


ADSORPSİYON, ULTRASES VE ULTRASES DESTEKLİ ADSORPSİYON
KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF KIRMIZI 195'İN
SOYA KÜSPESİ İLE RENKSİZLEŞTİRİLMESİ

MUSA BÜYÜKADA

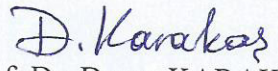
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS
DERECESİ İÇİN GEREKLİ ÇALIŞMALARI YERİNE GETİREREK
ONAYA SUNULAN TEZ

OCAK 2015

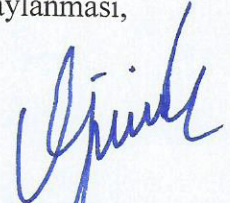
Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Onayı


Prof. Dr. Duran KARAKAŞ
Enstitü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak gerekli çalışmaları yerine getirdiğini onaylarım.


Prof. Dr. Duran KARAKAŞ
Enstitü Anabilim Dalı Başkanı

Okuduğumuz bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak onaylanması, düşüncemize göre, amaç ve kalite olarak tamamen uygundur.

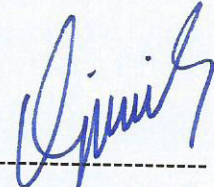

Prof. Dr. Fatih EVRENDİLEK
Tez Danışmanı

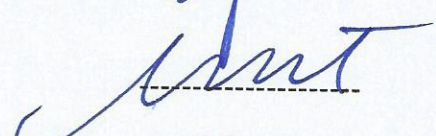
Jüri Üyeleri


1- Prof. Dr. Fatih EVRENDİLEK

2- Doç. Dr. Nusret KARAKAYA

3- Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ







ÖZET

ADSORPSİYON, ULTRASES VE ULTRASES DESTEKLİ ADSORPSİYON KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF KIRMIZI 195'İN SOYA KÜSPESİ İLE RENKSİZLEŞTİRİLMESİ

BÜYÜKADA, Musa

Yüksek Lisans, Çevre Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatih Evrendilek

Ocak 2015, xix + 111 sayfa

Başta tekstil endüstrisi olmak üzere birçok endüstri, boyarmadde kaynaklı çevresel kirliliğinin ana üreticisidir ve bu durum üzerinde hassasiyetle durulması gereken çok önemli bir sorundur. Bu çalışma kapsamında, laboratuvar ortamında hazırlanmış reaktif boyarmadde sulu çözeltisinin adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri kullanılarak soya küspesi ile renksizleştirilmesi incelenmiştir. Bunun yanı sıra renksizleştirme verimi üzerine; çözelti pH'sı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinin etkileri de incelenmiştir. 250 mg L⁻¹ başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda, 20 °C'de, 2.0 g L⁻¹ adsorbent konsantrasyonunda ve dört saatlik reaksiyon süresi sonunda;

adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri için sırası ile %88, %98 ve %99.9 renksizleştirme verimi elde edilmiştir. Dolayısı ile ultrasesin reaktif boyarmaddelerin renksizleştirilmesinde kullanılabileceği belirlenmiştir. Tukey çoklu karşılaştırma testi (%95 güven aralığında) ile açıklayıcı değişkenlere ait alt faktörler arasında önemli farklılıklar olduğu gösterilmiştir ($p < 0.001$). Korelasyon matrisi neticesinde; renksizleştirme verimi ile başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arasında negatif korelasyon bulunurken ($r = -0.54$), adsorbent konsantrasyonu ($r = 0.89$) ve sıcaklık ($r = 0.53$) ile renksizleştirme verimi arasında ise pozitif korelasyon bulunmuştur ($p < 0.001$). Ayrıca renksizleştirme verimi ile reaksiyon süresi arasında süreç tipine göre değişen bir birliktelik bulunmaktadır. Adsorpsiyon süreci için, reaksiyon süresi ile renksizleştirme verimi arasında pozitif bir korelasyon varken ($r = 0.73$), ultrases ($r = 0.49$) ve ultrases destekli adsorpsiyon ($r = 0.48$) süreçleri için nispeten zayıf pozitif bir korelasyon söz konusudur ($p < 0.001$). (1) Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, süreç tipi ve reaksiyon süresinin, (2) adsorbent konsantrasyonu, süreç tipi ve reaksiyon süresinin ve (3) sıcaklık, süreç tipi ve reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak en iyi uyumlu çoklu doğrusal olmayan regresyon (MNLR) modelleri renksizleştirme verimindeki değişkenliğin sırasıyla %89.6'sını, %93.3'ünü ve %85.1'ini açıklayabilmıştır ($p < 0.001$).

Anahtar kelimeler: Renksizleştirme, reaktif boyarmadde, ultrases, genel doğrusal model (GLM), çoklu doğrusal olmayan regresyon (MNLR) modeli, kinetik, izoterm

ABSTRACT

DECOLORIZATION OF REACTIVE RED 195 FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SOYBEAN CAKE USING ADSORPTION, ULTRASOUND AND ULTRASOUND-ASSISTED ADSORPTION

BÜYÜKADA, Musa

M. Sc., Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Fatih Evrendilek

January 2015, xix + 111 pages

Many industries, especially the textile industry, are the main generator of dye-based environmental pollution, and this case is a very important issue to be dealt with sensitively. In this study, decolorization by soybeab cake of reactive dyestuff solution which is prepared under laboratory conditions using adsorption, ultrasound and ultrasound-supported adsorption processes is examined. In addition, effects of pH of solution, initial dyestuff concentration, adsorbent concentration, temperature and reaction time on decolorization efficiency are examined. Under constant conditions of initial dyestuff concentration of 250 mg L^{-1} , adsorbent concentration of 2.0 g L^{-1} , temperature of $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, and four-hour reaction duration, decolorization efficiency was found to be %88, %98 and %99.9 for the

processes of adsorption, ultrasound and ultrasound-supported adsorption, respectively. Therefore, ultrasound was determined to be able to be used in decolorization of reactive dyestuff. Tukey multiple comparison test (at %95 confidence interval) showed that there are important differences among sub-levels of the explanatory variables ($p < 0.001$). As a result of correlation matrix, a negative correlation was found between decolorization efficiency and initial dyestuff concentration ($r = -0.54$), while a positive correlation was found between decolorization efficiency and adsorbent concentration ($r = 0.89$) and temperature ($r = 0.53$). Also, there existed a correlation between decolorization efficiency and reaction time depending on the process type of interest. There was a positive correlation between decolorization efficiency and reaction time for the process of adsorption ($r = 0.73$), while there was a relatively weak positive correlation between them for the processes of ultrasound ($r = 0.49$) and ultrasound-supported adsorption ($r = 0.48$) ($p < 0.001$). Multiple non-linear regression (MNL) models accounted for 89.6%, 93.3% and 85.1% of variation in decolorization efficiency as a function of (1) initial dyestuff concentration, process type, and reaction time, (2) adsorbent concentration, process type, and reaction time and (3) temperature, process type, and reaction time ($p < 0.001$).

Keywords: Decolorization, reactive dyestuff, ultrasound, general linear model (GLM), multiple non-linear regression (MNL) model, kinetics, isotherms

Aileme...

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında engin tecrübesi ile yolumu aydınlatan, değerli yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan, kıymetli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Fatih EVRENDİLEK'e en içten sevgi ve saygılarımı sunarım. Çalışmalarım süresince göstermiş olduğu ilgi, alaka ve yardımlarından dolayı Doç. Dr. Nusret KARAKAYA'ya, tezime sunmuş olduğu katkılarından ve yardımlarından dolayı Doç Dr. Yalçın GÜNEŞ'e ve manevi desteğinden ötürü arkadaşım Uzm. Miraç ERYİĞİT'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sarsılmayan inancı ile beni sürekli motive eden hayat arkadaşım Pınar BÜYÜKADA'ya, varlığı ile yaşama sevincimi arttıran biricik oğlum Ali Batuhan BÜYÜKADA'ya ve canım aileme; anneme, babama ve kardeşime teşekkür ederim, iyi ki varsınız ve hayatımdasınız.

Tezimin deneysel kısmının gerçekleştirilmesinde ki yardımlarından ötürü arkadaşlarım; Kenan Yüksel, Mustafa Oral, Helin Doğan ve Tuğba Dipi'ye, ayrıca; sunmuş oldukları laboratuvar ve analiz imkânları ile tezime katkı sunan T.C Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne teşekkürü bir borç bilirim. Doç. Dr. Gülsün Akdemir Evrendilek'e yürütücülüğündeki DPT projesi (DPT2009K120410) destekli YENİGİDAM laboratuvarında numune analizlerime sunduğu katkıdan ötürü teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

| | <i>Sayfa No</i> |
|--|-----------------|
| ÖZET..... | iii |
| ABSTRACT..... | v |
| İTHAF..... | vii |
| TEŞEKKÜR..... | viii |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ..... | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xii |
| TABLolar DİZİNİ..... | xv |
| KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ..... | xviii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ..... | 5 |
| 2.1. Adsorpsiyon İle İlgili Çalışmalar..... | 5 |
| 2.2. Ultrasesin Kullanıldığı Çalışmalar..... | 9 |
| 2.3. Ultrasesin Farklı Süreçler İle Birlikte Kullanıldığı Çalışmalar..... | 11 |
| 2.4. Reaktif Kırmızı 195 (RK195) Boyarmaddesinin Renksizleştirilmesi İle İlgili Çalışmalar..... | 18 |
| 3. MOTİVASYON..... | 21 |
| 4. HİPOTEZ İFADELERİ..... | 23 |
| 5. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 24 |
| 5.1. Deney Materyalleri..... | 24 |

| | |
|---|----|
| 5.1.1. Adsorbent..... | 24 |
| 5.1.2. Boyarmadde..... | 26 |
| 5.2. Deneysel Yöntem..... | 27 |
| 5.2.1. Çözeltilerin Analizi..... | 28 |
| 5.2.2. İstatistiksel Analiz..... | 30 |
| 5.2.3. Kinetik, Termodinamik ve İzoterm Çalışmaları..... | 33 |
| 6. BULGULAR..... | 35 |
| 6.1. Betimleyici İstatistikler..... | 35 |
| 6.2. Çözelti pH'sının Renksizleştirme Verimine Etkisi..... | 38 |
| 6.3. Renksizleştirme Verimi Üzerine Süreç Tipi, Reaksiyon Süresi ve Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkileri..... | 39 |
| 6.4. Renksizleştirme Verimi Üzerine Süreç Tipi, Reaksiyon Süresi ve Başlangıç Adsorbent Konsantrasyonunun Etkileri..... | 46 |
| 6.5. Renksizleştirme Verimi Üzerine Süreç Tipi, Reaksiyon Süresi ve Sıcaklığın Etkileri..... | 52 |
| 6.6. Kinetik, Termodinamik ve İzoterm Çalışmaları..... | 58 |
| 6.6.1. Renksizleştirme Kinetiği..... | 58 |
| 6.6.2. Adsorpsiyon İzotermeleri..... | 67 |
| 6.6.3. Termodinamik Parametreler..... | 72 |
| 7. TARTIŞMA..... | 76 |

| | |
|--|-----|
| 7.1. Çözelti pH'sının Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi..... | 76 |
| 7.2. Süreç Tipinin Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi..... | 78 |
| 7.3. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi..... | 82 |
| 7.4. Adsorbent Konsantrasyonun Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi..... | 83 |
| 7.5. Sıcaklığın Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi..... | 85 |
| 7.6. Reaksiyon Süresinin Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi..... | 85 |
| 7.7. Renksizleştirme Süreçlerindeki Reaksiyon Kinetikleri..... | 87 |
| 7.8. Renksizleştirme Süreçlerindeki İzotermeler..... | 89 |
| 7.9. Renksizleştirme Süreçlerindeki Termodinamik Parametreler..... | 91 |
| 7.10. Renksizleştirme Süreçlerindeki İstatistiksel Analizler..... | 92 |
| 8. VARGILAR VE ÖNERİLER..... | 98 |
| 8.1. Vargılar..... | 98 |
| 8.2. Öneriler..... | 100 |
| KAYNAKLAR..... | 102 |
| EKLER..... | 109 |
| EK A..... | 109 |
| EK B..... | 110 |
| EK C..... | 111 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <i>Sayfa No</i> |
|--|-----------------|
| Şekil 5.1. Soya küspesinin FTIR analizi sonuçları..... | 24 |
| Şekil 5.2. Reaktif Kırmızı 195 boyarmaddesinin molekül yapısı..... | 26 |
| Şekil 5.3. Kesintili deney sisteminin şematik gösterimi..... | 27 |
| Şekil 5.4. Kullanılan veri setlerinin şematik tasarımı..... | 28 |
| Şekil 6.1. Soya küspesi ile RK195 boyarmaddesinin renksizleştirilmesinde çözelti pH'ının etkisi..... | 38 |
| Şekil 6.2. Renksizleştirme verimi üzerine; başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, süreç tipi ve reaksiyon süresinin etkilerine ait normal dağılım grafikleri..... | 39 |
| Şekil 6.3. Süreç tipine ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun göre renksizleştirme verimine etkisi..... | 41 |
| Şekil 6.4. Süreç tipi ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimine etkisi..... | 42 |
| Şekil 6.5. Renksizleştirme verimi üzerine; adsorbent konsantrasyonu, süreç tipi ve reaksiyon süresinin etkilerine ait normal dağılım grafikleri.. | 46 |
| Şekil 6.6. Süreç tipi ve adsorbent konsantrasyonunun renksizleştirme verimine etkisi..... | 48 |
| Şekil 6.7. Süreç tipi ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimine etkisi. | 49 |

| | |
|---|----|
| Şekil 6.8. Renksizleştirme verimi üzerine; sıcaklık, süreç tipi ve reaksiyon süresinin etkilerine ait normal dağılım grafikleri..... | 54 |
| Şekil 6.9. Süreç tipi ve sıcaklığın renksizleştirme verimine etkisi..... | 55 |
| Şekil 6.10. Süreç tipi ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimine etkisi.. | 56 |
| Şekil 6.11. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon sürecine ait sözde birinci mertebe hız sabitleri..... | 61 |
| Şekil 6.12. Farklı sıcaklıklarda ultrases sürecine ait sözde birinci mertebe hız sabitleri..... | 62 |
| Şekil 6.13. Farklı sıcaklıklarda ultrases destekli adsorpsiyon sürecine ait sözde birinci mertebe hız sabitleri..... | 62 |
| Şekil 6.14. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon sürecine ait sözde ikinci mertebe hız sabitleri..... | 64 |
| Şekil 6.15. Farklı sıcaklıklarda ultrases sürecine ait sözde ikinci mertebe hız sabitleri..... | 65 |
| Şekil 6.16. Farklı sıcaklıklarda ultrases destekli adsorpsiyon sürecine ait sözde ikinci mertebe hız sabitleri..... | 65 |
| Şekil 6.17. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerine ait aktivasyon enerjisi değerleri..... | 67 |
| Şekil 6.18. Adsorpsiyon sürecine ait Langmuir izotermi..... | 69 |
| Şekil 6.19. Ultrases sürecine ait Langmuir izotermi..... | 69 |
| Şekil 6.20. Ultrases destekli adsorpsiyon sürecine ait Langmuir izotermi..... | 70 |
| Şekil 6.21. Adsorpsiyon sürecine ait Freundlich izotermi..... | 71 |

| | |
|---|----|
| Şekil 6.22. Ultrases sürecine ait Freundlich izotermi..... | 71 |
| Şekil 6.23. Ultrases destekli adsorpsiyon sürecine ait Freundlich izotermi... | 72 |
| Şekil 6.24. Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerine ait termodinamik parametreler..... | 75 |

TABLolar DİZİNİ

| | <i>Sayfa No</i> |
|---|-----------------|
| Tablo 5.1. Reaktif Kırmızı 195 boyarmaddesinin özellikleri..... | 26 |
| Tablo 6.1. Renksizleştirme süreci tiplerine (RST) göre renksizleştirme verimi (%) verilerinin betimleyici istatistikleri..... | 34 |
| Tablo 6.2. Sıcaklığa (T, °C) göre renksizleştirme verimi (%) verilerinin betimleyici istatistikleri..... | 34 |
| Tablo 6.3. Reaksiyon süresine (RS, dk) göre renksizleştirme verimi (%) verilerinin betimleyici istatistikleri..... | 35 |
| Tablo 6.4. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna (BBK, mg L ⁻¹) göre renksizleştirme verimi (%) verilerinin betimleyici istatistikleri... | 36 |
| Tablo 6.5. Adsorbent konsantrasyonuna (AK, g L ⁻¹) göre renksizleştirme verimi (%) verilerinin betimleyici istatistikleri..... | 36 |
| Tablo 6.6. Adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (A-RV, %), ultrases süreci renksizleştirme verimi (U-RV, %), ultrases destekli adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (K-RV, %), reaksiyon süresi (RS, dk) ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (BBK, mg L ⁻¹) arasındaki doğrusal ilişkilerin yönünü ve kuvvetini gösteren korelasyon matrisi (20°C ve 1.0 g L ⁻¹ adsorbent konsantrasyonu sabit şartlarında)..... | 40 |

| | |
|--|----|
| Tablo 6.7. Süreç tipine (PT), başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna (BBK) ve reaksiyon süresine (RS) göre Tukey çoklu karşılaştırma analiz sonuçları..... | 43 |
| Tablo 6.8. 20°C ve 1.0 g L ⁻¹ adsorbent konsantrasyonu sabit şartlarında renksizleştirme verimi (RV, %) için en iyi uyumlu MNLR modeli..... | 44 |
| Tablo 6.9. Adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (A-RV, %), ultrases süreci renksizleştirme verimi (U-RV, %), ultrases destekli adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (K-RV, %), reaksiyon süresi (RS, dk) ve adsorbent konsantrasyonu (AK) için korelasyon matrisi (20°C ve 250 mg L ⁻¹ başlangıç boyarmadde konsantrasyonu sabit şartlarında)..... | 47 |
| Tablo 6.10. Süreç tipine (PT), adsorbent konsantrasyonuna (AK) ve reaksiyon süresine (RS) göre Tukey çoklu karşılaştırma analiz sonuçları..... | 50 |
| Tablo 6.11. 20°C ve 250 mg L ⁻¹ başlangıç boyarmadde konsantrasyonu sabit şartlarında renksizleştirme verimi (RV, %) için en iyi uyumlu MNLR modeli..... | 52 |
| Tablo 6.12. Adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (A-RV, %), ultrases süreci renksizleştirme verimi (U-RV, %), ultrases destekli adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (K-RV, %), reaksiyon süresi (RS, dk) ve sıcaklık (T) için korelasyon matrisi (1.0 g L ⁻¹ adsorbent konsantrasyonu ve 250 mg L ⁻¹ | |

| | |
|--|----|
| başlangıç boyarmadde konsantrasyonu sabit şartlarında)..... | 55 |
| Tablo 6.13. Süreç tipine (PT), sıcaklığa (T) ve reaksiyon süresine (RS) göre Tukey çoklu karşılaştırma analiz sonuçları..... | 57 |
| Tablo 6.14. 1.0 g L^{-1} adsorbent konsantrasyonu ve 250 mg L^{-1} başlangıç boyarmadde konsantrasyonu sabit şartlarında renksizleştirme verimi (RV, %) için en iyi uyumlu MNLR modeli..... | 59 |
| Tablo 6.15. Farklı süreç tipleri için hesaplanmış kinetik parametreler..... | 66 |
| Tablo 6.16. Farklı süreç tiplerine ait adsorpsiyon izoterm sabitleri..... | 72 |
| Tablo 6.17. Farklı süreç tiplerine ait termodinamik sabitler..... | 75 |
| Tablo 7.1. İlgili literatürde renksizleştirme için geliştirilen en iyi uyumlu MNLR modelleri..... | 96 |

KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

| | |
|--------------------|--|
| ACON | Ortalama karbon oksitleme sayısı |
| AG20 | Asit Yeşili 20 |
| AK | Adsorbent konsantrasyonu (g L^{-1}) |
| AMS | Düzeltilmiş ortalama kare |
| ANOVA | Varyans analizi |
| AOPs | İleri oksidasyon süreçleri |
| ASS | Düzeltilmiş ortalama kareler toplamı |
| AT7 | Asit Turuncu 7 |
| BBD | Box-Behnken tasarımı |
| BBK | Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg L^{-1}) |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BY2 | Basit Sarı 2 |
| CBBA | Kömür bazlı kül |
| CCD | Merkez karma tasarımı |
| CR | Congo Kırmızı |
| DBPC | Dehidrate edilmiş şekerpancarı karbonu |
| DF | Serbestlik derecesi |
| D-W | Durbin Watson istatistiği |
| EFO | Elektro-Fenton oksidasyonu |
| FTIR | Fourier Transform Infrared Spektrum |
| GAC | Toz aktif karbon |
| GLM | Genel doğrusal model |
| HE4R | Reaktif Sarı 84 |
| KOİ | Kimyasal oksijen ihtiyacı (%) |
| MB | Metil Mavisi |
| MG | Zümrüt Yeşili |
| MNLR | Çoklu doğrusal olmayan regresyon |
| MO | Metil Turuncu |
| NaOCl | Sodyum hipoklorit |
| p | Önem düzeyi |
| PB | Placket-Burman |
| PEF | Atımlı elektrik alan |
| PT | Süreç Tipi |
| r | Korelasyon katsayısı |
| $R^2_{\text{ÇV}}$ | Çoklu validasyon belirleme katsayısı |
| $R^2_{\text{düz}}$ | Düzeltilmiş belirleme katsayısı |
| RB19 | Reaktif Siyah 19 |

| | |
|------------------|---|
| RB220 | Reaktif Mavi 220 |
| RB28 | Reaktif Mavi 28 |
| RB4 | Reaktif Siyah 4 |
| RB5 | Reaktif Siyah 5 |
| RDBN % 150 | Reaktif Koyu Siyah N % 150 |
| RhB | Rodamin Mavi |
| RK195 / RR195 | Reaktif Kırmızı 195 |
| RR198 | Reaktif Kırmızı 198 |
| RR2 | Reaktif Kırmızı 2 |
| RR22 | Reaktif Kırmızı 22 |
| RS | Reaksiyon süresi (dk) |
| RSM | Cevap yüzey yöntemi |
| RST | Renksizleştirme süreci tipleri |
| RV | Renksizleştirme verimi (%) |
| RY15 | Reaktif Sarı 15 |
| SE | Standart hata |
| SEP | Sepiyolit |
| SSS | Ardışık ortalama kareler toplamı |
| T | Sıcaklık (°C, K) |
| TiO ₂ | Titanyum dioksit (mg L ⁻¹) |
| TDNA13 | Turuncu DNA 13 |
| TEM | Taramalı electron mikroskobu |
| TG/DTA | Termogravimetrik diferansiyel ısı analizi |
| TOA | Taguchi 3 boyutlu tasarımı |
| TOC | Toplam organik karbon |
| US | Ultrases |
| UV | Ultraviyole ışık |
| VM49 | Vertigo Mavi 49 |
| VNM | Vertigo Navy Marine, Reaktif Mavi 222 |
| XRD | X ışını kırınımı |
| VIF | Varyan enflasyon faktörü |

1. GİRİŞ

Sanayi devriminden sonra endüstrileşmede yaşanan hızlı artış günümüzde de devam etmektedir. Gelişen teknoloji ile ürün yelpazesinin genişlemesi, sentezlenen kompleks yapıdaki maddelerin çeşitliliğini de zenginleştirmiştir (*Tanyıldızı, 2011*). Bu durumun bir sonucu olarak ortaya çıkan endüstriyel atıklar, özellikle endüstriyel atık suların miktarındaki artış ve kalite karakteristiklerindeki bozulma, su ve toprakta geriye dönüşü olmayan tehlikeli durumlar ortaya çıkarmaktadır (*Amin, 2008*). Ülkemizin ekonomik büyümesinde önemli bir yer tutan ve en çok su tüketen sanayilerden biri olan tekstil endüstrisi, boyarmaddeler ve ağartıcılar gibi pek çok kompleks yapıli maddeleri kullanmakta ve bu da tekstil endüstrisi atık sularının ağır bir kirlilik yüküne sahip olmasına yol açmaktadır (*Orfao vd., 2006*).

