, F., Karagözoğlu, B., 2012, Elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil sanayi atıksuyunun arıtımı, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(1), 29-37.
- Rahman, A., Urabe, T., Kishimoto, N., Procedia, N., 2013, Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents, *Environmental Sciences*, 17, 270 – 278.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative, *Biosource Technology*, 77, 247-255.
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Abdul Karim, W. A. W., İdris, Azni, 2011, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*, 280, 1–13.
- Santos, S.C.R., Boaventura, R.A.R., 2008, Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite., *Applied Clay Science*, 42, 137–145.
- Santos, S. C. R., Vilar, V. J. P., Boaventura, R. A. R., 2008, Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 999–1008.

- Sawyer, C. N., McCarty P. L., 1978, *Chemistry For Environmental Engineering*, 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
- Solozenko, E.G., Soboleva, N.M., Goncharuk, V.V., 1995, Decolorization of azodyne solutions by Fenton reagent, *Water Resource*, 29(9), 2206- 2210.
- Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000, İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(3), 23-34.
- Şen S., Demirer G.N., 2003, Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidize bedreactor, *Water Research*, 37, 1868–1878.
- Tahir, S.S., Rauf, N., 2006, Removal of cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 63, 1842–1848.
- Tor, A., Çengelöglu, Y., 2006, Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 409–415.
- Toroğlu, E., Toroğlu S., Alaeddinoğlu, F., 2006, Aksu çayı'nda (Kahramanmaraş) akarsu kirliliği, *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 4 (1), 93-103.
- Treybal, R.E., 1981, *Mass Transfer Operation*, McGraw-Hill, Singapore.
- Tünay, O., Metin, E., Kabdaşlı, I., Hancı, T.Ö., 2010, Elektrokoagülasyon prosesi ile üretilen arıtma çamurlarının reaktif boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği, *Su Kirlenmesi Kontrolü*, 20(1), 49-56.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., 1998, Treatment and Reuse of wastewater from the textile Wet-Processing industry: review of emerging technologies, *Journal Chem. Technol. Biotechnol*, 72, 289-302.
- Wang, S. B., Boyjoo, Y., Choueib, A. and Zhu, Z. H., 2005, Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Research*, 39, 129-138.
- Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G., 1998, The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41.
- Won, S. W., Choi, S. B., Yun, Y. S., 2006, Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge, *Biochemical Engineering Journal*, 28, 208–214.
- Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R., 2010, Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, *Applied Clay Science*, 48, 92–96.
- Yılmaz, A. E., Boncukçuoğlu, R., Kocakerim, M., Karakaş, İ. H., 2011, Waste utilization: The removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous

solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent, *Desalination*, 277, 156–163.

Zhang, G., Li, X., Li, Y., Wu, T., Sun, D., Lu, F., 2011, Removal of anionic dyes from aqueous solution by leaching solutions of white mud, *Desalination*, 274, 255–261.

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Nazan B�ker
Uyruğu	Türkiye Cumhuriyeti
Doğum tarihi, Yeri	06.01.1984, İstanbul
Telefon	05365661678
E-mail	nazanb�ker@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.�. Fen Bilimleri Enstitüsü/�evre Mühendisliği /�evre Mühendisliği	2014
Lisans	İ.�. Mühendislik Fakültesi/ �evre Mühendisliği/ �evre Mühendisliği	2008
Lise	A. Rifat Canayakın Lisesi (Y.D.A.)	2002