Endüstriyel atık sular, farklı işletme maliyeti ve verimine sahip çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler ile arıtılabilmektedirler. Genellikle, boyarmadde içeren tekstil atıklarının arıtımı için adsorpsiyon, ozonlama, kimyasal flokulasyon ve çöktürme, membranla ayırma, iyon değişimi ve biyolojik arıtım süreçleri kullanılmaktadır (*Özer vd., 2007*). Bu yöntemlerin içerisinde özellikle aktif karbonla adsorpsiyon sıkça uygulanan etkin bir yöntemdir; ancak, işletme giderlerinin fazlalığı ve rejenerasyonundaki problemler büyük ölçekli çalışılmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle düşük maliyetli, yenilenebilir, aktif karbona alternatif olabilecek yeni

sorbentlere olan ihtiyaç artmaktadır. Bu amaçla kömür, talaş, kül, bentonit, silikajel, mısır koçanı, melas, pamuk sapları ve pek çok bitkisel kaynaklı küspe gibi çeşitli materyallerle çalışmalar yapılmakta ve başarılı sonuçlar elde edilmektedir (*Tanyıldızı, 2011; Gülnaz vd., 2006*).

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır (*Gupta ve Mittal, 2006*). Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye adsorbent denir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, katı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz-katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilir. Özellikle katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar (*Şeker, 2007*).

Adsorpsiyonun en büyük avantajı, birçok uygulama alanına sahip olması ve yeni alanlar için kullanımının her geçen gün artmasıdır. Adsorpsiyonun etkin olarak kullanıldığı süreçler; petrol fraksiyonlarından renk giderilmesi, tekstil atık sularından renk giderilmesi, bitkisel ve hayvansal yağlardan renk giderimi, evsel su kaynaklarından koku, tat ve renk giderimi şeklinde sıralanabilir (*Vermeulen, 1983; Özer, 2005*). Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler; ortam sıcaklığı ve pH’ı, adsorbentin özellikleri, karıştırma hızı, adsorbatın çözülebilirliği ve adsorbent moleküllerinin boyutudur (*Tanyıldızı, 2011*).

Son dönemlerde boyarmadde içerikli atık suların renksizleştirilmesinde ileri oksidasyon süreçleri (AOPs) giderek artan bir kullanım alanı bulmaktadır (*Hamdaoui vd., 2008*). Bu bağlamda sıklıkla tercih edilen yöntemlerden biri olan ultrases, sıvı içerisine gönderilen küçük mikro kabarcıkların oluşum, büyüme ve aniden patlama olaylarını içeren bir kavitasyon yankılanımı olgusuna dayanır (*Şayan, 2006a, b; Li vd.,*

2013; Zhou vd., 2012). Kavitasyon, çözeltili ortamına uygulanan ultrases etkisinin ortamdaki basıncı aniden yükseltmesi ve bu durumdan kaynaklanan ortamın köpüklenmesi durumudur (Şayan ve Edecan, 2008). Oluşan bu kavitasyon kabarcıkları ani sıcaklık ve basınç değişimine öncülük ederek yüzeydeki kütle transfer hızını artırır ve ara yüzeyde oluşan film tabakasını mümkün olabildiğince ince hale getirir. Bu etki boyarmaddelerin adsorbent yüzeyine tutunmasını kolaylaştırır (Hamdaoui vd., 2008).

Ultrasonik yayılım, bir akustik kavitasyon olgusu üzerine prensiplendirilmiş olup belirli bir frekanstaki sesin ışımlandığı çözeltili ortamında çok hızlı bir şekilde küçük mikro kabarcıkların oluşum, büyüme ve aniden patlamasını içeren bir döngü zinciri oluşturur (Hamdaoui vd., 2008). Bu noktada çözeltili ortamında döngü halinde oluşup patlayan kavitasyon kabarcıkları ortam basıncını ve sıcaklığını arttırıcı yönde bir etki yapar (Şayan, 2006b). Aynı zamanda bu kavitasyon olgusu, katı-sıvı süspansiyon sisteminin bazı yararlı özelliklerini de ortaya çıkarır (Şayan, 2006b). Bu etki katı yüzeyinde çok fazla sayıda mikro çatlaklara neden olur ve bu durum reaktanlar ile arasındaki yüzey alanının artmasını sağlar. Yine aynı şekilde katı reaktanın veya katalizörlerin de yüzeylerinin temizlenmesini sağlar (Şayan ve Edecan, 2008).

Ortamdaki akustik akım, sonik dalgalarla uyarılmış sıvının hareketine neden olur. Burada sonik dalgalarla uyarılan sıvı için artık ses etkisinin kavitasyon etkisine değil kinetik enerjiye dönüştüğü düşünülebilir (Zhou vd., 2013). Başka bir deyişle ultrasesin etki prensibi yüzeydeki kütle transfer hızını arttırabilmek için mümkün olabildiğince film tabakasını ince hale getirmektir. Son yıllarda genel bir çalışma konusu olan ses; bir ortamda moleküllerin hareketleri arasında meydana getirdikleri titreşimli hareketler sonucu yayılır. Bu hareket durgun suya taş atıldığında oluşan dalgacıklara benzetilebilir.

Sesin perdesi veya notası dalga serilerinin frekanslarına bağlı olarak üretilir (*Zhou vd., 2012*).

Günümüzde, özellikle atık suların renksizleştirilmesinde birleşik AOPs uygulamaları önemli bir uygulama alanı bulmuştur. Atık sulardan bu boyarmaddelerin etkin bir biçimde giderilmesi de hala araştırmacılar için önemini korumaktadır. Son yıllarda atık suların renksizleştirilmesinde, ultrases uygulamalarında görülen artış, araştırmacıları adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinde ultrases etkisinin araştırılmasına ve klasik yöntemlerin yerine ultrasesin doğrudan kullanılabilirliğini incelemeye yöneltmiştir.

Dolayısı ile bu çalışma kapsamında;

Reaktif bir boyarmadde sulu çözeltisinin soya küspesi ile renksizleştirilmesi; adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerinde incelenecektir. Böylece ultrasesin renksizleştirmede hem tek başına hem de mevcut süreçlere takviye amaçlı kullanılabilirliği test edilecektir. Ayrıca; süreç tipi, çözelti pH'ı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi açıklayıcı değişkenlerinin renksizleştirme verimine olan etkileri incelenecektir.

Bu amaç doğrultusunda, elde edilecek deneysel verilere istinaden ilk olarak betimleyici istatistikler çıkarılacak, daha sonra Genel Doğrusal Model (GLM) varyans analizini (ANOVA) takiben Tukey çoklu karşılaştırma testleri ile açıklayıcı değişkenlerin alt seviyeleri birbiriyle kıyaslanacak ve son olarak renksizleştirme verimini modellemek için çoklu doğrusal olmayan regresyon modelleri (MNL) üretilecek ve açıklayıcı değişkenler arası etkileşimler incelenecektir. Ayrıca herbir renksizleştirme sürecini tanımlamak için süreç tiplerine ait kinetik, termodinamik ve izoterm parametreleri hesaplanacaktır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Adsorpsiyon İle İlgili Çalışmalar

Tanyıldızı (2011), sulu çözeltilerden Reaktif Siyah 5 (RB5) boyarmaddesinin fıstık kabuğu ile adsorpsiyonunu, Placket-Burman (PB) ve Merkezi Karma Tasarım (CCD) deneysel tasarımları ile çalışmıştır. İlk olarak boyarmaddenin adsorpsiyonuna etki eden yedi faktör çalışılmış olup bunlar; başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, çözelti başlangıç pH'sı, adsorbent miktarı, sıcaklık, partikül boyutu, karıştırma hızı ve reaksiyon süresidir. PB tasarımı ile elde edilen sonuçlara göre bu yedi faktörden dört tanesi; başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'sı, adsorbent miktarı ve reaksiyon süresi, yanıt değişkeni olan adsorpsiyon sürecinin verimine etki eden açıklayıcı değişkenler olarak seçilmiştir. Bu faktörler ile CCD yardımıyla istatistiksel bir model geliştirilmiş ve yüksek bir belirleme katsayısı bulunmuştur ($R^2 = 0.95$). Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun doğrusal ve ikinci derece etkileri ile fıstık kabuğu miktarının ise doğrusal olan etkilerinin anlamlı oldukları bulunmuştur ($p < 0.05$). Ayrıca fıstık kabuğu miktarı ile başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arasındaki etkileşim, adsorpsiyon sürecinin verimi üzerine önemli bir etki göstermiştir. Sürece ait denge çalışmalarında Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmış ve sıcaklığın 20 °C'den 60 °C'ye çıkarılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin

(q_m) 50 mg g^{-1} 'dan 55.55 mg g^{-1} 'a artmıştır. Eldeki kinetik veriler sözde birinci ve sözde ikinci derece kinetik modellere uygulanmış olup, reaksiyon hız sabitleri farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonları için hesaplanmıştır. Çalışmada adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler; ortam sıcaklığı ve pH, adsorbentın özellikleri, karıştırma hızı, adsorbentın çözülebilirliği ve adsorbent moleküllerinin boyutu olarak belirtilmiştir.

- Çözelti Sıcaklığı: Adsorpsiyon süreci genellikle ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Kritik sıcaklık aşıldığında, fiziksel adsorpsiyon çok düşük bir denge değerine ulaşır. Sıcaklık arttığında, aktifleştirilmiş adsorpsiyon miktarı önem kazanır çünkü belirli zaman aralıklarında önemli miktarda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için hız yeterince büyüktür (*Treybal, 1980*).
- Çözelti pH'sı: Ortam pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon büyüklüğünü etkileyebilir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir.
- Adsorbentın Özellikleri: Partikül boyutu ve yüzey alanı kullanım açısından bir adsorbentın en önemli özelliğidir. Partikülün büyüklüğü azaldıkça adsorpsiyon hızı artar. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbentın dozajı ile lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj, çökelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişiklikler meydana getirmektedir.
- Karıştırma Hızı: Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma miktarına bağlı olarak ya film difüzyonu yada partikül difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında taneciğin etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyonu sınırlayıcı etkendir.

Deneysel çalışmalar, belli miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının (x/m) başlangıçta basınç veya konsantrasyon artışıyla hızlı bir artış ve daha sonra katı yüzeyinin dolmasıyla daha yavaş bir şekilde artış göstermektedir. x/m oranının basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir (Özer vd., 2007);

$$(x/m) = K_f P_e^{1/n} \quad (2.1.1)$$

$$(x/m) = K_f C_e^{1/n} \quad (2.1.2)$$

Bu eşitliklerde,

x : Adsorplanan madde miktarı (mg)

m : Kullanılan adsorbentin miktarı (g)

P_e : Denge durumunda adsorplanan gazın kısmi basıncı

C_e : Adsorplananın denge durumunda çözültideki konsantrasyonunu (mg L^{-1}) göstermektedir. K_f ve $1/n$ sabitler olup şu şekilde tayin edilebilirler. 2.1.2 nolu eşitliğin logaritması alınır (Özer vd., 2007);

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \ln K_f + \frac{\ln C_e}{n} \quad (2.1.3)$$

eşitliği elde edilir. $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln(x/m)$ 'in grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, kayması da $\ln K_f$ 'yi verir. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir, ancak bu uygulama dar bir aralık için geçerlidir (Berkem and Baykut, 1980).

Adsorbent tarafından adsorplanan miktar belli bir doygunluğa ulaştığında x/m oranı bir limite erişir (*Akkaya ve Özer, 2005*). Bu durum, tüm katı yüzeyi kapsayan ve adsorplanan maddenin monomoleküler bir tabaka oluşturmasına karşılıktır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareketle Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Adsorpsiyon hızı (*Özer vd., 2007*),

$$R_a = k_a P(1 - \theta) \quad (2.1.4)$$

Desorpsiyon hızı ise;

$$R_d = k_d \quad (2.1.5)$$

Denge halinde $R_a = R_d$ olduğundan (*Özer vd., 2007*),

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{k_a}{k_d} P \quad (2.1.6)$$

$k_a/k_d = K$ yazılabilir. Bu durumda son eşitlik;

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = KP \quad (2.1.7)$$

olarak yazılabilir. Bu eşitlikte K adsorpsiyon denge sabitidir. Eğer birim adsorbent tek tabaka kapasitesi q_{\max} ise $\theta = q/q_{\max}$ yazılabilir. Bu durumda 2.1.7 nolu eşitlik yeniden düzenlenirse;

$$\theta = \frac{q}{q_{\max}} = \frac{KP}{(1+KP)} \quad (2.1.8)$$

ya da başka bir ifade ile,

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_{\max} K} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.1.9)$$

eşitliği elde edilir. Son eşitliğin çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılabilmesi için P yerine C_e (mg L^{-1}) denge konsantrasyonunun yazılması gerekir.

q yerine de x/m yazılır ve yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{q_{\max} K} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.1.10)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte; x , m ve C_e ifadeleri, Freundlich eşitliğindeki ifadeler ile aynı anlamı ifade etmektedir. Bu ifadede de C_e 'ye karşı $C_e/(x/m)$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından sırasıyla q_{\max} ve K değerleri hesaplanabilir (Ruthven, 1984).

2.2. Ultrasesin Kullanıldığı Çalışmalar

Entezari ve arkadaşları (2008), ultrasesin kullanıldığı ve kullanılmadığı kesikli deney sisteminde Reaktif Siyah 5 (RB5) boyarmaddesinin giderimini çalışmışlardır. Bu iki süreç tipinde giderim verimi üzerinde etkili olan; temas süresi, adsorbent miktarı ve kirlilik konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisini inceleyebilmek için kesikli sistemde katı faz üzerine olan adsorpsiyon deneylerini yapmışlardır. Deneysel veriler Freundlich izoterm modeli ile çok iyi bir uyum sağlamış ve ultrasesin kullanılmadığı deneylerde k_f ve $1/n$ sabitleri sırası ile 28.2 ve 7.4, 20 kHz'de ultrasesin kullanıldığı deneylerde ise k_f ve $1/n$ sabitleri sırası ile 0.13 ve 0.38 olarak hesaplanmıştır. Farklı kinetik modellere uygulanan deneysel veriler sözde birinci mertebe kinetik modeli ile iyi bir uyum göstermiştir. Sonikasyon sistemi için 20 kHz ve 500 kHz olmak üzere iki farklı ultrasonik jeneratör kullanmışlar ve çalışmalarını RB5 boyarmaddesi adsorbent kullanılmadan yüksek frekanslı cihaz ile 60 dk'lık bir sonikasyon sonunda giderilebileceğini göstermiştir.

Aleppo pine (*Pirus halepensis*) türü çam ağacı yapraklarının zümrüt yeşili (MG) boyarmaddesinin sulu çözeltilerden ultrases destekli gideriminde uygun bir adsorbent olabilirliğinin test edildiği bu çalışmada Hamdaoui ve arkadaşları (2008), kesikli bir sistemde denge ve kinetik çalışmalarını yürütmüşlerdir. Adsorpsiyon deneyleri adsorpsiyon kapasitesinin işletme değişkenlerine bağlı olduğunu ispatlamıştır. Ultrases varlığında hem reaksiyon hızı hem de adsorplanan MG miktarı bariz bir şekilde artmıştır. Ultrases destekli boyarmadde giderimi, boyarmadde konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması, adsorbent dozunun azaltılması ve iyonik bağın zayıflaması ile artmıştır. Karıştırma ve ultrasesin birlikte kullanılması boyarmaddenin giderimindeki gelişime öncülük etmiştir. Partiküller arası difüzyon adsorpsiyon kinetiğini kontrol etmekle beraber bu parametreye ait katsayı sadece ultrases eşliğinde karıştırmalı sürece göre 1.7 kat, ultrases ve karıştırmanın birlikte kullanıldığı süreçte ise karıştırmalı sürece göre 3.6 kat artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi Freundlich modeline belirlenmiş ve ultrasesin adsorbentin adsorpsiyon özelliğini geliştirdiği kanıtlanmıştır. Boyarmadde adsorpsiyonunun geliştirilmesinde ultrasesin etkisi ısı özellikler gibi fiziksel ve mekanik etkilerin çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. MG ile kontamine olmuş atıksuların arıtılmasında ultrases ve karıştırmanın birlikte kullanılması adsorpsiyon süreci için önemli görülmüştür.

Tekstil endüstrisi büyük miktarlarda atık su üreten farklı süreçler içerir. Atık suların zorlu ve dirençli yapıda olmalarından dolayı çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin kombinasyonu ile boyarmaddelerin renksizleştirilmesinde iyileştirmeler yapılabilir. Ultrasonikasyon gelişmiş bir oksidasyon süreci olup organik bileşiklerin yapısını bozmak ve/veya parçalamak için kullanılır.

Ultrasonikasyon, yüksek konsantrasyonlu okside olmuş türlerinden dolayı çevresel iyileştirmelerde kullanılabilir bir potansiyele sahiptir. Onat ve arkadaşları (2010), yapmış oldukları bu çalışmada Reaktif Kırmızı (RR2), Reaktif Siyah 4 (RB4) ve Basit Sarı 2 (BY2) boyarmaddelerini kullanmışlardır. Deneysel çalışmanın ilk basamağı olarak 20 kHz'de sürekli olarak ultrasonik ışıltama ile boyarmaddeler renksizleştirilmiş, ikinci olarak renksizleştirme işlemi *Rhodotorula mucilaginosa* ile mikrobiyolojik olarak denenmiş ve son olarak ultrasonik ve mikrobiyolojik süreçler birlikte kullanılmıştır. En yüksek renksizleştirme verimi %93 ile RR2 boyarmaddesinde 50 mg L⁻¹ başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve 6 mg L⁻¹ hücre konsantrasyonunda, en düşük renksizleştirme verimi ise %25 ile BY2 boyarmaddesinde 100 mg L⁻¹ başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve 4 mg L⁻¹ hücre konsantrasyonunda elde etmişlerdir.

2.3. Ultrasesin Farklı Süreçler İle Birlikte Kullanıldığı Çalışmalar

Endüstriyel kaynaklı boyarmadde içeren atıksuların arıtımı zordur ve ileri arıtma tekniği gerektirir. Adsorpsiyonun bu tür atıksuların arıtımında en yaygın ve en etkili yöntemlerden biri olarak kullanıldığı bilinmektedir. Şayan (2006b), toz aktif karbon ile ultrasesi birlikte kullanılarak Reaktif Sarı 84 (HE4R) boyarmaddesi ihtiva eden sentetik olarak hazırlanmış atıksudan en iyi renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimini araştırmıştır. Boya konsantrasyonu, reaksiyon süresi, ultrases gücü, sıcaklık, toz aktif karbon konsantrasyonu, ve pH değişkenlerinin etkisi incelenmiştir. Fraksiyonel faktöriyel tasarım ve ortogonal merkezi tasarım yöntemleri kullanılarak boyarmadde ve KOİ giderimi verimi ilgili parametreler arasında varyans analizi

yardımıyla istatistiksel bir model geliştirmiş ve optimum değerler Matlab yardımıyla bulunmaya çalışmıştır. Ultrases ile %80.6 renksizleştirme verimi yakalanmıştır. Hemen ardından ultrases ve aktif karbonun birlikte kullanıldığı süreç, renk gidermek ve KOİ değerini azaltmak için sentetik tekstil atık suyuna uygulanmış ve optimum şartlarda renksizleştirme ve KOİ verimleri için sırası ile %99.9 ve %85.2 değerlerine ulaşılmıştır.

Korkut ve arkadaşları (2010), Pb(II) ve Cu(II) toksik ağır metal katyonlarının doğal bentonit ile adsorpsiyonu ve ultrasonik desorpsiyonunu tayin etmiş ve adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerini faktöriyel tasarım yaklaşımı ile modellemişlerdir. Hiçbir işleme tabi tutulmamış bentonitin, Pb(II) ve Cu(II) ağır metallerinin sulu ve asidik çözeltilerde farklı pH değerlerinde giderme yeteneği; farklı metal konsantrasyonlarında, adsorbent miktarlarında, sıcaklıklarında, karıştırma hızlarında ve temas sürelerinde çalışılmıştır. Karıştırma hızı ve metal konsantrasyonu dışındaki aynı faktörler desorpsiyon süreci için de uygulanmıştır. Ultrasonik güç desorpsiyon sürecinde karıştırma hızı yerine kullanılmıştır. Alevli atomik adsorpsiyon spektrometresi Pb(II) ve Cu(II) ağır metallerinin konsantrasyonlarını deneylerden önce ve sonra ölçmek için kullanılmıştır. Deney sonuçlarına göre %99'u aşkın bir adsorpsiyon verimi Pb(II) ve Cu(II) ağır metalleri için elde edilmiş olup, bu metaller için sırası ile %28.7 ve %66.6 desorpsiyon verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinden elde edilen modellerin detaylı mekanizma araştırmalarına zemin hazırlayacağı ve pilot veya endüstriyel ölçüde uygulamalara yararlı olacağı düşünülmektedir.

Trifenilmetan türünden olan Zümrüt yeşili (MG) boyarmaddesinden oluşan atıksuları renksizleştirmek üzere kurdukları ultrasonik destekli ozon oksidasyonu sürecinde Zhou ve arkadaşları (2012), sıcaklık, başlangıç pH'sı, reaksiyon süresi, 20

kHz düşük frekanslı ultrasonik gücü ve ozon konsantrasyonu olmak üzere toplam beş faktörü incelemişlerdir. İşletme parametrelerinin optimize edilmesi ve faktörler arasında etkileşimler ile renk giderim hızına etki eden ana faktörlerin belirlenmesi için cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanılmıştır. 1000 mg L⁻¹ boyarmadde konsantrasyonunda, 10 dk'lık reaksiyon süresinde, 0.17 g L⁻¹ ozon konsantrasyonunda, 60 W'lık ultrasonik güçte, başlangıç pH'sı 5.2 ve sıcaklık 39.8 °C iken en yüksek renk giderimi değerine ulaşılmıştır. En uygun şartlar göstermiştir ki; yüksek konsantrasyonlu MG boyarmaddesini içeren atıksuların renksizleştirilmesinde ultrases destekli ozon oksidasyonu prosesi hızlı, verimli ve düşük enerji tüketimli bir yöntemdir.

Zhou ve arkadaşları (2013), MG boyarmaddesinin ultrases destekli ozon oksidasyonu süreci ile renksizleştirilmesinde ultrasesin destekleyici etkisini kanıtlamaya çalışmışlar ve MG boyarmaddesinin bozunmasındaki reaksiyon kinetiğini incelemişlerdir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 100 mg L⁻¹ ile 1000 mg L⁻¹ arasında değiştiği deneylerde MG boyarmaddesi sözde birinci derece kinetik modele göre renksizleştirilmiştir. Ultrases, ozon ile eş zamanlı uygulandığında sözde birinci derece hız sabitinin yükseldiği ve MG boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonun yarısına kadar olan renksizleştirme işlemi, 185 s'nin altında gerçekleştiği belirlenmiştir. Dahası, ozon ile MG boyarmaddesi arasındaki stokiometrik oran ultrases ile 2.0 mol değerine iyileştirilmiş, böylelikle tek başına ozonun kullanıldığı süreçlerle kıyaslandığında %11 oksidant eklentisi korunmuştur. Elde edilen sonuçlar ultrases uygulamasının reaksiyon süresini ve ozon dozunu azalttığını göstermiştir. MG boyarmaddesinin bozunması üç ana yaklaşım içermektedir ve MG boyarmaddesi ile hidroksil grupları arasındaki reaksiyonun birleşme reaksiyonunda ziyade yer değiştirme

reaksiyonu olduğunu ileri sürmektedir.

Li ve arkadaşları (2013), bölgesel bir mühimmat tesisinden topladıkları atıksuları ultrases/Fenton kombine sürecinde muamele etmişlerdir. Arıtma verimine tesir edebilecek; pH, reaksiyon süresi, ultrases enerji yoğunluğu, başlangıç toplam organik karbon (TOC) konsantrasyonu ve Fe(II)/H₂O₂ molar oranı gibi faktörlerin etkileri araştırılmıştır. TOC, KOİ ve renk gibi yanıt değişkenlerinin giderimlerinin azalan pH ve artan sıcaklık ve ultrases yoğunluğu ile artışı gözlemlenmiştir. 10 dk'lık bir sürede renk gideriminde %85 değerine ulaşılmasına rağmen TOC ve KOİ giderimi yavaş olmuş 10 dk'lık bu süre zarfında yaklaşık her ikisinde %20'ye ulaşabilmiştir. Ancak 120 dk sonunda TOC ve KOİ giderimi sırası ile %65 ve %92 değerlerine ulaşmıştır. En uygun Fe(II)/H₂O₂ molar oranı TOC ve KOİ giderimi için 500 olarak bulunmuştur. Sonuçlar, ortalama karbon oksitleme sayısının (ACON); TOC, KOİ ve renk giderimi verimleri ile paralel olduğunu göstermiştir. *Escherichia coli*'nin solunum hızı yardımı ile muamele edilen atık suyun toksisitesindeki azalış tayin edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları (2006), ultrases (US) ve ozonun birlikte kullanıldığı bir süreçte bir azo boya olan metil turuncu (MO) boyarmaddesini renksizleştirmeye çalışmışlar ve deneylerinde ultrasonik güç, ozon gaz akış hızı, gaz ozon konsantrasyonu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, pH ve MO renksizleştirmesindeki hidroksil radikallerini süpürücülerin etkilerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar MO boyarmaddesinin renksizleştirilmesinde US destekli ozonasyonun sinerjik bir etki ortaya çıkardığını göstermiştir. Sistem sıcaklığı US yayınının ısı etkisinden dolayı yükselmiş ve bu durum ortaya çıkan sinerjik etkiyi daha anlamlı kılmıştır. MO boyarmaddesinin renksizleştirilmesi sözde birinci derece kinetik modele uygunluk göstermiş ve

renksizleştirme hızı ultrasonik güç, ozon gaz akış hızı ve gaz ozon konsantrasyonu ile doğru orantılı başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile ters orantılı olarak değişmiştir. pH ve NaCO₃'ün renksizleştirme hızı üzerinde çok az bir etkisinin olduğu görülmüş, bu durumun düşük frekanslı US destekli ozon sürecinin temelde radikal reaksiyondan daha çok doğrudan bir reaksiyon olduğuna işaret ettiği belirtilmiştir.

Bu çalışmada, ultrases(US), US/TiO₂, ultraviyole(UV)/TiO₂ ve US/UV/TiO₂ sistemlerinde Reaktif Kırmızı 2 (RR2) boyarmaddesinin renksizleştirilmesine açıklık getirilmiştir. Wu ve Yu (2009), TiO₂ dozunun, pH'm ve sıcaklığın RR2 boyarmaddesinin renksizleştirilmesi üzerindeki etkilerini bir US/UV/ TiO₂ sisteminde tayin etmişlerdir. Sözde birinci derece renksizleştirme hız sabiti 0.5, 1.0 ve 2.0 g L⁻¹ TiO₂ değerleri için sırasıyla 0.45, 0.57 ve 0.94 sa⁻¹ olarak bulunmuştur. US/UV/ TiO₂ sisteminde renksizleştirme hızı sıcaklık ile doğru pH ile ters orantılı bir değişim göstermiştir. pH 7'de renksizleştirme hızları sırası ile US/UV/ TiO₂ için 0.94 sa⁻¹> UV/TiO₂ için 0.85 sa⁻¹> US/TiO₂ için 0.25 sa⁻¹>US olarak elde edilmiştir. US/UV/TiO₂ sisteminde aktivasyon enerjisi değerleri pH 4, 7 ve 10 için sırasıyla 6.5, 11.6 ve 21.3 kj mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar; US/UV/TiO₂ sistemindeki RR2 boyarmaddesinin renksizleştirilmesinin difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu önermiştir.

Wu (2008), çalışmasında ultraviyole(UV)/ZnO sisteminde Reaktif Kırmızı 198 (RR198) boyarmaddesinin renksizleştirilmesinde ultrases (US) yayınının etkilerini tartışmıştır. ZnO dozu, pH ve NaCl veya bir radikal süpürücünün etkilerinin incelendiği bu çalışmada UV/ZnO sisteminde RR198 boyarmaddesinin renksizleştirilme hızının pH ve ZnO dozunun (0.1–1.0 g L⁻¹) artması ile artış gösterdiği belirlenmiştir. US, UV

temelli sistemde renksizleştirme hızını ivmelenmiştir. NaCl varlığındaki iyileştirme, yüklenebilir US/ZnO sistemindeki kavitasyon patlamaları üzerindeki RR198 boyarmaddesinin paylaşımında bir artışa neden olmuştur. pH 7'de UV/US/ZnO, UV/ZnO, US/ZnO, UV/US ve US süreçlerinin renksizleştirme hız sabitleri sırası ile 0.073, 0.053, 0.002, 0.002 ve 0.001 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. UV/ZnO ve UV/US/ZnO sistemlerine 1-bütanol eklenmesi ile renksizleştirme hızı etkin bir biçimde inhibe olmuştur. Bu durumun RR198 boyarmaddesinin ana parçalanma mekanizmasının yığın sıvı içerisindeki hidroksil radikallerinin kimyasal oksidasyonu ile gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Sonuçlar UV/US/ZnO sisteminin RR198 boyarmaddesinin tamamını renksizleştiremediğini ama etkin bir biçimde mineralize ettiğini ortaya çıkarmıştır.

Voncina ve Majcen-Le-Marechal (2003), ultrases destekli ve ultrases/H₂O₂ kombine süreçlerinde altı farklı vinilsülfon grubu boyarmaddenin (Reaktif Sarı 15 (RY15), Reaktif Kırmızı 22 (RR22), Reaktif Mavi 28 (RB28), Remazol Koyu Siyah N %150 (RDBN 150%), Reaktif Mavi 220 (RB220) ve Reaktif Siyah 5 (RB5)), renksizleştirilmesini incelemişlerdir. 0.23 mol L⁻¹ ve 3.49 mol L⁻¹ olmak üzere iki farklı H₂O₂ konsantrasyonunda ilgili deneyleri yapmışlardır. Ultrases veriminin H₂O₂ varlığında anlamlı bir şekilde iyileştiği gözlemlenmiştir. Ultrasesin tek kullanıldığı sürece göre US/H₂O₂ kombinasyonu iki kat daha hızlı boyarmadde bozunması yapmış ve yüksek konsantrasyonda H₂O₂ içeren deneylerde daha yüksek verimlerde renksizleştirme gözlemlenmiştir.

Şayan ve Edecan (2008), Reaktif Siyah 19 (RB19) boyarmaddesinin renksizleştirilmesini; ultrases, aktif karbon adsorpsiyonu ve ultrases/aktif karbonun kombine süreçlerinde çalışmışlardır. Ultrases gücü, sıcaklık, zaman, aktif karbon

konsantrasyonu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve çözelti başlangıç pH'sı gibi açıklayıcı değişkenlerinin, yanıt değişkeni olan renksizleştirme verimi üzerine etkilerini CCD ile incelemiştir. RB19 boyarmaddesinin renksizleştirilmesi istatistiksel olarak modellenmiş ve Matlab bilgisayar programı yardımı ile optimizasyonu yapılmıştır. Optimum şartlarda tamamlanan ultrases, aktif karbon adsorpsiyonu ve ultrases/aktif karbon kombine süreçlerinde sırası ile %36, %91 ve %99.9 renksizleştirme sağlamışlardır. Ultrasonik yayılım (parçalama) uygulamaları RB19 boyarmaddesinin renksizleştirilmesinde aktif karbon adsorpsiyonuna göre kârlı bulunmuştur.

Zhang ve Zheng (2009); Box-Behnken (BBD) tasarımına dayanan cevap yüzey yönteminin (RSM), H₂O₂ varlığında ultrasonik yayılım ile Asit Yeşili 20 (AG20) boyarmaddesinin renksizleştirilmesindeki işletme şartlarının optimizasyonuna başarı ile uygulandığını rapor etmiştir. Bu çalışmada, üç açıklayıcı değişkenin (ultrasonik güç, başlangıç pH'sı ve H₂O₂ konsantrasyonu) AG20 boyarmaddesinin renksizleştirilmesindeki verimi üzerine etkileri ölçülmüştür. İkinci derece bir model AG20 boyarmaddesinin renksizleştirilmesindeki verimi ifade etmek için ileri sürmüşler ve ANOVA ile bu ikinci derece modelin dizayn alanını gösterdiği kanıtlamışlardır. AG20 boyarmaddesinin renksizleştirilmesindeki en uygun işletme şartları 1.08 W mL⁻¹ ultrasonik güç yoğunluğu, 4.85 başlangıç pH'sı, 1.94 mM H₂O₂ konsantrasyonu olarak bulunmuştur. En uygun şartlara göre RSM ile %96.8 renksizleştirme verimi tahmininde bulunulmuş ve sonuçları teyit etmek için bulunan en uygun şartlarla yapılan deneyler ile %96.3 renksizleştirme verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar; AG20 boyarmaddesinin renksizleştirilmesindeki işletme şartlarının optimizasyonunda, Box-Behnken tasarımına dayanan RSM'nin hassas ve güvenilir bir yöntem olduğunu teyit etmiştir.

Elektro-Fenton oksidasyon (EFO) süreci ile kombine sonikasyon(US), Reaktif Siyah 5 (RB5) boyarmaddesinin bozunmasında ve sentetik tekstil atıksularının KOİ azaltılmasında farklı işletme şartlarında incelenmiştir. Şahinkaya (2013), çalışmasında pH'ın 3.0, DC akımının 0.25 A, H₂O₂ dozunun 800 mg L⁻¹ ve elektrod mesafesinin 2.5 cm olduğu şartları, EF ve US/EF kombine süreçleri için en uygun işletme şartları olarak bulmuştur. Fakat US/EF süreci EF süreci ile karşılaştırıldığında KOİ ve renk giderimi üzerinde ihmal edilebilir bir gelişme olduğu görülmüş ve EF üzerine US yayılımının neredeyse etkisiz olduğu gösterilmiştir.

2.4. Reaktif Kırmızı 195 (RK195) Boyarmaddesinin Renksizleştirilmesi İle İlgili Çalışmalar

Belessi ve arkadaşları (2009), Reaktif Kırmızı 195 (RR195) ticari azo boyarmaddesini, TiO₂'nin karanlıkta ve oda şartlarındaki adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için model boyarmadde olarak seçmişlerdir. Sentezlenen TiO₂ nanopartikülleri; x ışını kırınımı (XRD), yüzey alanı ve por ölçümü (Brunauer–Emmett–Teller, BET), sıcaklık dağılımı (TG/DTA) ve taramalı elektron mikroskobu (TEM) ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Sıvı süspansiyon TiO₂'in haldeki RR195 boyarmaddesini verimli bir şekilde adsorpladığı ispatlanmıştır. Başlangıç pH'sı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve adsorbent konsantrasyonu gibi çeşitli değişkenler ile optimum adsorpsiyon şartlarını bulmak için deneyler icra edilmiş ve optimum pH değeri 3.0 olarak bulunmuştur. KOİ değerindeki önemli azalmanın yanında renk gideriminde başarılı sonuçlara ulaşılmıştır. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon

izoterm modellerine uygulanmış ve maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi Langmuir modelinden pH değeri 3.0 iken 87 mg g^{-1} olarak elde edilmiştir. İcra edilen kinetik çalışmalar göstermiştir ki; dengeye ulaşma süresi bir saat sürmüştür ve ilk 30 dk'lık periyotta hızlı bir adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Sözde birinci merteye, sözde ikinci merteye ve partiküller arası difüzyon modeli olmak üzere üç farklı kinetik modele uygulanan deneysel veriler sözde ikinci derece kinetik model ile iyi bir uyum göstermiştir.

Dursun ve Tepe (2011), bu çalışmalarında düşük maliyetli bir zirai yan ürün olan dehidrate edilmiş şekerpancarı küspesi karbonunu (DBPC) adsorbent olarak kullanarak sulu çözeltilerden Reaktif Kırmızı 195 (RR195) boyarmaddesinin giderimini çalışmışlardır. DBPC'nin yüzey alanını BET analizi ile $9.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlar adsorpsiyonun çözelti pH'sına güçlü bir biçimde bağlı olduğunu göstermiş ve optimum pH olarak 1.0 seçilmiştir. Maksimum boyarmadde adsorpsiyon kapasitesi olarak pH 1.0 ve 50°C için 58.0 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlaması için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modelleri uygulanmış ve deneysel verilerin Freundlich modeli ile iyi bir uyum içerisinde olduğu rapor edilmiştir. Kütle transferi ve kinetik modeller, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak ve potansiyel olarak hızı kontrol eden basamakları belirlemek için uygulanmış ve dış kütle transferi ile partiküller içi difüzyonun adsorpsiyon mekanizmasında etkin bir rol oynadığını ve adsorpsiyon mekanizmasının sözde birinci merteye kinetiği uyumluluk gösterdiğini belirtmişlerdir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), standart entalpi değişimi (ΔH) ve standart entropi değişimi (ΔS) gibi süreci tanımlayan termodinamik parametreleri hesaplamış olup, DBPC ile RR195

boyarmaddesinin adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

3. MOTİVASYON

İlgili literatür özeti göz önüne alındığında büyük bir çevresel kirliliğe yol açan, özellikle boyarmadde ihtiva eden endüstriyel atıksularının giderimi büyük bir önem arz eder. Son dönemlerde gelinen nokta ise giderim ile esas ulaşılmak istenilen atıksuların renksizleştirilmesi olduğudur (*Zhou vd., 2012,2013; Tanyıldızı, 2011; Hamdaoui 2009; Hamdaoui vd., 2008*). Özellikle laboratuvar ortamında deiyonize su ile yüksek saflıkta hazırlanan reaktif boyarmadde sulu çözeltileri, eser miktarda ve ihmal edilebilen safsızlıklar dışında sadece renksizleştirilecek ve çözelti ortamına rengini veren organik yapıdaki boyarmaddeyi içermektedir. Atıksular çeşitli arıtma işlemlerinden sonra belirli standartlar dahilinde çevreye salınmamakta ve bu durum ekosistemde ciddi bir tahribata yol açmaktadır (*Külköylüoğlu vd., 2003; Külköylüoğlu, 2002; Wali vd., 2009*). Bunun nedeni, özellikle göl ve sulak alanlarda su yüzeyinde biriken boyarmaddelerin, hem iç kısımlara güneş ışınlarının girmesini engellemesine hem de iç kısımların oksijensiz kalmasına neden olup canlı yaşamını tehdit etmesidir (*Külköylüoğlu, 2002; Wali vd., 2009*).

Günümüzde adsorpsiyon vb fiziksel arıtma işlemlerinin yerini; genel adı AOPs olan ozon oksidasyonu, ultrases (sonikasyon yayını), Fenton süreçleri, fotokatalitik oksidasyon ve atımlı elektrik alanı (PEF) gibi süreçler almıştır. Özellikle bu süreçlerin içerisinde ultrases, atıksuların renksizleştirilmesinde hem getirdiği yüksek verimden hem de zaman üzerine yaptığı iyileştirmelerden dolayı çalışmalarda artan bir hızla

kullanılmaktadır. Atıksuların renksizleştirmesi üzerine değişik kapsamlarda yapılan çalışmalar bulunmasına rağmen bu durum çalışmaların daha verimli ve daha kısa sürede yapılabilirliği için geçerli değildir.

Ayrıca renksizleştirme için önerilen süreçlere ait kapsamlı bir tasarım detayına da rastlanmamıştır ve çalışmaların çok az bir kısmı istatistiksel modeller ile irdelenmiştir. Örneğin renksizleştirme ile ilgili bir süreci tanımlamakta kullanılan termodinamik parametreler veya renksizleştirme esnasında gerçekleşen reaksiyonu tanımlayan kinetik ve izoterm sabitleri ile birlikte, renksizleştirme verimini, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi açıklayıcı değişkenler ile ifade eden istatistiksel modellere ilgili literatürde nispeten az rastlanmaktadır. Bu alışma, (1) farklı boyarmaddelerin veya boyarmadde içeren atıksularının renksizleştirilmesine; (2) günümüzün en önemli evre sorunlarından biri olan atıksuların ekosistem üzerindeki tahribatına çözüm aranmasına; (3) kurulması düşünülen arıtma tesislerinin fizibilite çalışmalarına ve (4) işletilmekte olan tesislerin atıksu arıtma süreçlerinin geliştirilmesine yardımcı olabilir.

4. HİPOTEZ İFADELERİ

Planlanan deneysel çalışmalar ile C. I. Reaktif Kırmızı 195 (RK195) boyarmadde çözeltilisinin soya küspesi ile renksizleştirilmesi; adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon olmak üzere üç farklı süreç kullanılarak incelenmiştir. Bütün deneylerde; başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent miktarı, sıcaklık ve reaksiyon süresi, renksizleştirme verimini etkileyen açıklayıcı değişkenler (bağımsız değişkenler) olarak incelenmiştir. Bu bağlamda test edilecek hipotezler şöyledir:

- 1) Ultrasesin, renksizleştirme verimini yükselteceği düşünülmektedir; çünkü, ultrases; oluşturduğu akustik kavitasyon patlamaları ile çözelti içerisindeki katı/sıvı temas yüzeylerini artırarak ve ara yüzeydeki yığın film tabakasını incelterek kütle transferini hızlandırmaktadır (örneğin, *Hamdaoui, 2008; Şayan ve Edecan, 2008; Zhou vd., 2012, 2013*). Böylece daha çok boyarmaddenin adsorbent yüzeyinde tutunacağı için renksizleştirme verimi yükselecektir.
- 2) Süreç tipi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimini hem birbirinden bağımsız olarak hem de birbiriyle etkileşim içinde etkileyeceği tahmin edilmektedir.
- 3) Benzer çalışmalara ışık tutması ve/veya endüstriyel işletmelere yardımcı olabilmesi adına deneysel verilere istinaden renksizleştirme verimi için tahmin gücü yüksek çoklu doğrusal olmayan regresyon modelleri geliştirilecek ve çapraz doğrulaması (validasyonu) yapılacaktır.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

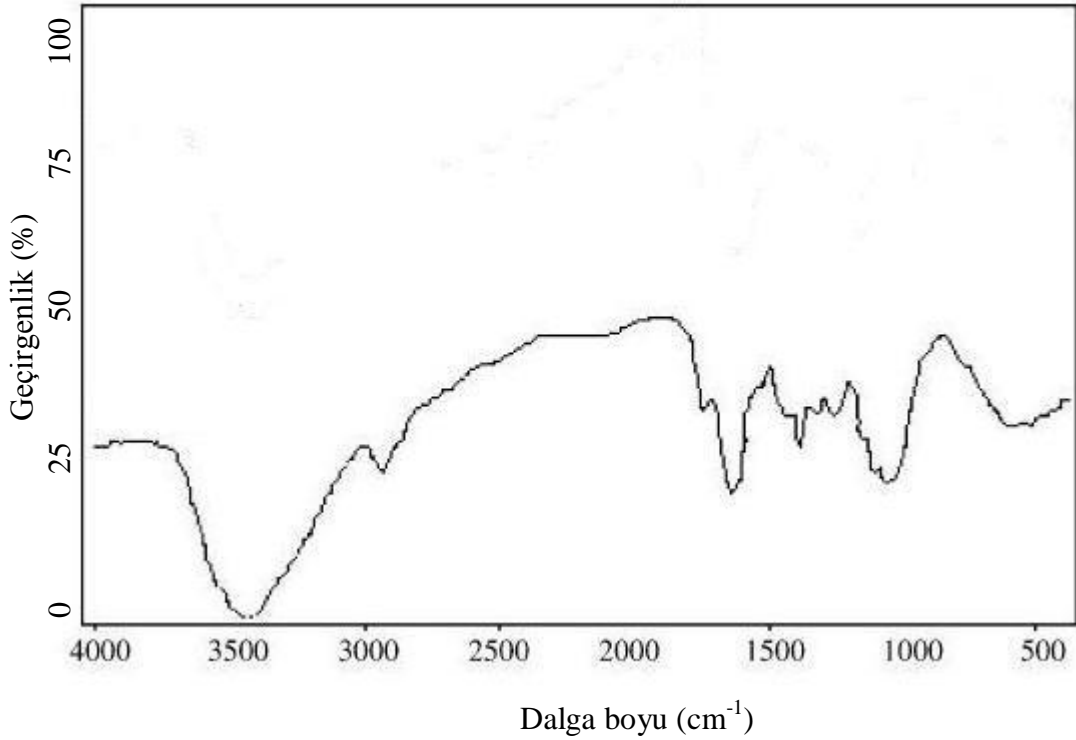
5.1. Deney Materyalleri

5.1.1. Adsorbent

Deneylerde adsorbent olarak kullanılan soya küspesi, Ordu Yağ Sanayi A.Ş.'den temin edilmiştir. Soya küspesi bilyalı bir değirmende öğütüldükten sonra, ASTM (American Society of Testing Materials) standart elekleri kullanılarak elenmiş ve farklı boyutlarda fraksiyonları elde edilmiştir. İlgili deneylerde, başka hiçbir işleme tabi tutulmadan -50+100 mesh fraksiyonundaki soya küspesi kullanılmıştır. Soya küspesini elemek için; ASTM E – 872 ve D – 1102 elekleri kullanılmıştır.

Soya küspesinin yüzey alanı ve porozite (gözeneklilik) değerleri, 77 K'de sıvı azotun (N₂) ilgili adsorbentin yüzeyine adsorpsiyonu temeline dayanan BET (ASAP 2020, Micrometrics Inc., USA) analizleri ile belirlenmiştir. Analizlerden önce soya küspesi, son basınç değeri 1.3×10^{-2} Pa olana kadar yaklaşık altı saat boyunca gaz giderme ön işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar soya küspesinin $2.08 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. 0.95 bağıl basınç değerinde tutulan sıvı azot miktarı kullanılarak soya küspesinin gözenekliliği hesaplanmış olup, elde edilen sonuçlar soya küspesinin oldukça gözenekli bir yüzey yapısına sahip olduğunu göstermiştir.

Ayrıca yapılan kızılötesi spektrum (FTIR) analizi ile soya küspesinin kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Kızılötesi spektrum analizleri, ortalama 16 taramada ve 400 – 4000 cm^{-1} aralığında KBr kullanılarak bir FTIR spektrometresi (ATI Unicam Mattson 1000) kullanılarak tayin edilmiştir. FTIR analizi için soya küspesi, ağırlıkça oranı 1:33 olacak şekilde (3 gr soya küspesine karşı 297 gr KBr) toprak halde ki KBr ile homojenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu karışımın tamamen topraklaşması için 490.3 MPa hidrolik basınç altında iki dakika muamele edilmiştir. 1 mm kalınlığında elde edilen topraklar 80 °C’de 120 dk boyunca bir fırında (DV452, Chanel, China) kurutulmuştur. Analizler 300 gr toprak haldeki saf KBr’nin referans olarak alınması ile gerçekleştirilmiştir (Şekil).



Şekil 5.1. Soya küspesinin FTIR analizi sonuçları.

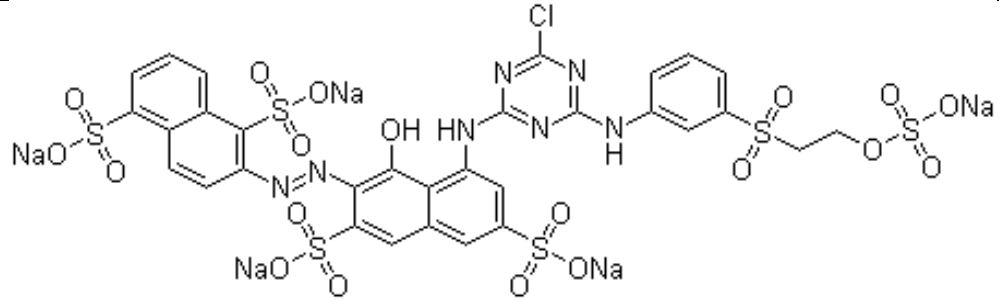
Soya küspesinin pH_{zpc} değeri Dincer ve arkadaşları (2007a) tarafından geliştirilen prosedür takip edilerek hesaplanmıştır. RK195 boyarmaddesi için pH_{IEP} değeri Babic ve arkadaşları (1999) tarafından geliştirilen prosedür takip edilerek hesaplanmıştır.

5.1.2. Boyarmadde

Tekstil fabrikalarında boyama işleminde kullanılan Reaktif Kırmızı 195 (C.I. Reactive Red 195, RK195) boyarmaddesi Düzce'deki yerel bir işletmeden temin edilmiştir (Tablo 5.1, Şekil 5.2). 1.0 g RK195 boyarmaddesinin 1 L hacminde balon jodede destile suda çözülmesi ile stok boyarmadde çözeltileri hazırlanmış ve gerekli seyreltmeler yapılarak farklı konsantrasyonlarda çözeltiler elde edilmiştir.

Tablo 5.1. Reaktif Kırmızı 195 boyarmaddesinin özellikleri (*Dursun ve Tepe, 2011*).

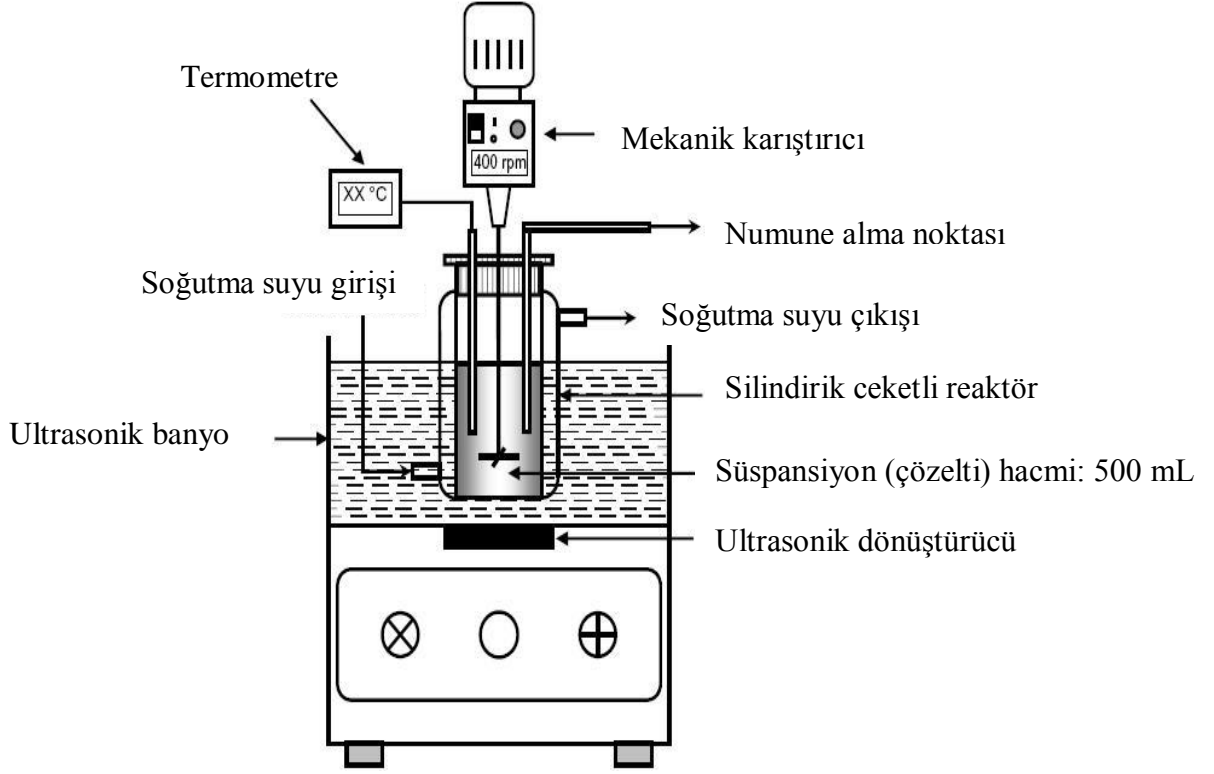
| Boyarmadde | Kimyasal Formül | Molekül Ağırlığı ($g\ mol^{-1}$) | λ_{max} (nm) |
|---------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Reaktif Kırmızı 195 | $C_{31}H_{19}ClN_7O_{19}S_6Na_5$ | 1136.31 | 540 |



Şekil 5.2. Reaktif Kırmızı 195 boyarmaddesinin molekül yapısı (*Dursun ve Tepe, 2011*).

5.2. Deneysel Yöntem

Kesikli bir sistemde gerçekleştirilen deneyler için 1 L hacminde, silindirik yapıda ve ceketli bir kap (reaktör) kullanılmıştır (Şekil 5.3). Katı taneciklerin iyi bir süspansiyon karakteristiğine sahip olması için reaktörün içerisine mekanik bir karıştırıcı (IKA RW 20 Kutay Grup, Türkiye) daldırılmış ve önceden belirlenen sabit bir karıştırma hızında (400 rpm) kullanılmıştır. Aynı zamanda reaktör, 40 kHz sabit frekans ve 510 W sabit güçde çalışan bir ultrasonik banyonun (WiseClean WUC D06H, Wisd Laboratory, Almanya) içerisine konumlandırılmıştır. Reaktif boyarmadde sulu çözeltilerinin renksizleştirilmesi için belirlenen deney parametreleri; adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerine uygulanmıştır. 500 mL sabit çözelti hacminde gerçekleştirilen deneylerde; süreç tipi, başlangıç çözelti pH'sı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.



Şekil 5.3. Kesikli deney sisteminin şematik gösterimi.

5.2.1. Çözeltilerin Analizi

RK195 boyarmaddesinin renksizleştirilmesi ile ilgili yapılan deneylerin tümünde öngörülen temas süresi olan dört saat boyunca belirli zaman aralıklarında alınan örnekler santrifüjlenerek katı kısmın çözeltiden ayrılması sağlanmıştır. Alınan numelerin santrifüjleme işlemi 5000 rpm'de 5 dk süre ile uygulanmıştır. Elde edilen sıvılardaki boyarmadde analizi, konsantrasyonu lineer tayin aralığına getirmek için gerektiğinde uygun seyreltmeler yapılarak spektrofotometrede (Shimadzu UV-2100, Biomerieux, Fransa) okunan absorpsiyon değerlerine karşılık gelen konsantrasyonların bulunmasıyla gerçekleştirilmiştir (EK A). RK195 boyarmaddesi için maksimum absorpsiyon değeri,

dalga boyu taramasıyla tespit edilen 540 nm'de değeriinde okunmuştur. Analizde kullanılan RK195 standart çözeltilisinin doğrusal tayin aralığındaki konsantrasyonları 1-100 mg L⁻¹ arasındadır. Standart çözeltilerin absorbens değeri okunarak konsantrasyona karşı absorbens grafiği çizilmiştir (EK A). Analiz edilecek olan örneklerin absorbens değeri okunarak kalibrasyon grafiğinden ilgili örneğin absorbensına karşılık gelen konsantrasyon belirlenmiş ve seyreltme faktörü de dikkate alınarak adsorplanan RK195 boyarmaddesi yüzdesi aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır (*Hamdaoui vd., 2008; Tanyıldızı, 2011*);

$$\text{Rensizleştirme Verimi (RV, \%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (5.2.1.1)$$

Bu eşitlikte; A_0 ve A_t , başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna ve herhangi bir t süresi sonunda çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonuna ait absorbens değeri göstermektedir. İlgili deneylerden sonra boyarmadde konsantrasyonları (C_{RK195}) kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak hesaplanmıştır (EK A). Ayrıca adsorbent birim kütlesi başına adsorplananın miktarını ifade eden ve adsorpsiyon kapasitesi veya adsorpsiyon yoğunluğu olarak da bilinen q (mg g⁻¹) değeri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (*Hamdaoui, 2008; Tanyıldızı, 2011; Zhou, 2013*);

$$q = \frac{(C_o - C_t) V}{m} \quad (5.2.1.2)$$

Burada, V ; çözelti hacmini (L) ve m ; kullanılan adsorbent kütlesini (g) göstermektedir.

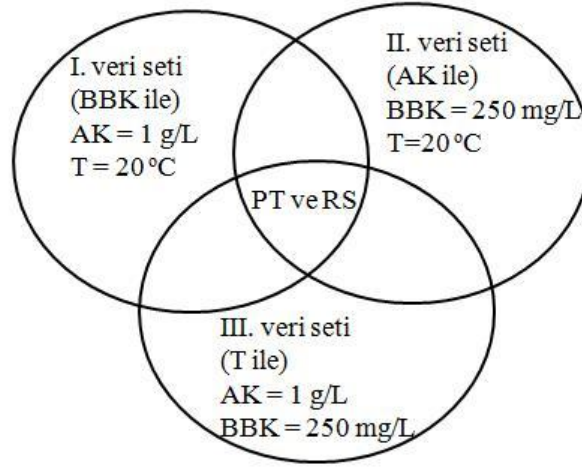
Ayrıca deneylerde adsorbent olarak kullanılan soya küspesinin sıfır nokta yükü (pH_{zpc}) zeta potansiyometresinde (Zetasizer, 3000HSA, Malvern, UK) okunmuş ve titrasyon metodu kullanılarak RK195 boyarmaddesinin izoelektrik noktası (pH_{iep}) tayin edilmiştir.

5.2.2. İstatistiksel Analiz

RK195 boyarmaddesinin renksizleştirilmesinin incelendiği deneysel çalışmalara ait betimleyici istatistikler; adsorpsiyon, ultrases ve ultases destekli adsorpsiyon olmak üzere üç süreç tipine, 200, 225, 250, 275 ve 325 $mg L^{-1}$ olmak üzere beş başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna, 0.5, 0.75, 1.0 ve 2.0 $g L^{-1}$ olmak üzere dört adsorbent konsantrasyonuna, 20, 30, 40 ve 50 $^{\circ}C$ olmak üzere dört sıcaklık değerine ve 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210 ve 240. dk olmak üzere 16 zaman diliminde ki toplam dört saatlik reaksiyon sürelerine göre hesaplanmıştır. Süreç tipi üç seviyeli bir kategorik değişken olduğu için MNLR modeline (kategorik değişken seviyesi – 1) şeklinde dâhil edilmiş ve ultases destekli adsorpsiyon süreç tipi karşılaştırmada referans olacak şekilde hariç bırakılmıştır. Bu betimleyici istatistikler; gözlem sayısı, standart hata, ortalama, ortanca, değer aralığı, çarpıklık ve basıklıktır. İlk olarak tüm deneysel verilere ait betimleyici istatistikler hesaplandıktan sonra, renksizleştirme verimine etki eden açıklayıcı değişkenlerin etkileri üç ayrı veri seti ile test edilmiştir. Bu veri setleri (Şekil 5.4);

1. sabit adsorbent konsantrasyonu ve sabit sıcaklıkta; başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, süreç tipi ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimi üzerine etkileri;

2. sabit başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve sabit sıcaklıkta; adsorbent konsantrasyonu, süreç tipi ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimi üzerine etkileri ve
3. sabit başlangıç boyarmadde ve adsorbent konsantrasyonlarında; sıcaklık, süreç tipi ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimi üzerine etkileri test edilmiştir.



Şekil 5.4. Kullanılan veri setlerinin şematik tasarımı.

Bu veri setlerine ANOVA-GLM uygulanmasının akabinde %95 güven aralığında Tukey çoklu karşılaştırması gerçekleştirilerek ortalama renksizleştirme verimi bakımından açıklayıcı değişkenlerin alt faktörleri arasında önemli farklılıkların olup olmadığı belirlenmiştir. Her bir veri setine Anderson-Darling normal dağılım testi uygulanmıştır. Aynı zamanda görsel olarak normallik varsayımını test etmek için görselleştirme grafikleri çizilmiştir. Görselleştirme grafikleri; normal olasılık grafiği, artık değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği, artık değerlerin histogramı ve artık değerlere karşı sıralanmış veriler grafiklerinden oluşmaktadır. Bu grafikler; ANOVA-

GLM ve MNLR parametrik testlerinin uygulanabilmesi için ön şartların (varsayımların) karşılanıp karşılanmadığını göstermektedir. Normal (Gaussian) dağılım durumunda normal olasılık grafiğinde ölçüm değerleri fazla sapma yapmadan düz referans çizgisini takip eder ve çizgiden uzaklaşması normallik kabulünün zayıfladığını gösterir (*Ryan ve Joiner, 1976; Arnold, 1990*). Artık değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği; tahmin edilen değerler artarken artık değerlerin de artmaya meğilli olması halinde (homojen) eşvaryans varsayımının ihlal edildiğini gösterir. Yani belirli bir desen içinde seri halinde artan veya azalan noktaların olması, eşvaryans varsayımının karşılanmadığını işaret eder. Eşvaryans varsayımının karşılanması için bu grafikteki 0 çizgisinin her iki tarafında rassal bir desenin belirmesi gerekmektedir. Histogram, normal dağılımın çarpıklık ve basıklık gibi genel karakteristiklerini gösteren bir keşif aracıdır. Artık değerlere karşı sıralanmış veriler grafiği ise otokorelasyonu görselleştirmeyi hedefleyerek (*Burn ve Ryan, 1983*) artıkların birbirleri ile ilintisiz oldukları varsayımının görsel olarak test edilmesine yardımcı olur (*Cook ve Weisberg, 1982*).

Çoklu doğrusal olmayan regresyon modelleri ile bir yandan renksizleştirme verimini tahmin edebilecek modeller üretilmiş öte yandan açıklayıcı değişkenler arasındaki etkileşim irdelenmiştir. Bu modellerin sonuçları; düzeltilmiş belirleme katsayısı ($R^2_{düz}$), çapraz validasyon (doğrulama) belirleme katsayısı ($R^2_{çv}$), varyasyon enflasyon faktörü (VIF), Durbin-Watson (D-W) istatistiği ve standart hata (SE) göz önünde tutularak yorumlanmıştır. Farklı tahmin güçlerindeki model ifadeleri içerisinde en sade ve en yüksek tahmin gücü olanı seçmek için en iyi alt küme prosedürü kullanılmıştır.

Birden fazla açıklayıcı değişkenin model ifadesine eklenmesi sadece belirleme

katsayısının (R^2) suni olaral şişmesine değil aynı zamanda açıklayıcı değişkenler arasında istenmeyen bir korelasyona da sebebiyet verir. Bu nedenle ilk durumunun giderimi için düzeltilmiş belirleme katsayısı ($R^2_{\text{düz}}$) kullanılır (Bates ve Watts, 1988a, b). Açıklayıcı değişkenler arasındaki çoklu doğrudanlık derecesi ise, varyasyon enflasyon faktörü (VIF) ile ifade edilir (Velleman ve Velsch, 1981). Çapraz validasyon (doğrulama) belirleme katsayısı (R^2_{CV}) ise modelin tahmin gücünü gösterir (Ratkovsky, 1990). Çapraz validasyonda, her bir ölçüm bir kereye mahsus elimine edilir ve kalan veriler ile elimine edilen veri için bir tahminde bulunulur ve bu durum tüm veriler için yapılır. Bu istatistiksel analizler Minitab 16.1 programı kullanılarak yapılmıştır (Minitab, Inc., State Collage, PA).

5.2.3. Kinetik, Termodinamik ve İzoterm Çalışmaları

Farklı sıcaklıklarda ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında yapılan deneylerden elde edilen veriler, üç farklı süreç tipinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonun; hız sabiti ve mertebesi gibi karakteristik özellikleri belirlemek için kullanılmıştır. Ayrıca bu kinetik parametrelerden yararlanarak her bir süreç tipinin ait aktivasyon enerjisi değerleri de hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi, pozitif bir değer olup bir maddenin reaksiyona girme isteğini ifade eder ve bir kimyasal reaksiyonun yüksek aktivasyon enerjisine sahip olması bu reaksiyonun daha zor başlayacağını gösterir (Özer vd., 2007; Özer, 2005).

İzoterm çalışmaları ile ilgili deneyler, başlangıç konsantrasyonu 225-500 mg L⁻¹ arasında değişen pH'sı 2 olan boyarmadde çözeltilerinin 1 g L⁻¹ dozunda soya küspesi

ile dört saat temas ettirilmesi ile gerçekleştirildi. İzotermle ilgili deneyler; 20, 30, 40 ve 50 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Çalışmanın bu bölümünde elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich eşitliklerine uygulanarak bütün renksizleştirme süreçleri için karakteristik olan izoterm sabitleri belirlendi. Son olarak, farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm denge verileri değerlendirilerek farklı süreçlere ait entalpi değişimi (ΔH), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplandı.

6. Bulgular

6.1. Betimleyici İstatistikler

Çarpıklık, veri setinin histogram grafiğinde sergilemiş olduğu simetriden sapmanın bir ölçüsüdür. Normal dağılımda 0 olan çarpıklık, -1.96 ile 1.96 aralığında olduğunda makul ve kabul edilebilir düzeydedir (*Arnold, 1990*). Sola dayalı (negatif) çarpıklık ortancanın medyandan küçük olduğunu, sağa dayalı (pozitif) çarpıklık ise ortancanın medyandan büyük olduğunu gösterir. Basıklık ise veri seti histogram grafiğinin sergilemiş olduğu dikliğin (pik) bir ölçüsüdür. Normal dağılımda 0 olan basıklık, -1.96 ile 1.96 aralığında olduğunda histogramdaki diklik (pozitif) ve düzlük (negatif) makul ve kabul edilebilir düzeydedir (*Arnold, 1990*). Pozitif basıklık histogramda keskin bir pike, negatif basıklık ise histogramda düz bir şekle sebebiyet verir.

Renksizleştirme süreci tiplerine ait betimleyici istatistikler göz önüne alındığında üç süreç tipi için de negatif (sola çarpıklık) görünmektedir (Tablo 6.1). Bu durum, deneysel verilerde sola çarpık Gaussian dağılımın olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerine ait çarpıklık değerlerinde sırasıyla artış görülmüştür. Aynı zamanda basıklık değerlerine bakıldığında adsorpsiyon süreci için basıklık derecesi yüksek (negatif kurtosis) iken, ultrases ve

ultrases destekli adsorpsiyon süreci için diklik derecesinin yüksek olduğu (pozitif kurtosis) görülmektedir (Tablo 6.1).

Tablo 6.1. Renksizleştirme süreci tiplerine (RST) göre renksizleştirme verimi verilerinin betimleyici istatistikleri.

| RST | <i>n</i> | Ortalama | SD | Ortanca | Aralık | Çarpıklık | Basıklık |
|-------------|----------|----------|------|---------|--------|-----------|----------|
| Adsorpsiyon | 176 | 50.8 | 15.6 | 52.7 | 64.5 | -0.62 | -0.45 |
| Ultrases | 176 | 62.0 | 13.4 | 66.6 | 63.3 | -1.32 | 1.55 |
| Kombinasyon | 176 | 66.3 | 13.4 | 70.4 | 62.8 | -1.19 | 1.18 |

Tablo 6.2. Sıcaklığa (T, °C) göre renksizleştirme verimi (RV, %) verilerinin betimleyici istatistikleri.

| T (°C) | <i>n</i> | Ortalama | SD | Ortanca | Aralık | Çarpıklık | Basıklık |
|--------|----------|----------|------|---------|--------|-----------|----------|
| 20 | 384 | 56.5 | 15.5 | 59.9 | 73.6 | -0.84 | 0.12 |
| 30 | 48 | 63.5 | 12.4 | 68.3 | 48.4 | -1.53 | 1.49 |
| 40 | 48 | 68.4 | 11.6 | 72.5 | 47.1 | -1.57 | 1.81 |
| 50 | 48 | 72.5 | 11.3 | 76.6 | 46.7 | -1.49 | 1.69 |

Sıcaklık verilerine ait betimleyici istatistikler incelendiğinde tüm sıcaklık değerleri için negatif çarpıklığın olduğu görülmektedir (Tablo 6.2). Reaksiyon süresine ait çarpıklık, pozitif olarak başlayıp reaksiyon süresinin sonlarına doğru giderek azalmış ve negatif çarpıklık olmuştur. Öte yandan basıklık değerleri ele alındığında, reaksiyonun 45. dk'sına kadar negatif basıklıkta artış; fakat, bu andan itibaren negatif basıklıkta azalış görülmektedir (Tablo 6.3). Başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna ait basıklık değerleri pozitif iken çarpıklık değerleri negatiftir (Tablo 6.4).

Tablo 6.3. Reaksiyon süresine (RS, dk) göre renksizleştirme verimi (RV, %) verilerinin betimleyici istatistikleri.

| RS (dk) | <i>n</i> | Ortalama | SD | Ortanca | Aralık | Çarpıklık | Basıklık |
|------------|----------|----------|------|---------|--------|-----------|----------|
| 0 | 33 | 27.7 | 10.6 | 26.7 | 43.3 | 0.51 | -0.37 |
| 5 | 33 | 43.8 | 14.5 | 43.6 | 56.1 | -0.08 | -0.62 |
| 10 | 33 | 51.1 | 15.1 | 52.8 | 57.9 | -0.37 | -0.66 |
| 15 | 33 | 55.0 | 14.7 | 57.4 | 57.4 | -0.42 | -0.69 |
| 20 | 33 | 57.5 | 14.0 | 60.1 | 55.1 | -0.41 | -0.72 |
| 25 | 33 | 59.3 | 13.2 | 61.7 | 52.0 | -0.38 | -0.77 |
| 30 | 33 | 60.8 | 12.4 | 63.1 | 49.1 | -0.34 | -0.82 |
| 45 | 33 | 63.2 | 10.9 | 64.7 | 43.1 | -0.32 | -0.82 |
| 60 | 33 | 64.7 | 10.1 | 65.5 | 39.3 | -0.33 | -0.76 |
| 75 | 33 | 65.6 | 9.6 | 67.1 | 36.1 | -0.36 | -0.72 |
| 90 | 33 | 66.2 | 9.3 | 68.1 | 34.5 | -0.41 | -0.61 |
| 120 | 33 | 67.0 | 9.2 | 69.4 | 33.7 | -0.5 | -0.44 |
| 150 | 33 | 67.7 | 9.1 | 69.8 | 33.5 | -0.58 | -0.31 |
| 180 | 33 | 68.1 | 9.1 | 70.4 | 33.7 | -0.64 | -0.23 |
| 210 | 33 | 68.5 | 9.2 | 70.8 | 33.8 | -0.68 | -0.17 |
| 240 | 33 | 68.6 | 9.2 | 71.2 | 33.8 | -0.68 | -0.15 |

Tablo 6.4. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna (BBK, mg L⁻¹) göre renksizleştirme verimi (RV, %) verilerinin betimleyici istatistikleri.

| BBK (mg L ⁻¹) | <i>n</i> | Ortalama | SD | Ortanca | Aralık | Çarpıklık | Basıklık |
|------------------------------|----------|----------|------|---------|--------|-----------|----------|
| 200 | 48 | 65.8 | 11.6 | 69.5 | 49.0 | -1.64 | 2.13 |
| 225 | 48 | 61.4 | 13.5 | 66.6 | 52.0 | -1.46 | 1.18 |
| 250 | 336 | 61.5 | 15.5 | 66.4 | 71.4 | -0.92 | 0.24 |
| 275 | 48 | 53.1 | 14.2 | 58.3 | 53.8 | -1.22 | 0.53 |
| 325 | 48 | 46.0 | 14.0 | 51.3 | 51.5 | -1.19 | 0.34 |

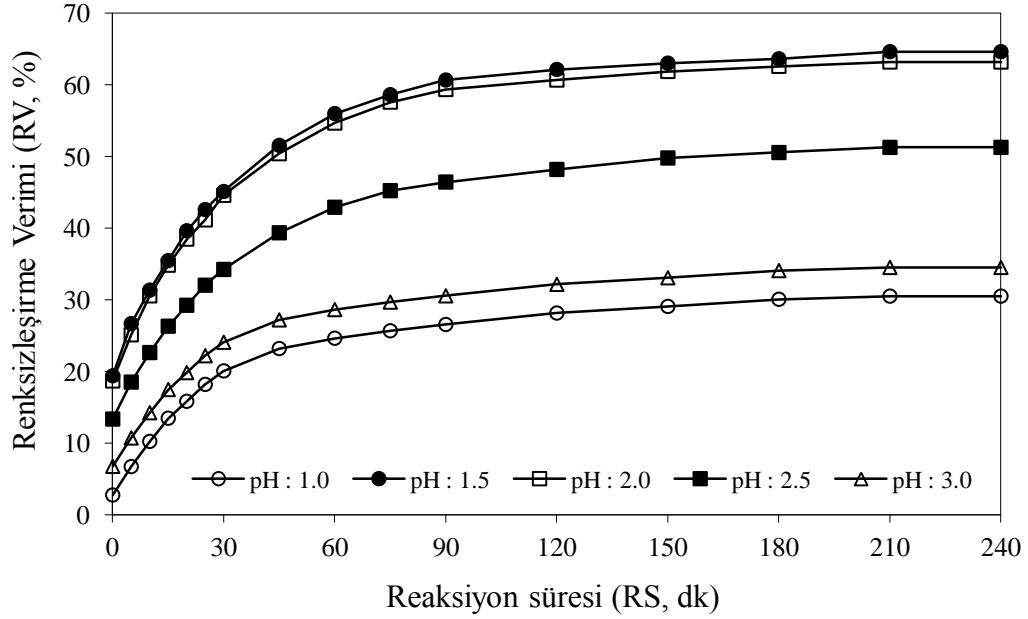
Tablo 6.5. Adsorbent konsantrasyonuna (AK, g L⁻¹) göre renksizleştirme verimi (%) verilerinin betimleyici istatistikleri.

| AK (g L ⁻¹) | <i>n</i> | Ortalama | SD | Ortanca | Aralık | Çarpıklık | Basıklık |
|-------------------------|----------|----------|------|---------|--------|-----------|----------|
| 0.5 | 48 | 61.9 | 19.2 | 70 | 70.4 | -1.18 | 0.31 |
| 0.75 | 48 | 59.9 | 15.9 | 65.9 | 59.7 | -1.39 | 0.93 |
| 1 | 384 | 61.0 | 15.1 | 65.4 | 74.6 | -1.08 | 0.7 |
| 2 | 48 | 46.6 | 7.2 | 49.6 | 30.5 | -2.85 | 7.56 |

Adsorbent konsantrasyonuna ait veriler, negatif çarpıklık göstermektedir. Bu durum artan adsorbent konsantrasyonlarında sola çarpık Gaussian dağılımının olduğunu göstermektedir. Basıklık değerleri göz önüne alındığında 2.0 g L⁻¹ adsorbent konsantrasyonundaki diklik göze çarpmaktadır (Tablo 6.5).

6.2. Çözelti pH'sının Renksizleştirme Verimine Etkisi

Çözelti pH'nın etkisi, 1 g L⁻¹ dozunda soya küspesi ile farklı pH'lara sahip 250 mg L⁻¹'lik RK195 boyarmadde çözeltisinin 20 °C'de muamele edilmesiyle ölçülmüştür (Şekil 6.1). Renksizleştirme verimini etkileyen en önemli değişkenlerden biri çözelti ortamının pH'sıdır (*Tanyıldızı, 2011*). Yapılan deneylerde pH 1 ve 3'te RK195 boyarmaddesinin diğer pH değerlerine göre daha az renksizleştiği görülmektedir. pH'nın azalışına bağlı olarak renksizleştirme verimi artmakta ($p < 0,05$; $n = 80$) ve reaksiyon süresine bağlı olarak renksizleştirme verimi düşük pH değerlerinde maksimum değerlere ulaşmaktadır.

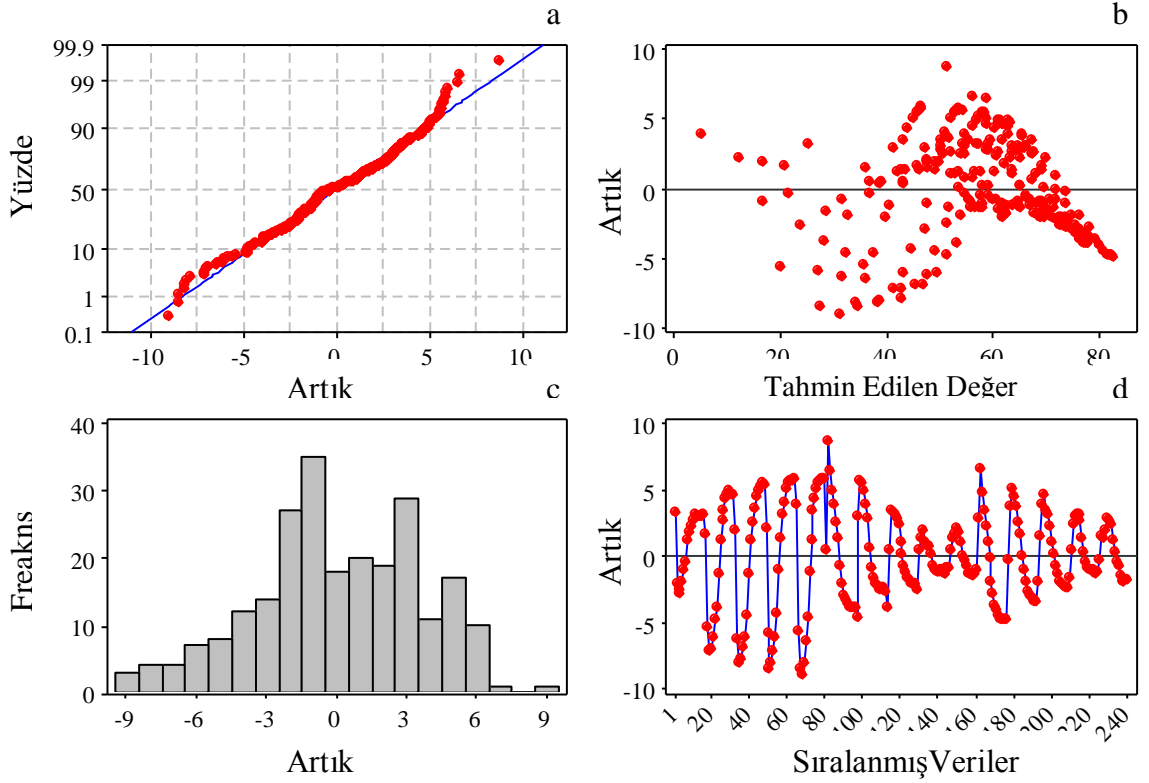


Şekil 6.1. RK195 boyarmaddesinin adsorpsiyon kullanılarak renksizleştirilmesinde çözelti pH'sının etkisi (Toplam çözelti hacmi: 500 mL, reaksiyon süresi: 4 saat, 250 mg L⁻¹ RK195 boyarmaddesi, 1.0 g L⁻¹ soya küspesi, 20 °C).

6.3. Renksizleştirme Verimi Üzerine Süreç Tipi, Reaksiyon Süresi ve Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkileri

Renksizleştirme verimine başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisinin incelendiği deneyler, optimum pH değeri olan 2'de gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisini incelemek için, 200, 225, 250, 275 ve 375 mg L⁻¹ olmak üzere beş konsantrasyonda boyarmadde çözeltileri hazırlanmış ve 1.0 g L⁻¹ soya küspesi ile 20°C'de dört saatlik reaksiyon süresi boyunca üç farklı süreç tipinde muamele edilmiştir.

GLM ve MNLR modellerinin gerçekleştirilebilmesi için karşılanması gereken varsayımlar görsel olarak grafikler ile tetkik edilmiştir. Normal olasılık grafiğinde, noktalar düz bir çizgi oluşturmuş ve normallik kabulünü doğrulamıştır. Artık değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği 0 çizgisinin her iki tarafında da rasal bir desen oluşturmuş olup, eşvaryans varsayımı ile ilgili önemli bir ihlalin olmadığı görülmüştür. Artık değerlerin histogramı, çarpıklık ve basıklık parametrelerinin göstermekte olduğu gibi Gaussian dağılıma uygunluğun görsel bir ölçüsüdür. Artık değerlere karşı sıralanmış veriler grafiği 0 çizgisinin her iki tarafında da salınım yaparak otokorelasyonun olmadığını göstermektedir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. Renksizleştirme verimi üzerine; süreç tipi, reaksiyon süresi ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkilerine ait; **a**-Normal dağılım grafiği **b**-Artık değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği **c**-Artık değerlerin histogram grafiği **d**-Artık değerlere karşı sıralanmış veriler grafiği.

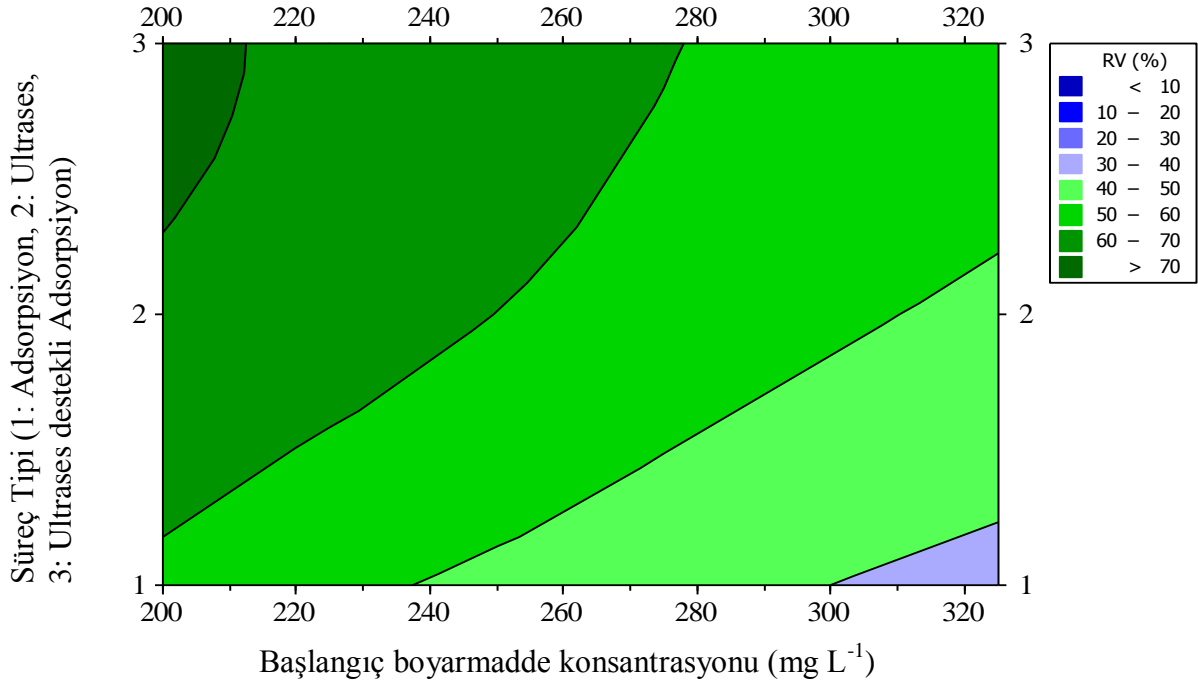
Korelasyon matrisine göre başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artışı ile renksizleştirme veriminde bir düşüş vardır (Tablo 6.6). Reaksiyon süresi ile renksizleştirme verimi arasında pozitif bir korelasyon mevcuttur.

Tablo 6.6. Adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (A-RV, %), ultrases süreci renksizleştirme verimi (U-RV, %), ultrases destekli adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (K-RV, %), reaksiyon süresi (RS, dk) ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (BBK, mg L⁻¹) arasındaki doğrusal ilişkilerin yönünü ve kuvvetini gösteren korelasyon matrisi (20°C ve 1.0 g L⁻¹ adsorbent konsantrasyonu sabit şartlarında) ($n = 240$).

| | RS (dk) | BBK (mg/L) | A-RV (%) | U-RV (%) |
|-----------|------------|---------------|-------------|-------------|
| BBK(mg/L) | 0.001* | | | |
| A-RV (%) | 0.73*** | -0.45*** | | |
| U-RV (%) | 0.49*** | -0.55*** | 0.89*** | |
| K-RV (%) | 0.48*** | -0.54*** | 0.89*** | 0.99*** |

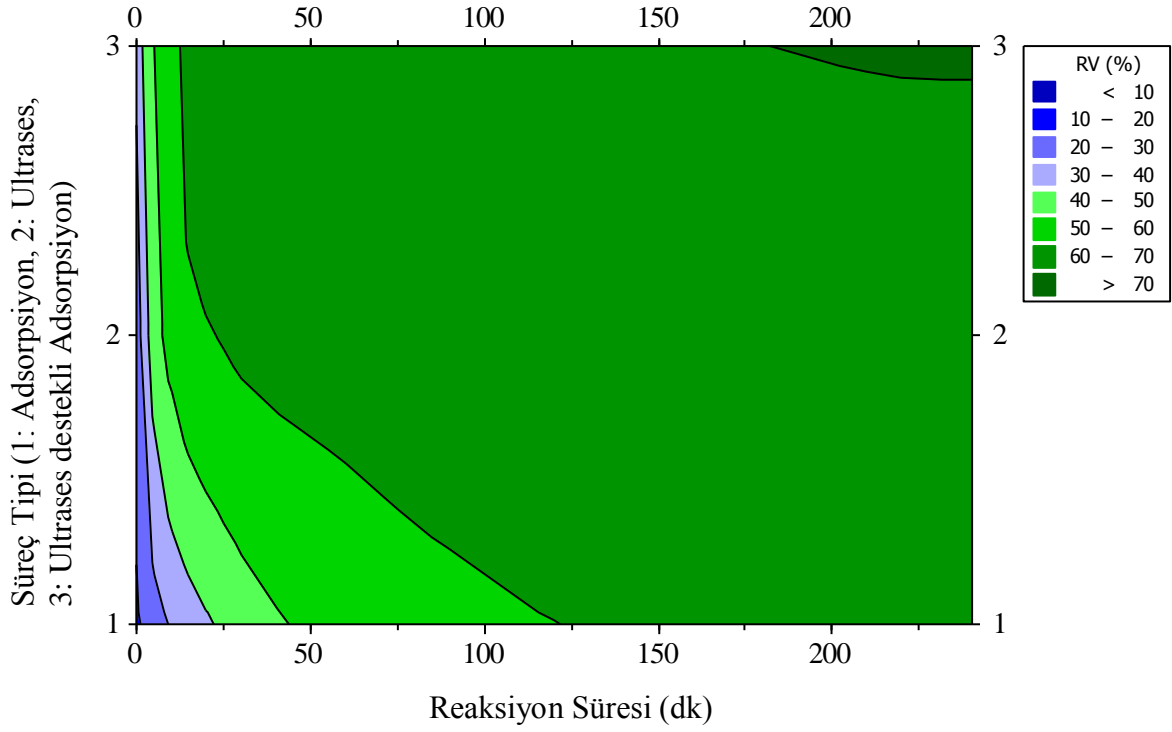
* $p > 0.05$; *** $p < 0.001$

Süreç tipinin sırası ile ultrases destekli adsorpsiyondan, ultrases ve adsorpsiyona doğru basitleştirilmesi ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun yükseltilmesi ile renksizleştirme verimi azalmaktadır (Tablo 6.6). Yüksek renksizleştirme verimi elde etmek için hem başlangıç boyarmadde konsantrasyonu düşürülmeli hem de adsorpsiyondan daha etkin olan ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri seçilmelidir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. Süreç tipi ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renksizleştirme verimine (RV, %) etkisi.

Adsorpsiyon sürecinde artan reaksiyon süresi ile renksizleştirme veriminde bir artış görülmektedir (Şekil 6.4). Ancak, adsorpsiyona kıyasla ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerinin kullanılması ile reaksiyon süresinin etkisi kısmen azaltılmakta ve dört saatlik reaksiyonun ilk 15 dk'lık periyodunda neredeyse maksimum renksizleştirme verimine ulaşılmaktadır. Renksizleştirme sürecine; ultrasesin hem tek hem de kombine bir sistemle dahil olması, çok kısa reaksiyon sürelerinde yüksek renksizleştirme verimine ulaşılmasını sağlamakta ve renksizleştirme veriminin uzun bir süre değişmediği görülmektedir. Yani ultrases ile etkinleşen süreç tipi reaksiyonu daha kısa sürede dengeye getirmekte dolayısı ile reaksiyon süresini kısaltmaktadır (Şekil 6.4).



Şekil 6.4. Süreç tipi ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimine (RV, %) etkisi.

Tukey çoklu karşılaştırması uygulandığında; süreç tipi (PT), başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (BBK) ve reaksiyon süresinin (RS) renksizleştirme verimine önemli katkı sunduğu bulunmuştur ($p < 0.001$) (Tablo 6.7). Tukey çoklu karşılaştırmasına göre; beş başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve üç süreç tipi ortalama renksizleştirme verimi bakımından önemli farklılıklara neden olmuştur. Ultrases destekli adsorpsiyon süreci ile 200 mg L^{-1} başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda ise %77.4 ile maksimum, adsorpsiyon süreci ile 325 mg L^{-1} başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda ise %52.3 ile minimum renksizleştirme verimi elde edilmiştir.

Tablo 6.7. Süreç tipine (PT), başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna (BBK) ve reaksiyon süresine (RS) göre Tukey çoklu karşılaştırma analiz sonuçları (SE: 3.73; $R^2_{düz}$: %93.8; %95 güven aralığında).

| Faktör | n | DF | SSS | ASS | AMS | F testi | p < | Ortalama |
|--------------------------|----|-----|---------|---------|--------|---------|-------|---------------------|
| PT | 80 | 2 | 10949.2 | 10949.2 | 5474.6 | 392.74 | 0.001 | |
| Adsorpsiyon | | | | | | | | 47.6 ^a |
| Ultras | | | | | | | | 59.1 ^b |
| Kombinasyon | | | | | | | | 63.6 ^c |
| BBK(mg L ⁻¹) | 48 | 4 | 11221.7 | 11221.7 | 2805.4 | 201.26 | 0.001 | |
| 200 | | | | | | | | 65.9 ^a |
| 225 | | | | | | | | 61.4 ^b |
| 250 | | | | | | | | 57.5 ^c |
| 275 | | | | | | | | 53.1 ^d |
| 325 | | | | | | | | 46.0 ^e |
| RS (dk) | 15 | 15 | 29071.9 | 29071.9 | 1938.1 | 139.04 | 0.001 | |
| 0 | | | | | | | | 25.2 ⁱ |
| 5 | | | | | | | | 40.0 ^h |
| 10 | | | | | | | | 47.2 ^g |
| 15 | | | | | | | | 51.2 ^{fg} |
| 20 | | | | | | | | 53.9 ^{ef} |
| 25 | | | | | | | | 55.9 ^{def} |
| 30 | | | | | | | | 57.5 ^{cde} |
| 45 | | | | | | | | 60.3 ^{bcd} |
| 60 | | | | | | | | 62.0 ^{abc} |
| 75 | | | | | | | | 63.1 ^{ab} |
| 90 | | | | | | | | 63.8 ^{ab} |
| 120 | | | | | | | | 64.7 ^{ab} |
| 150 | | | | | | | | 65.4 ^a |
| 180 | | | | | | | | 65.8 ^a |
| 210 | | | | | | | | 66.2 ^a |
| 240 | | | | | | | | 66.3 ^a |
| Hata | | 218 | 3038.8 | 3038.8 | 13.9 | | | |
| Toplam | | 239 | 54281.6 | | | | | |

DF: serbestlik derecesi; SSS: ardışık ortalama kareler toplamı; ASS: düzeltilmiş ortalama kareler toplamı; AMS: düzeltilmiş ortalama kare. SE: Standart hata. Aynı harfi içermeyen ortalama değerler birbirinden önemli derecede farklıdır.

Ancak, reaksiyon sürelerinin renksizleştirme verimine etkisi incelendiğinde, reaksiyonun 15. dk'sından itibaren ortalama renksizleştirme veriminde önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Ultrases destekli adsorpsiyon ile 200 mg L⁻¹ başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda, reaksiyonun 5., 10. ve 15. dk'larında sırası ile %67.9, %70.6 ve %72.1 renksizleştirme verimi elde edilmiş ve reaksiyonun sonuna kadar bu değerlerde önemli bir değişim olmamıştır. Reaksiyonun 180., 210. ve 240. dk'larında sırası ile %77.0, %77.3 ve %77.4 renksizleştirme verimi elde edilmiştir.

Çoklu doğrusal olmayan regresyon sonuçları, renksizleştirme verimi üzerine; başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve süreç tipinin oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu üç açıklayıcı değişken arasında verim üzerinde etkili güçlü bir etkileşim olduğunu ve reaksiyon süresinin üssel olarak da etkili olduğunu göstermektedir ($p < 0.001$, Tablo 6.8).

Tablo 6.8. 20°C ve 1.0 g L⁻¹ adsorbent konsantrasyonu sabit tutulduğunda renksizleştirme verimi (RV, %) için en iyi uyumlu MNLR modeli ($R^2_{\text{düz}}$: %89.6; $R^2_{\text{ÇV}}$: %89.2; D-W istatistiği: 0.99; SE: 4.85; n : 240; $p < 0.001$).

| Katsayı ve açıklayıcı değişkenler | Katsayı | SE | T testi | $p <$ | VIF |
|-----------------------------------|------------|----------|---------|-------|-------|
| Kesen | 87.837 | 2.09 | 41.96 | 0.001 | |
| Adsorpsiyon | -21.53 | 1.02 | -21.03 | 0.001 | 2.3 |
| Ultrases | -4.5181 | 0.76 | -5.89 | 0.001 | 1.3 |
| RS (dk) | 0.72304 | 0.03 | 20.67 | 0.001 | 70.8 |
| BBK(mg L ⁻¹) | -0.16597 | 0.007 | -22.61 | 0.001 | 1.0 |
| Adsorpsiyon*RS*BBK | 0.00027006 | 0.00003 | 8.1 | 0.001 | 2.5 |
| RS ² | -0.0057027 | 0.0003 | -15.26 | 0.001 | 428.7 |
| RS ³ | 0.00001313 | 0.000001 | 12.36 | 0.001 | 177.3 |

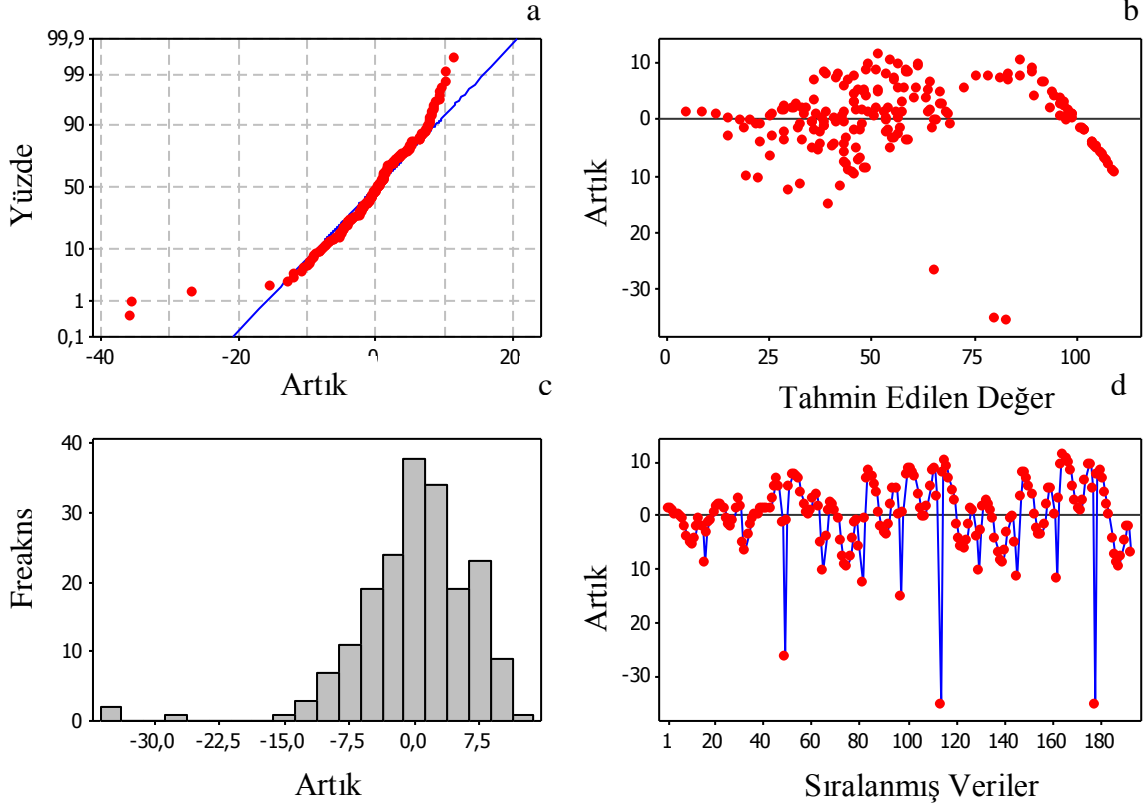
$R^2_{\text{düz}}$: düzeltilmiş belirleme katsayısı; $R^2_{\text{ÇV}}$: çapraz validasyon (doğrulama) belirleme katsayısı; VIF: varyasyon enflasyon faktörü; SE: standart hata; RS: reaksiyon süresi; BBK: başlangıç boyarmadde konsantrasyonu

En iyi uyumlu MNLR modeli, R^2_{CV} göz önünde tutulduğunda deneysel verilerin %89.2'sini tahmin edebilmekte ve ayrıca renksizleştirme verimindeki değişkenliğin %89.6'sını açıklayabilmektedir. En iyi uyumlu MNLR modelindeki açıklayıcı değişkenlerin (kestiricilerin) katsayıları; ilgilenilen kestirici bir birim artırıldığında ve diğer tüm kestiriciler sabit tutulduğunda, renksizleştirme veriminin hangi oranda ve yönde değiştiğini göstermektedir. Süreç tipi üç seviyeli bir kategorik değişken olduğu için MNLR modeline (kategorik değişken seviyesi – 1) şeklinde dahil edilmiş ve ultases destekli adsorpsiyon süreç tipi karşılaştırmada referans olacak şekilde hariç bırakılmıştır. Ultrases ve adsorpsiyon süreç tipleri, ultases destekli adsorpsiyon sürecine göre sırasıyla %4.5 ve %21.5 oranında daha düşük bir renksizleştirme verimine neden olmaktadır.

6.4. Renksizleştirme Verimi Üzerine Süreç Tipi, Reaksiyon Süresi ve Adsorbent Konsantrasyonunun Etkileri

Renksizleştirme verimine adsorbent miktarı etkisinin incelendiği deneyler, optimum pH değeri olan 2'de gerçekleştirilmiştir. Adsorbent konsantrasyonunun etkisini incelemek için çözelti ortamında adsorbent konsantrasyonu; 0.5, 0.75, 1.0 ve 2.0 g L⁻¹ olacak şekilde farklı miktarlarda soya küspesi, 250 mg L⁻¹ RK195 boyarmaddesi ile 20°C'de, dört saatlik reaksiyon süresi boyunca üç farklı süreç tipinde mualeme edilmiştir. Normal olasılık grafiğinde, ölçülen değerler makul ufak sapmalar haricinde düz bir çizgi oluşturmuş ve normal dağılıma yakın bir dağılım sergilemiştir. Artık değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği 0 çizgisinin her iki tarafında da rastgele bir desen

oluşturması eşvaryans kabulünün doğruluğunu göstermektedir. Artık değerlerin histogramı, çarpıklık ve basıklık parametrelerinin göstermekte olduğu gibi Gaussian dağılıma uygunluğun görsel bir ölçüsüdür. Artık değerlere karşı sıralanmış veriler grafiği 0 çigisinin her iki tarafında da salınım yapan bu grafik otokorelasyonun olmadığını göstermektedir (Şekil 6.5).



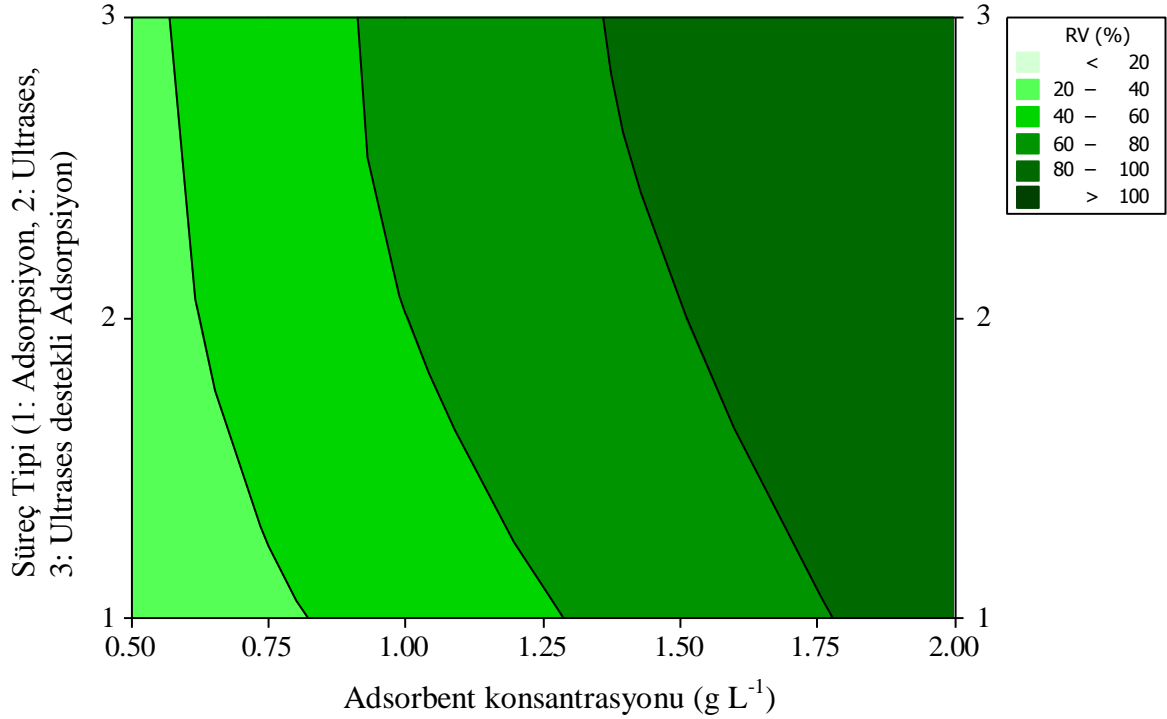
Şekil 6.5. Renksizleştirme verimi üzerine; süreç tipi, reaksiyon süresi ve adsorbent konsantrasyonunun etkilerine ait; **a**-Normal dağılım grafiği **b**-Artık değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği **c**-Artık değerlerin histogram grafiği **d**-Artık değerlere karşı sıralanmış veriler grafiği.

Adsorbent konsantrasyonu ile renksizleştirme verimi arasında önemli bir pozitif korelasyon bulunmuştur (Tablo 6.9). Reaksiyon süresi ile adsorpsiyon ile renksizleştirme verimi arasında önemli bir pozitif korelasyon bulunmuştur.

Tablo 6.9. Adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (A-RV, %), ultrases süreci renksizleştirme verimi (U-RV, %), ultrases destekli adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (K-RV, %), reaksiyon süresi (RS, dk) ve adsorbent konsantrasyonu (AK) için korelasyon matrisi (20°C ve 250 mg L⁻¹ başlangıç boyarmadde konsantrasyonu sabit şartlarında) ($n = 192$).

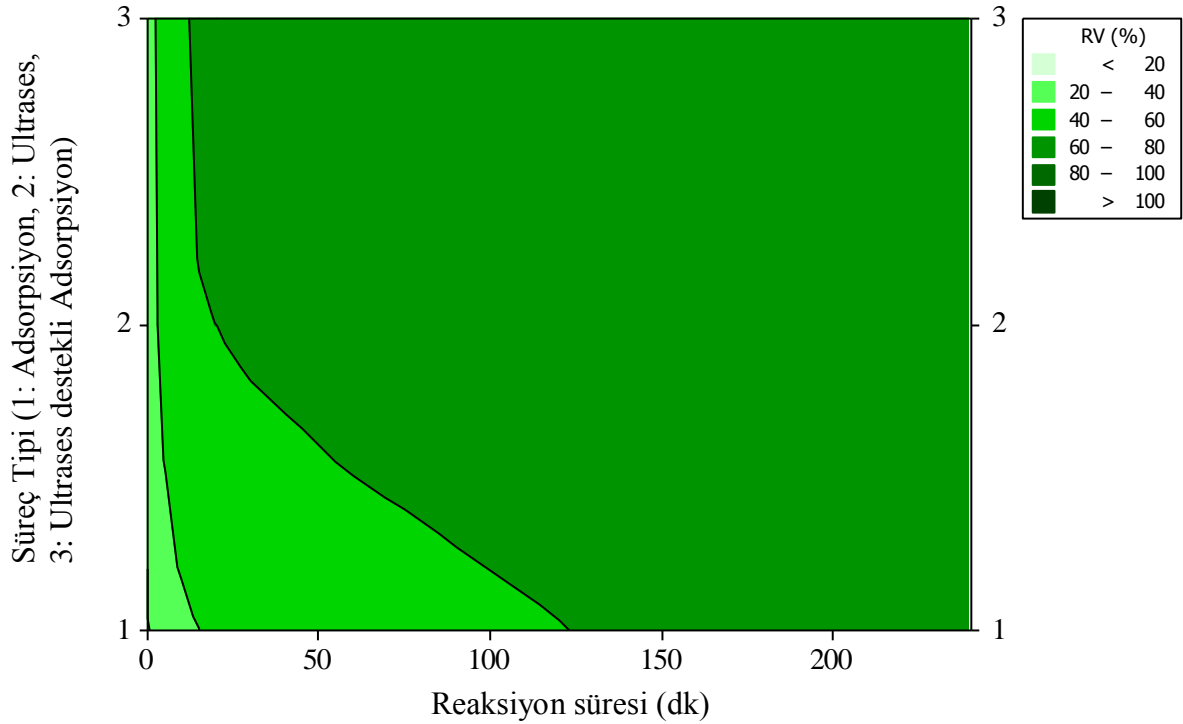
| | RS (dk) | A-RV (%) | AK (g/L) | U-RV (%) |
|----------|------------|-------------|-------------|-------------|
| A-RV (%) | 0.001* | | | |
| AK(g/L) | 0.36** | 0.87*** | | |
| U-RV (%) | 0.20* | 0.90*** | 0.96*** | |
| K-RV (%) | 0.20* | 0.89*** | 0.96*** | 0.99*** |

* $p > 0.05$; ** $p < 0.05$; *** $p < 0.001$



Şekil 6.6. Süreç tipi ve adsorbent konsantrasyonunun renksizleştirme verimine (RV, %) etkisi.

Adsorbent konsantrasyonunun artışı ile ve süreç tipinin; adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon şeklinde değişmesi ile renksizleştirme verimi artmıştır (Şekil 6.6). Bu durum, çözelti ortamında artan adsorbentin daha fazla boyarmadde tutmasından kaynaklanmaktadır. Öte yandan aynı adsorbent konsantrasyonunda; adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri sırasıyla incelendiğinde, artan renksizleştirme verimine, değişen süreç tipinin öncülük ettiği görülmektedir (Şekil 6.6).



Şekil 6.7. Süreç tipi ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimine (RV, %) etkisi.

Reaksiyon süresinin artması adsorpsiyon sürecine olumlu bir katkı yapmaktadır (Şekil 6.7). Ancak ultrasonik yayılım, çözelti ortamını çok hızlı dengeye getirmiş; ancak, aynı durum ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri için geçerli olmamıştır.

Bu iki süreç tipi maksimum renksizleştirme verimine dört saatlik reaksiyon süresinin ilk 15 dk'sında ulaşmaktadırlar (Şekil 6.7). Tukey çoklu karşılaştırma testi göstermiştir ki süreç tipi (PT), adsorbent konsantrasyonu (AK) ve reaksiyon süresinin (RS) renksizleştirme verimine önemli katkı sunmuştur ($p < 0.001$) (Tablo 6.10).

Tukey çoklu karşılaştırmasına göre; üç süreç tipi ve dört adsorbent konsantrasyonu kendi içlerinde birbirlerinden farklı ortalama renksizleştirme verimine neden olmuştur. En yüksek renksizleştirme verimi, 2.0 g L^{-1} adsorbent konsantrasyonu ile ultrases destekli adsorpsiyon sürecinde %99.9, en düşük renksizleştirme verimi ise 0.5 g L^{-1} adsorbent konsantrasyonu ile adsorpsiyon sürecinde %35.6 olarak elde edilmiştir. Ancak, reaksiyon süresinin renksizleştirme verimine etkisi incelendiğinde, özellikle reaksiyonun 15. dk'sından itibaren ortalama renksizleştirme veriminde önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Ultrases destekli adsorpsiyon sürecinde 2.0 g L^{-1} adsorbent konsantrasyonunda, reaksiyonun; 5., 10. ve 15. dk'larında sırası ile %94.0, %97.8 ve %99.0 renksizleştirme verimi elde edilmiş ve reaksiyonun sonuna kadar bu değerlerde ciddi bir değişim olmamış, dört saatlik reaksiyon süresinin sonunda %99.9 renksizleştirme verimine ulaşılmıştır.

En iyi uyumlu MNLR modeli; adsorbent konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve süreç tipinin renksizleştirme verimini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Öte yandan süreç tipi ve reaksiyon süresi arasında, renksizleştirme verimi üzerinde önemli bir etkileşim etkisinin olduğunu ayrıca reaksiyon süresinin üssel olarak da modele önemli katkı sunduğunu göstermiştir ($p < 0.001$) (Tablo 6.11).

Tablo 6.10. Süreç tipine (PT), adsorbent konsantrasyonuna (AK) ve reaksiyon süresine (RS) göre Tukey çoklu karşılaştırma analiz sonuçları (SE: 4.814; $R^2_{düz}$: %96.6; %95 güven aralığında).

| Faktör | n | DF | SSS | ASS | AMS | F testi | p < | Ortalama |
|------------------------|----|-----|----------|----------|---------|---------|-------|----------------------|
| PT | 64 | 2 | 5242.8 | 5242.8 | 2621.4 | 113.11 | 0.001 | |
| Adsorpsiyon | | | | | | | | 49.5 ^a |
| Ultras | | | | | | | | 58.7 ^b |
| Kombinasyon | | | | | | | | 61.8 ^c |
| AK(g L ⁻¹) | 48 | 3 | 102827.7 | 102827.7 | 34275.9 | 1478.94 | 0.001 | |
| 0.50 | | | | | | | | 31.0 ^a |
| 0.75 | | | | | | | | 45.0 ^b |
| 1.00 | | | | | | | | 57.5 ^c |
| 2.00 | | | | | | | | 93.3 ^d |
| RS (dk) | 12 | 15 | 20970.4 | 20970.4 | 1398 | 60.32 | 0.001 | |
| 0 | | | | | | | | 23.5 ^g |
| 5 | | | | | | | | 42.6 ^f |
| 10 | | | | | | | | 49.7 ^e |
| 15 | | | | | | | | 53.3 ^{de} |
| 20 | | | | | | | | 55.3 ^{cde} |
| 25 | | | | | | | | 56.8 ^{bcd} |
| 30 | | | | | | | | 58.0 ^{abcd} |
| 45 | | | | | | | | 60.2 ^{abc} |
| 60 | | | | | | | | 61.5 ^{abc} |
| 75 | | | | | | | | 62.2 ^{ab} |
| 90 | | | | | | | | 62.7 ^{ab} |
| 120 | | | | | | | | 63.4 ^{ab} |
| 150 | | | | | | | | 64.0 ^a |
| 180 | | | | | | | | 64.3 ^a |
| 210 | | | | | | | | 64.6 ^a |
| 240 | | | | | | | | 64.7 ^a |
| Hata | | 171 | 3963.1 | 3963.1 | 23.2 | | | |
| Toplam | | 191 | 133004 | | | | | |

DF: serbestlik derecesi; SSS: ardışık ortalama kareler toplamı; ASS: düzeltilmiş ortalama kareler toplamı; AMS: düzeltilmiş ortalama kare. SE: Standart hata. Aynı harfi içermeyen ortalama değerler birbirinden önemli derecede farklıdır.

En iyi uyumlu MNLR modeli, R^2_{CV} ele alındığında deneysel verilerin %92.8'ini tahmin edebilmekte ve ayrıca renksizleştirme verimindeki değişkenliğin %93.3'ünü açıklayabilmektedir. 1.26 olan D-W istatistiği, 0-4 aralığında olup otokorelasyonun olmadığını gösterirken, reaksiyon süresi ve reaksiyon süresinin üssel ifadeleri hariç tüm faktörlerin 0-10 aralığındaki VIF değeri, açıklayıcı değişkenler arasında çoklu doğrudanlık olmadığını göstermektedir. VIF değeri 10'dan büyük olan reaksiyon süresi ve üssel terimler, $R^2_{düz}$ değerinde suni bir şişme yapmaktadır.

Tablo 6.11. 20°C ve 250 mg L⁻¹ başlangıç boyarmadde konsantrasyonu sabit tutulduğunda renksizleştirme verimi (RV, %) için en iyi uyumlu MNLR modeli ($R^2_{düz}$: %93.3; R^2_{CV} : %92.8; D-W istatistiği: 1.26; SE: 6.84; n : 192; $p < 0.001$).

| Katsayı ve açıklayıcı değişkenler | Katsayı | SE | T testi | p < | VIF |
|-----------------------------------|------------|----------|---------|-------|-------|
| Kesen | -2.179 | 1.67 | 1.30 | 0.194 | |
| Adsorpsiyon | -17.463 | 1.641 | -10.64 | 0.001 | 2.4 |
| Ultras | -3.075 | 1.211 | -2.54 | 0.012 | 1.3 |
| RS (dk) | 0.71807 | 0.05 | 12.22 | 0.001 | 70.4 |
| AK(g L ⁻¹) | 40.4313 | 0.86 | 46.58 | 0.001 | 1.0 |
| RS ² | -0.0056826 | 0.0006 | -9.64 | 0.001 | 428.7 |
| RS ³ | 0.00001332 | 0.000001 | 7.95 | 0.001 | 177.3 |
| Adsorpsiyon*RS | 0.06481 | 0.014 | 4.66 | 0.001 | 2.1 |

$R^2_{düz}$: düzeltilmiş belirleme katsayısı; R^2_{CV} : çapraz validasyon (doğrulama) belirleme katsayısı; VIF: varyasyon enflasyon faktörü; SE: standart hata; RS: reaksiyon süresi; AK: adsorbent konsantrasyonu.

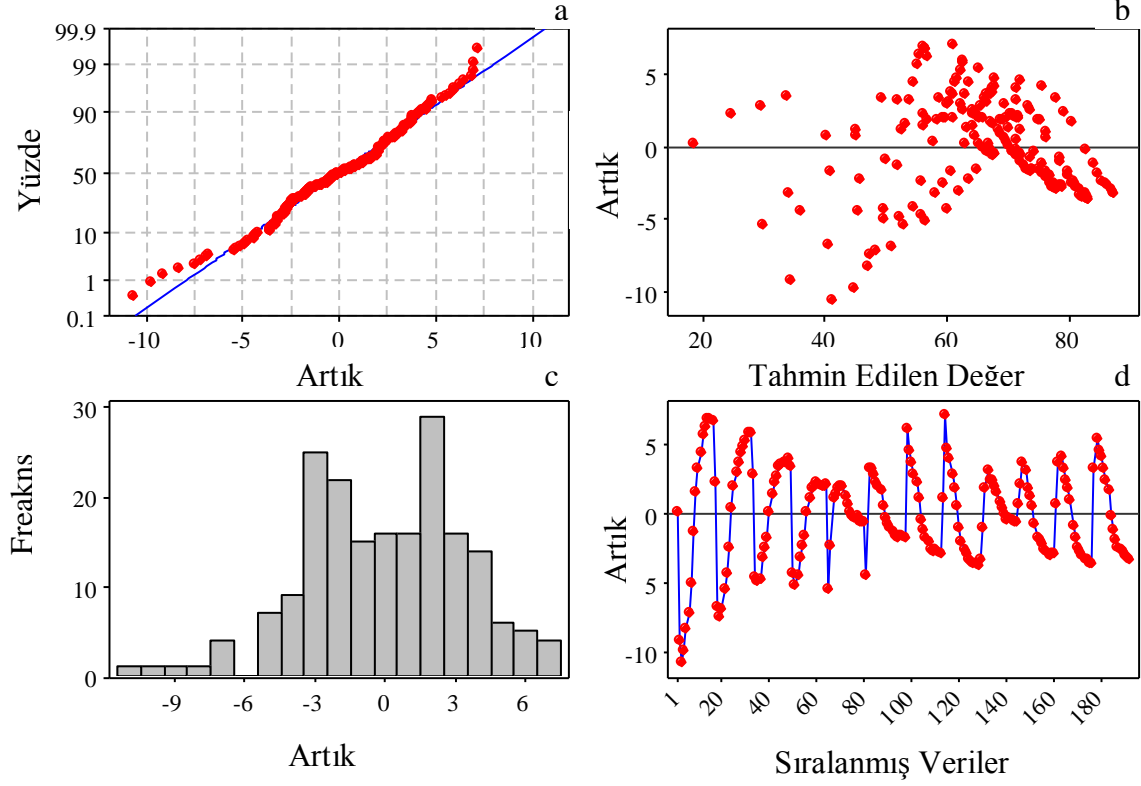
En iyi uyumlu MNLR modeline göre adsorbant konsantrasyonu (AK), renksizleştirme verimi üzerinde tesiri en yüksek açıklayıcı değişkendir (kestiricidir) çünkü diğer tüm kestiriciler sabit tutulduğunda AK'deki bir birim değişiklik renksizleştirme veriminde % 40.4'lük bir artışa yol açmaktadır. Ultras ve adsorpsiyon

süreç tipleri, ultases destekli adsorpsiyon sürecine göre sırasıyla %2.2 ve %17.5 oranında daha düşük bir renksizleştirme verimine neden olmaktadır.

6.5. Renksizleştirme Verimi Üzerine Süreç Tipi, Reaksiyon Süresi ve Sıcaklığın Etkileri

Renksizleştirme verimine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler, optimum pH değeri olan 2’de gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın etkisini incelemek için çözelti ortamı 20, 30, 40 ve 50 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Her sıcaklık değerinde 250 mg L⁻¹ RK195 boyarmaddesi ile 1.0 g L⁻¹ adsorbent, dört saatlik reaksiyon süresi boyunca üç farklı süreç tipinde muamele edilmiştir. Otokorelasyon, eşvaryans ve normal dağılım varsayımlarının görsel olarak sınanması neticesinde Gaussian dağılıma uygunluğu ihlal eden önemli bir bulguya rastlanılmamıştır (Şekil 6.8).

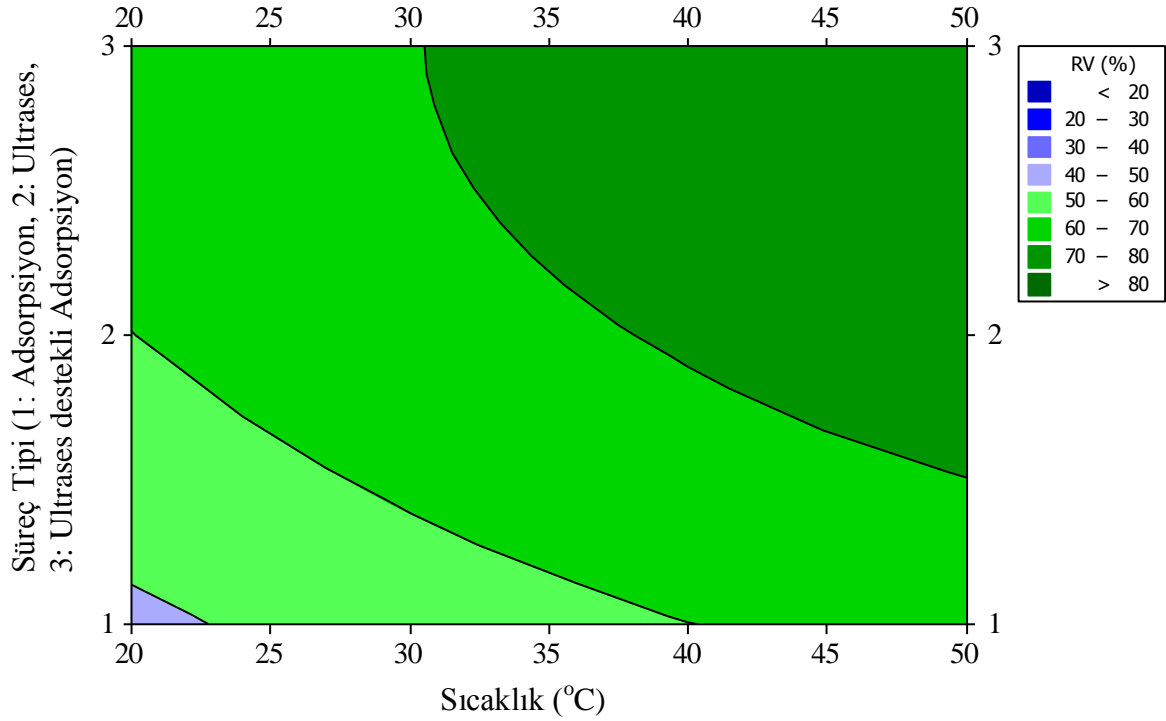
Ortam sıcaklığı ile hem RK195 boyarmaddesinin renksizleştirme verimi hem de reaksiyon süresi arasında önemli bir pozitif korelasyon saptanmıştır (Tablo 6.12).



Şekil 6.8. Renksizleştirme verimi üzerine; süreç tipi, reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkilerine ait; **a**-Normal dağılım grafiği **b**-Artık değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği **c**-Artık değerlerin histogram grafiği **d**-Artık değerlere karşı sıralanmış veriler grafiği.

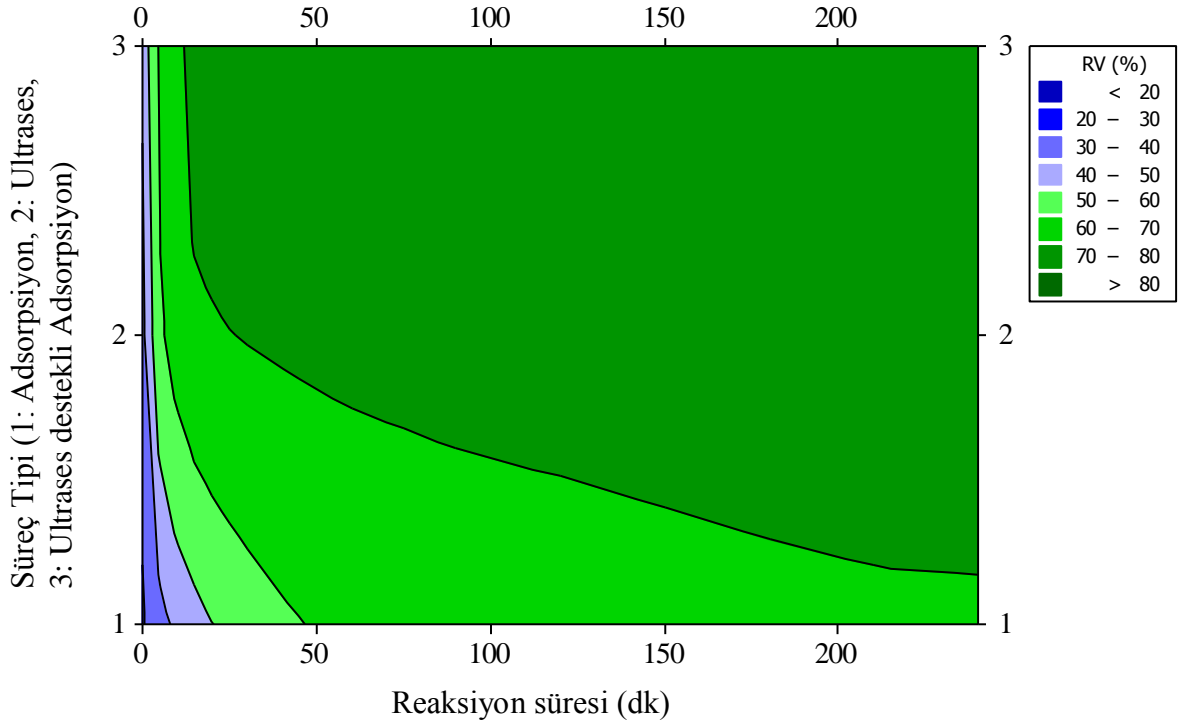
Tablo 6.12. Adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (A-RV, %), ultrases süreci renksizleştirme verimi (U-RV, %), ultrases destekli adsorpsiyon süreci renksizleştirme verimi (K-RV, %), reaksiyon süresi (RS, dk) ve sıcaklık (T) için korelasyon matrisi (1.0 g L⁻¹ adsorbent konsantrasyonu ve 250 mg L⁻¹ başlangıç boyarmadde konsantrasyonu sabit şartlarında) ($n = 192$). (* $p > 0.05$; ** $p < 0.05$; *** $p < 0.001$)

| | RS (dk) | T (°C) | A-RV (%) | U-RV (%) |
|----------|------------|-----------|-------------|-------------|
| T (°C) | 0.001* | | | |
| A-RV (%) | 0.72*** | 0.42*** | | |
| U-RV (%) | 0.45*** | 0.50*** | 0.88*** | |
| K-RV (%) | 0.44*** | 0.53*** | 0.88*** | 0.99*** |



Şekil 6.9. Süreç tipi ve sıcaklığın renksizleştirme verimine (RV, %) etkisi.

Sıcaklığın artışı ile ve süreç tipinin ultrases ile güçlendirilmesi ile renksizleştirme veriminde bir artış gözlemlenmiştir (Şekil 6.9). Aynı sıcaklık değerindeki süreç tipleri, renksizleştirme verimi değerlerine göre kıyaslandığında, en yüksekten en düşüğe doğru; ultrases destekli adsorpsiyon, ultrases ve adsorpsiyon olarak sıralanmakta ve ultrasonik yayınının renksizleştirme verimi üzerindeki olumlu etkisi daha net bir biçimde görülmektedir (Şekil 6.9). Reaksiyon süresi ile renksizleştirme verimi, adsorpsiyon sürecinde doğru orantılı bir ilişki içerisindedir (Şekil 6.10). Daha uzun reaksiyon süresine sahip adsorpsiyon sürecinin aksine ultrasonik yayını, reaksiyonu çok kısa bir sürede dengeye getirmektedir. Dolayısı ile, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri için artan reaksiyon süresinin olumlu bir etkisi bulunmamaktadır (Şekil 6.10).



Şekil 6.10. Süreç tipi ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimine (RV, %) etkisi.

Tukey çoklu karşılaştırmasına istinaden, süreç tipi (PT), reaksiyon süresi (RS) ve sıcaklığın (T) renksizleştirme verimine önemli katkı sundukları bulunmuştur ($p < 0.001$) (Tablo 6.13). Tukey çoklu karşılaştırmasına göre; dört sıcaklık değeri ve üç süreç tipi önemli derecede birbirlerinden farklı ortalama renksizleştirme verimlerine yol açmıştır. Ultrases destekli adsorpsiyon süreci ile 50 °C’de %83.9 ile en yüksek, adsorpsiyon süreci ile 20 °C’de ise %63.2 ile en düşük renksizleştirme verimi elde edilmiştir.

Tablo 6.13. Süreç tipine (PT), sıcaklığa (T) ve reaksiyon süresine (RS) göre Tukey çoklu karşılaştırma analiz sonuçları (SE: 3.614; $R^2_{\text{düz}}$: %92.9; %95 güven aralığında).

| Faktör | <i>n</i> | DF | SSS | ASS | AMS | <i>F</i> testi | <i>p</i> < | Ortalama |
|-------------|----------|-----|---------|---------|--------|----------------|------------|----------------------|
| PT | 64 | 2 | 8325.1 | 8325.1 | 4162.6 | 318.67 | 0.001 | |
| Adsorpsiyon | | | | | | | | 56.5 ^a |
| Ultras | | | | | | | | 67.9 ^b |
| Kombinasyon | | | | | | | | 72.1 ^c |
| T (°C) | 48 | 3 | 6105.4 | 6105.4 | 2035.1 | 155.8 | 0.001 | |
| 20 | | | | | | | | 57.5 ^a |
| 30 | | | | | | | | 63.5 ^b |
| 40 | | | | | | | | 68.4 ^c |
| 50 | | | | | | | | 72.6 ^d |
| RS (dk) | 12 | 15 | 18474.4 | 18474.4 | 1231.6 | 94.29 | 0.001 | |
| 0 | | | | | | | | 35.5 ^h |
| 5 | | | | | | | | 51.3 ^g |
| 10 | | | | | | | | 58.3 ^f |
| 15 | | | | | | | | 61.7 ^{ef} |
| 20 | | | | | | | | 63.8 ^{de} |
| 25 | | | | | | | | 65.4 ^{cde} |
| 30 | | | | | | | | 66.6 ^{bcde} |
| 45 | | | | | | | | 68.7 ^{abcd} |
| 60 | | | | | | | | 70.1 ^{abc} |
| 75 | | | | | | | | 70.9 ^{ab} |
| 90 | | | | | | | | 71.4 ^{ab} |
| 120 | | | | | | | | 72.0 ^a |
| 150 | | | | | | | | 72.5 ^a |
| 180 | | | | | | | | 73.0 ^a |
| 210 | | | | | | | | 73.4 ^a |
| 240 | | | | | | | | 73.4 ^a |
| Hata | | 171 | 2233.6 | 2233.6 | 13.1 | | | |
| Toplam | | 191 | 35138.6 | | | | | |

DF: serbestlik derecesi; SSS: ardışık ortalama kareler toplamı; ASS: düzeltilmiş ortalama kareler toplamı; AMS: düzeltilmiş ortalama kare. SE: standart hata. Aynı harfi içermeyen ortalama değerler birbirinden önemli derecede farklıdır.

Fakat reaksiyon süresinin renksizleştirme verimine etkisi incelendiğinde, özellikle reaksiyonun 15. dk'sından itibaren ortalama renksizleştirme veriminde önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Ultrases destekli adsorpsiyon sürecinde 50 °C sıcaklıkta, reaksiyonun 5., 10. ve 15. dk'larında sırası ile %70.5, %76.6 ve %79.6 renksizleştirme verimi elde edilmiş ve reaksiyonun sonuna kadar bu değerlerde çok az bir artış gözlemlenmiştir. Reaksiyonun 180., 210. ve 240. dk'larında sırası ile %83.6, %83.7 ve %83.8 renksizleştirme verimi elde edilmiştir.

Çoklu doğrusal olmayan regresyon modeli sonuçları, renksizleştirme verimi üzerine; sıcaklık, reaksiyon süresi ve süreç tipinin son derece etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu üç açıklayıcı değişken arasında renksizleştirme verimi üzerinde güçlü bir etkileşim etkisinin olduğu da MNLR modelinden anlaşılmaktadır. Öte yandan MNLR modelleri, reaksiyon süresinin üssel olarak da renksizleştirme veriminde etkin olduğunu göstermiştir ($p < 0.001$) (Tablo 6.14). En iyi uyumlu MNLR modelinin renksizleştirme verimini tahmin etme gücü ($R^2_{çv}$) %84.2 olarak bulunmuştur. Bu model renksizleştirme verimindeki değişkenliğin ($R^2_{düz}$) %85.1'ini açıklayabilmektedir. 0.93 olan D-W istatistiği 0-4 aralığında bulunduğundan dolayı otokorelasyonun olmadığını gösterirken, reaksiyon süresi ve reaksiyon süresinin üssel ifadeleri hariç tüm faktörlerin 0-10 aralığındaki VIF değeri, açıklayıcı değişkenler arasında korelasyon olmadığını göstermektedir.

Tablo 6.14. 1.0 g L⁻¹ adsorbent konsantrasyonu ve 250 mg L⁻¹ başlangıç boyarmadde konsantrasyonu sabit tutulduğunda renksizleştirme verimi (RV, %) için en iyi uyumlu MNLR modeli ($R^2_{\text{düz}}$: %85.1; $R^2_{\text{ÇV}}$: %84.2; D-W istatistiği: 0.93; SE: 5.23; n : 192; $p < 0.001$).

| Katsayı ve açıklayıcı değişkenler | Katsayı | SE | T testi | $p <$ | VIF |
|-----------------------------------|------------|----------|-----------|-------|-------|
| Kesen | 39.553 | 1.6 | 24.05 | 0.001 | |
| Adsorpsiyon | -19.387 | 1.1 | -16.26 | 0.001 | 2.2 |
| Ultrasen | -4.2478 | 0.9 | -4.59 | 0.001 | 1.3 |
| RS (dk) | 0.65837 | 0.04 | 15.62 | 0.001 | 70.8 |
| T (°C) | 0.46644 | 0.03 | 13.5 | 0.001 | 1.0 |
| Adsorpsiyon*T*RS | 0.001358 | 0.0002 | 5.03 | 0.001 | 2.3 |
| RS ² | -0.0052854 | 0.0004 | -11.73 | 0.001 | 428.7 |
| RS ³ | 0.00001234 | 0.000001 | 9.64 | 0.001 | 177.3 |

$R^2_{\text{düz}}$: düzeltilmiş belirleme katsayısı; $R^2_{\text{ÇV}}$: çapraz validasyon (doğrulama) belirleme katsayısı; VIF: varyasyon enflasyon faktörü; SE: standart hata; RS: reaksiyon süresi; T: sıcaklık.

En iyi uyumlu MNLR modeline göre renksizleştirme verimi üzerine en etkili faktörler RS ve T olarak bulunmuştur. Bu faktörlerin renksizleştirme verimi üzerindeki değişim oranları sırasıyla yaklaşık %0.6 ve %0.4'tür. Ultrasen ve adsorpsiyon süreç tipleri, ultrasen destekli adsorpsiyon sürecine göre sırasıyla %4.2 ve %19.4 oranında daha düşük bir renksizleştirme verimine neden olmaktadır.

6.6. Kinetik, Termodinamik ve İzoterm Çalışmaları

6.6.1. Renksizleştirme Kinetiği

Süreç tipi, reaksiyon süresi ve sıcaklığın renksizleştirme üzerine etkilerinin incelendiği deneylerden elde edilen verilerin ilgili kinetik denklemlerine uygulanması ile

gerçekleşen kimyasal reaksiyona ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. Renksizleştirme sürecine ait kinetik verilerin analizinde en yaygın olarak kullanılan kinetik modeller; sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe kinetik modelleridir (*Jumasiah vd., 2005*). Bu modeller, sıvı fazdan katı faza çözünen adsorbatın (boyarmaddenin) adsorpsiyonunun iki faz arasında kurulan geri dönüşümlü bir denge reaksiyonu olduğu kabulüne dayanır. Bu ifadeye göre sözde birinci mertebe hız ifadesi şu şekilde yazılır (*Jumasiah vd., 2005*):

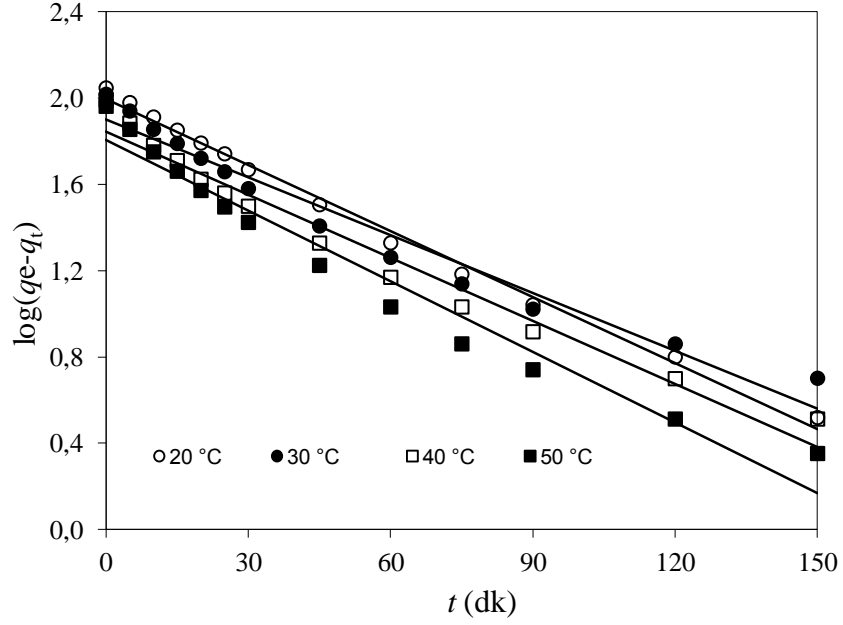
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6.6.1.1)$$

Bu eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t = t'$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'ye değişiyorsa) integrali alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

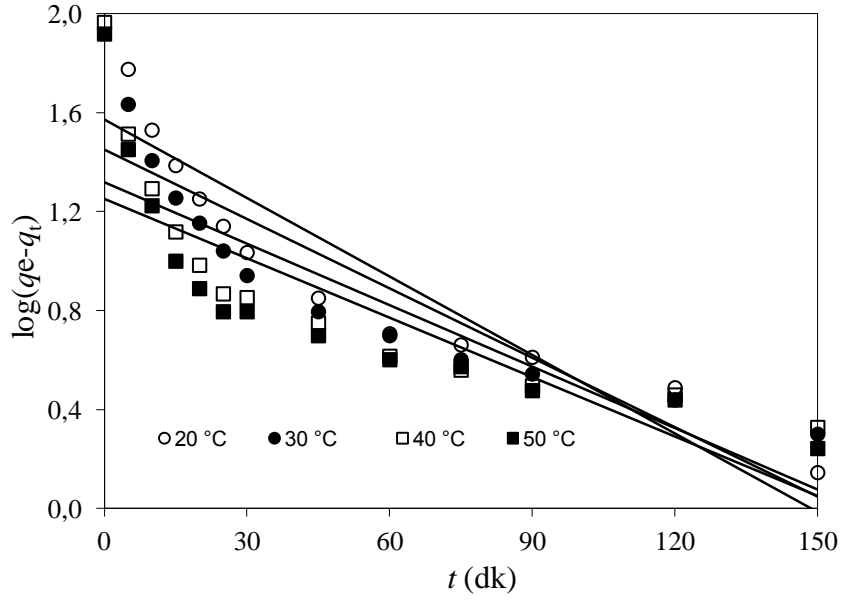
$$\log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t = \log(q_e - q_t) \quad (6.6.1.2)$$

Bu eşitlikte; k_1 = Lagargren kinetik model hız sabitini (dk^{-1}), q_e = adsorpsiyon kapasitesini ($mg\ g^{-1}$) ve $q_t = t$ anında adsorplanan madde konsantrasyonu ($mg\ g^{-1}$) göstermektedir. Bu model, pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorpsiyon sürecinin ilk 15-30 dakikası için uygulanabilir (*Forgacs vd., 2004*). RK195 boyarmaddesinin farklı süreçler ile renksizleştirilmesinde, sözde birinci mertebe hız sabitleri, zamana karşı $\log(q_e - q_t)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden hesaplanmıştır (Şekil 6.11, 6.12 ve 6.13). Bu

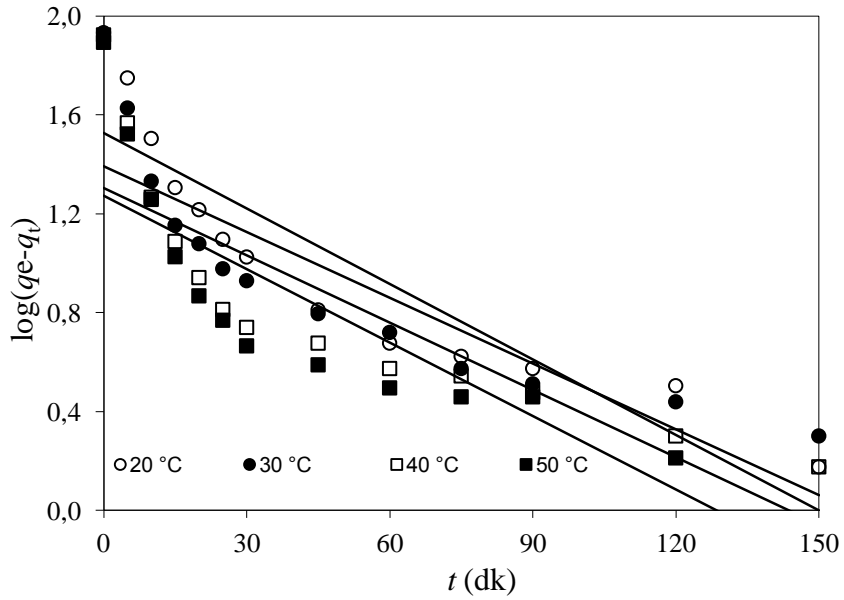
grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan q_e değerleri ile çizilen doğruların keseninden $q_{e,h}$ hesaplanmıştır (Tablo 6.15).



Şekil 6.11. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon sürecine ait sözde birinci mertbe hız sabitleri (k_1 , dk⁻¹).



Şekil 6.12. Farklı sıcaklıklarda ultrases sürecine ait sözde birinci merteye hız sabitleri (k_1 , dk⁻¹).



Şekil 6.13. Farklı sıcaklıklarda ultrases destekli adsorpsiyon sürecine ait sözde birinci merteye hız sabitleri (k_1 , dk⁻¹).

İdeal şartlarda, deneysel olarak elde edilen q_e değerlerinin $q_{e,h}$ değerlerine eşit olması gerekir. Görüldüğü gibi söz konusu değerler arasında çok fark vardır. Adsorpsiyon sürecinin sözde birinci dereceden hız ifadesine iyi bir şekilde uymadığı belirleme katsayılarından da anlaşılmaktadır (Tablo 6.15) (EK B).

Bu nedenle deneysel veriler aşağıda matematiksel ifadesi verilen sözde ikinci mertebe kinetik model ifadesine uygulanmıştır (Jumasiah vd., 2005):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6.6.1.3)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

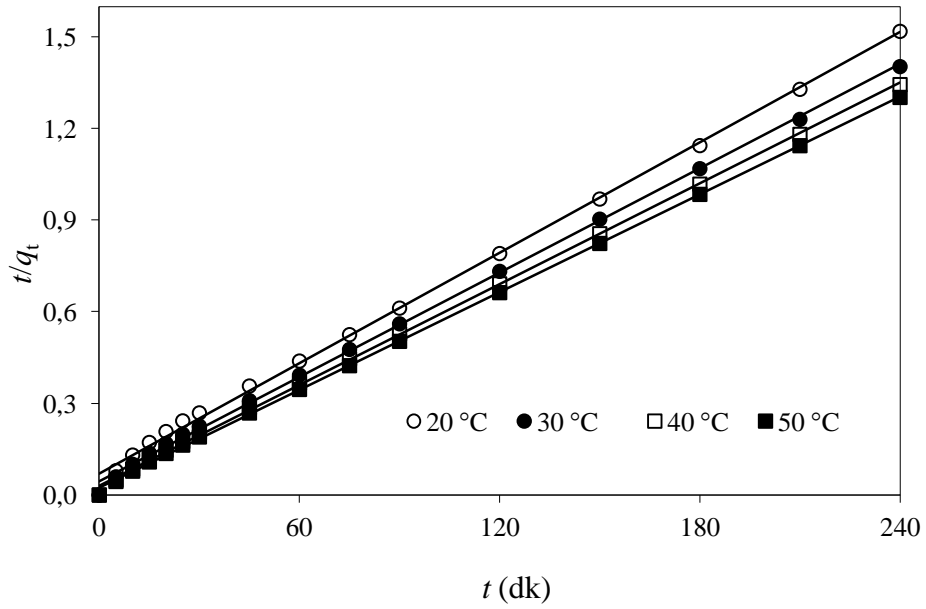
$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (6.6.1.4)$$

Bu eşitlik ters çevrilip yeniden düzenlenirse aşağıda eşitlik elde edilir:

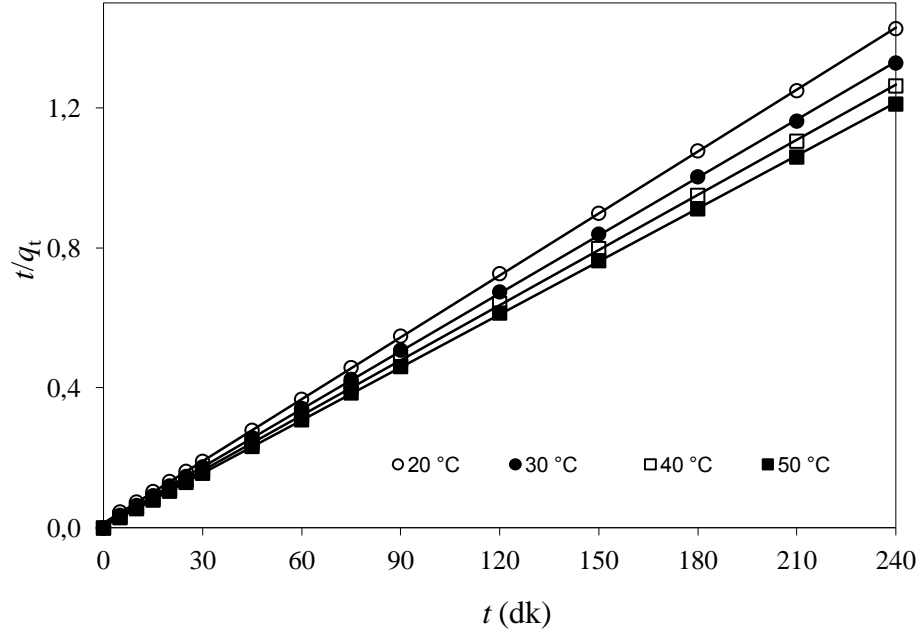
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.6.1.5)$$

Bu eşitlik sözde ikinci mertebe doğrusallaştırılmış eşitliği olup; k_2 , sözde ikinci mertebeden hız sabitini ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$), q_e , dengede adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}) ve q_t , t anında giderilen madde konsantrasyonunu (mg g^{-1}) göstermektedir.

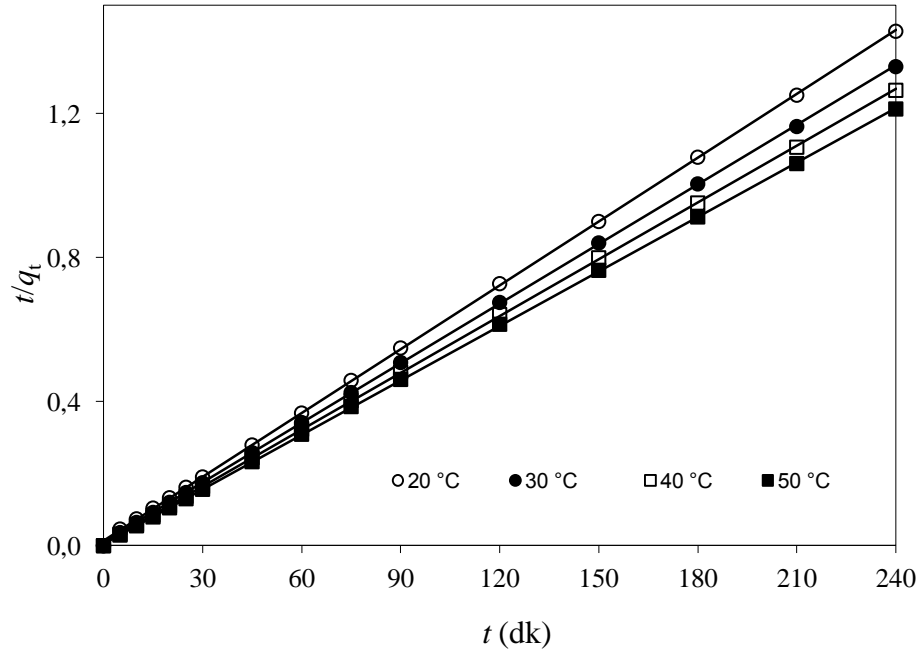
Sözde ikinci mertebeden hız sabitini tayin etmek için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiş ve RK195 boyarmaddesi için çizilen doğruların eğim ve kayması hesaplanarak ikinci mertebe kinetik modele ait hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuştur (Şekil 6.14, 6.15 ve 6.16). Ayrıca teorik olarak hesaplanan $q_{e,h}$ değerleri de hesaplanmıştır (Tablo 6.15).



Şekil 6.14. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon sürecine ait sözde ikinci mertebe hız sabitleri (k_2 , $g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$).



Şekil 6.15. Farklı sıcaklıklarda ultrases sürecine ait sözde ikinci mertbe hız sabitleri (k_2 , $g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$).



Şekil 6.16. Farklı sıcaklıklarda ultrases destekli adsorpsiyon sürecine ait sözde ikinci mertbe hız sabitleri (k_2 , $g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$).

Tablo 6.15. Farklı süreç tipleri için hesaplanmış kinetik parametreler.

| ADSORPSİYON | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-------|-----------------------------------|--|-------|-------------------------------|
| Sözde I. Dereceden Kinetik Model | | | | | Sözde II. Dereceden Kinetik Model | | | |
| Sıcaklık (°C) | q_e (mg g ⁻¹) | $q_{e,h}$ (mg g ⁻¹) | $k_1 \times 10^3$ (dk ⁻¹) | R^2 | $q_{e,h}$ (mg g ⁻¹) | $k_2 \times 10^4$ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹) | R^2 | E_A (kJ mol ⁻¹) |
| 20 | 158.0 | 99.17 | 23.53 | 0.994 | 165.8 | 5.30 | 0.998 | 22.32 |
| 30 | 171.0 | 79.60 | 20.59 | 0.964 | 175.8 | 7.30 | 0.999 | |
| 40 | 178.5 | 70.00 | 22.45 | 0.971 | 181.8 | 9.86 | 0.999 | |
| 50 | 184.3 | 64.06 | 25.17 | 0.963 | 187.3 | 12.32 | 0.999 | |
| ULTRASES | | | | | | | | |
| 20 | 168.1 | 37.23 | 24.32 | 0.841 | 169.2 | 25.33 | 0.999 | 18.06 |
| 30 | 180.5 | 28.20 | 21.53 | 0.779 | 181.2 | 33.26 | 0.999 | |
| 40 | 189.9 | 20.84 | 19.07 | 0.693 | 190.5 | 43.13 | 0.999 | |
| 50 | 198.0 | 17.85 | 18.45 | 0.678 | 198.4 | 49.81 | 0.999 | |
| ULTRASES DESTEKLİ ADSORPSİYON | | | | | | | | |
| 20 | 178.8 | 33.62 | 23.48 | 0.818 | 179.9 | 28.36 | 0.999 | 17.29 |
| 30 | 188.0 | 24.68 | 20.43 | 0.767 | 188.7 | 36.82 | 0.999 | |
| 40 | 198.5 | 20.14 | 20.91 | 0.726 | 199.2 | 46.84 | 0.999 | |
| 50 | 209.6 | 18.79 | 22.85 | 0.756 | 210.1 | 54.33 | 0.999 | |

Arhenius eşitliği olarak da bilinen aşağıdaki denklem yardımı ile kimyasal bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

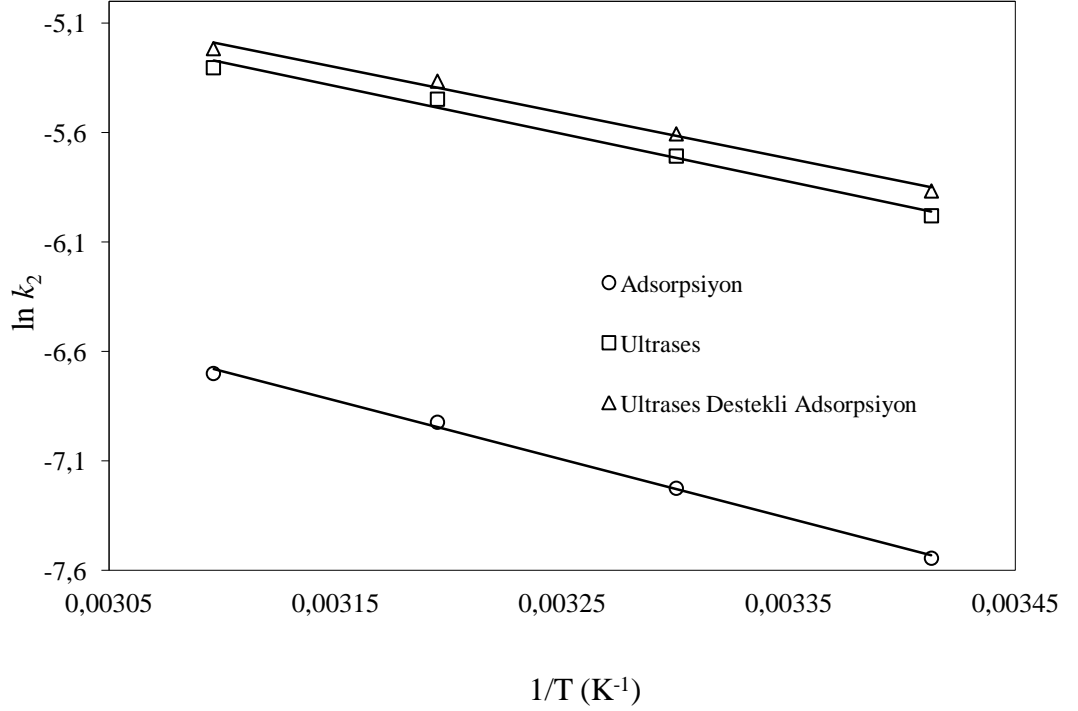
$$k_2 = A \times \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6.6.1.6)$$

Denklemin doğrusallaştırılması durumunda aşağıdaki hali elde edilir:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (6.6.1.7)$$

Bu denklemde E_A ; aktivasyon enerjisini (kJ mol⁻¹), A; Arhenius sabitini, T; sıcaklığı (K) ve R; ideal gaz sabitini (j mol⁻¹ K⁻¹) göstermektedir. Sözde ikinci mertebe kinetik sabitlerinden yararlanılarak çizilen grafik yardımıyla her bir süreç tipi için gerçekleşen

kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır (şekil 6.17, Tablo 6.15).



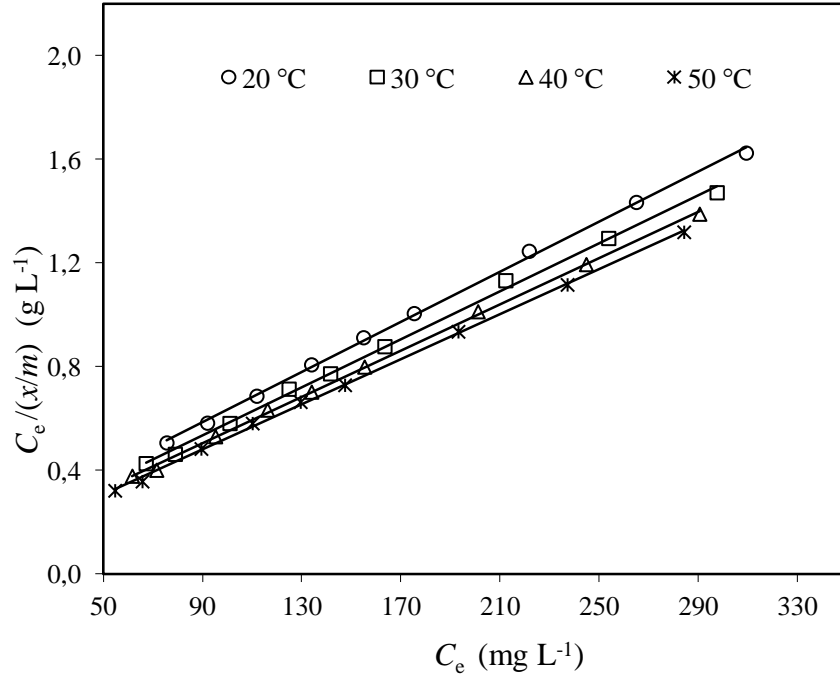
şekil 6.17. Farklı sıcaklıklarda (T, K) adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon s¼reęlerine ait aktivasyon enerjisi değerleri (E_A, kJ mol⁻¹).

Doğru denklemlerinden hesaplanan teorik q_{e,h} değerleri de deneysel q_e değerlerine oldukça yakındır. Bu durum RK195 boyarmadde için elde edilen deneysel verilerin her bir s¼reę tipinde s¼zde ikinci derece kinetik modele ęok daha iyi uyduğunu g¼stermektedir (R² = 0.99). Hız sabitlerinin belirlenmesinin ardından her bir s¼reę tipine ait aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır (Tablo 6.15) (EK B). Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon s¼reęlerinde sırası ile aktivasyon enerjilerinde (E_A) belirgin bir d¼ř¼ř g¼r¼lm¼řt¼r. Bu durum, ultrasesin kullanıldığı s¼reęlerde

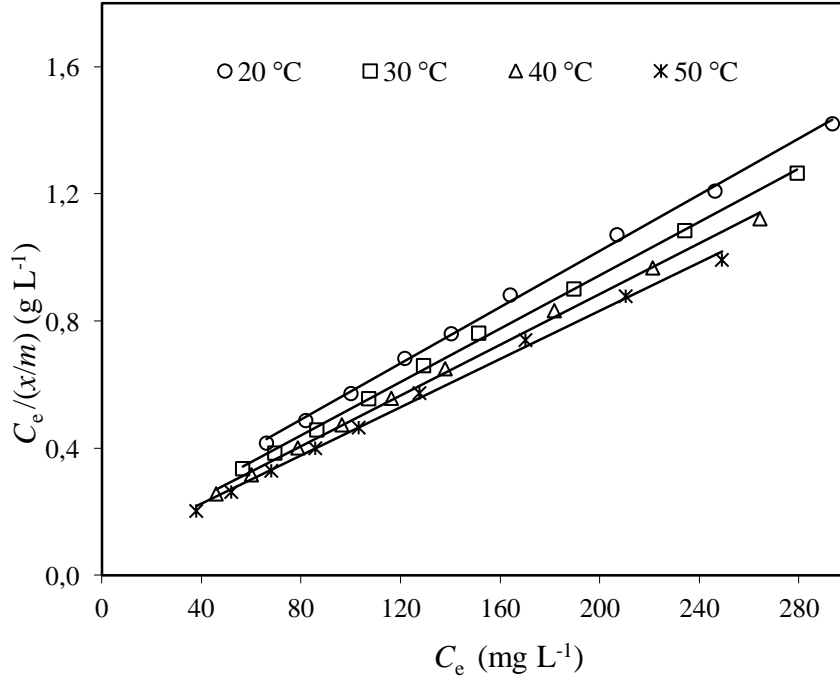
adsorbent ve boyarmadde arasında daha kuvvetli bir reaksiyona girme isteği bulunduğu şeklinde açıklanabilir (*Akkaya ve Özer, 2005*).

6.6.2. Adsorpsiyon İzotermleri

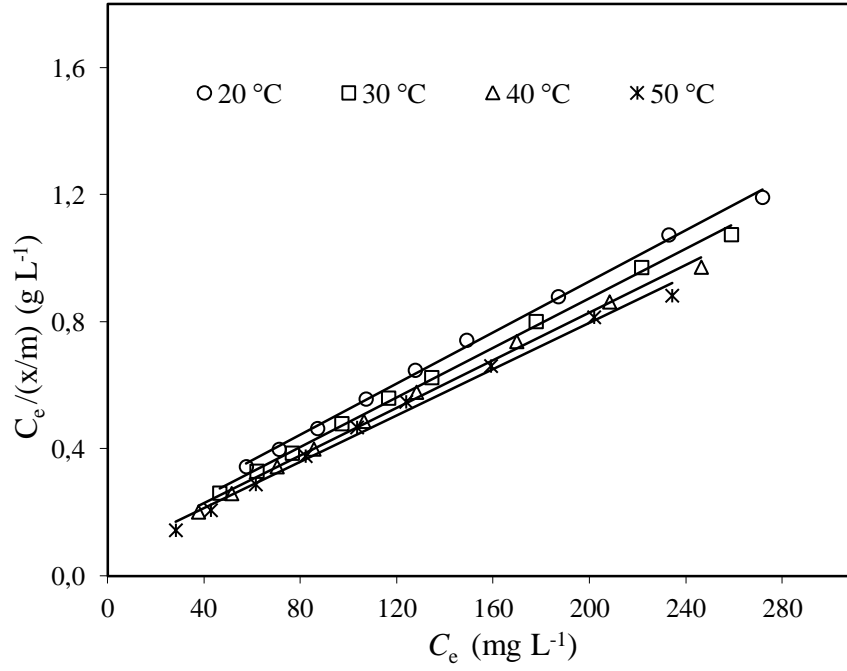
İzoterm çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu 225 ile 500 mg L⁻¹ arasında değişen RK195 boyarmadde çözeltileri ile 1 g L⁻¹ konsantrasyonundaki soya küspesinin 20, 30, 40 ve 50°C sabit sıcaklıklarda dört saatlik reaksiyon süresi boyunca temas ettirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanarak süreç tiplerine ait denge sabitleri hesaplanmıştır (*Bölüm 2.1.; lütfen bkz sf: 7-9*). Elde edilen verilerin Langmuir izotermine uygulanması için, hesaplanan C_e değerlerine karşılık $C_e/(x/m)$ değerleri grafiğe geçirilerek çizilen doğruların eğim ve kaymasından q_{max} ve K_L değerleri hesaplanmıştır (Şekil 6.18, 6.19 ve 6.20).



Şekil 6.18. Adsorpsiyon sürecine ait Langmuir izotermi.

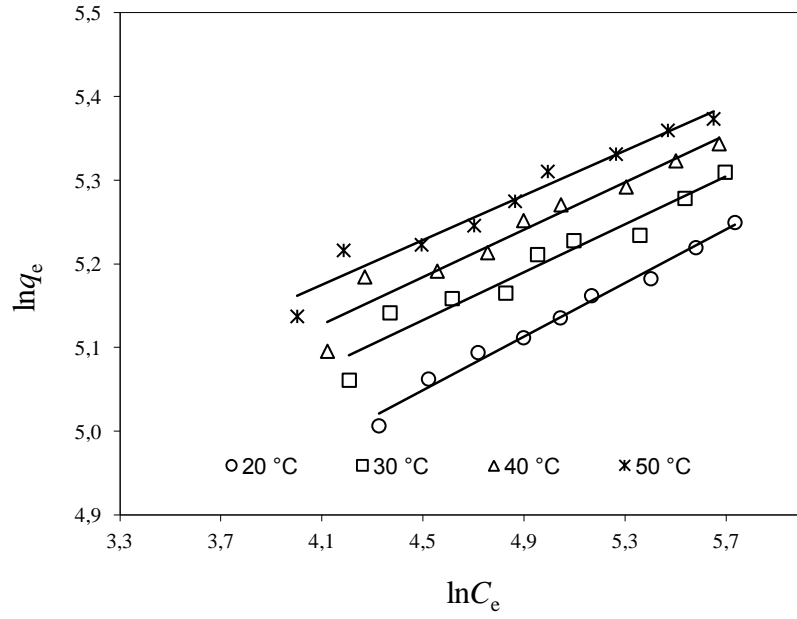


Şekil 6.19. Ultrases sürecine ait Langmuir izotermi.

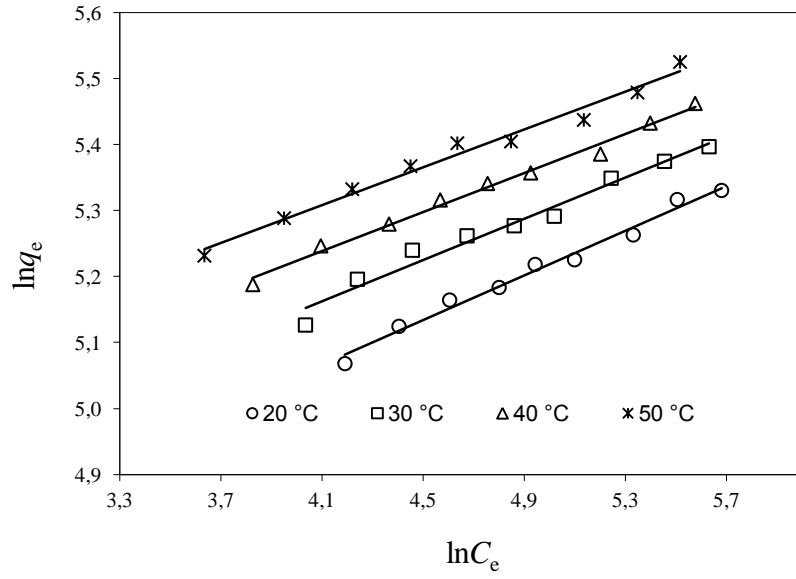


Şekil 6.20. Ultrases destekli adsorpsiyon sürecine ait Langmuir izotermi.

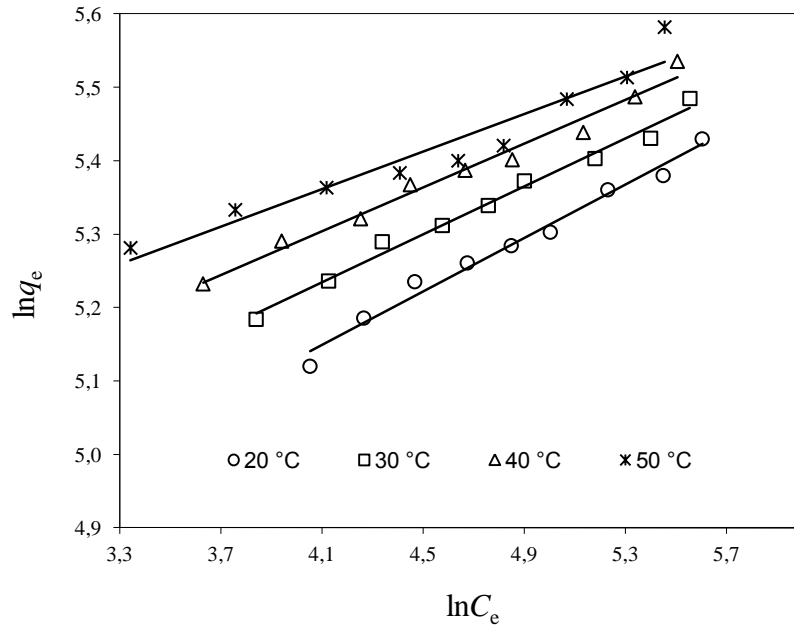
Freundlich eşitliğindeki sabitleri hesaplamak için $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln(x/m)$ değerleri grafiği çizilmiştir (Şekil 6.21, 6.22 ve 6.23). $\ln C_e$ ile $\ln(x/m)$ arasındaki doğrusal ilişkiden faydalanarak her bir sıcaklık için Freundlich sabitleri olan K_f ve n değerleri hesaplanmıştır (Tablo 6.16) (EK C).



Şekil 6.21. Adsorpsiyon sürecine ait Freundlich izotermi.



Şekil 6.22. Ultrases sürecine ait Freundlich izotermi.



Şekil 6.23. Ultrases destekli adsorpsiyon sürecine ait Freundlich izotermi.

Tablo 6.16. Farklı süreç tiplerine ait adsorpsiyon izoterm sabitleri

| ADSORPSİYON | | | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------|----------------------|-------|-------|
| Sıcaklık (°C) | Langmuir sabitleri | | | Freundlich sabitleri | | |
| | q_{\max} (mg g ⁻¹) | K_L (L mg ⁻¹) | R^2 | K_f | n | R^2 |
| 20 | 206.6 | 0.0322 | 0.999 | 75.96 | 6.258 | 0.987 |
| 30 | 216.0 | 0.0395 | 0.998 | 88.93 | 6.978 | 0.941 |
| 40 | 223.7 | 0.0439 | 0.998 | 94.32 | 7.062 | 0.945 |
| 50 | 229.9 | 0.0491 | 0.999 | 102.1 | 7.468 | 0.959 |
| ULTRASES | | | | | | |
| 20 | 226.2 | 0.0326 | 0.998 | 79.03 | 5.893 | 0.985 |
| 30 | 238.1 | 0.0404 | 0.999 | 91.86 | 6.390 | 0.972 |
| 40 | 250.6 | 0.0462 | 0.998 | 102.8 | 6.770 | 0.991 |
| 50 | 263.2 | 0.0528 | 0.997 | 112.4 | 6.998 | 0.981 |
| ULTRASES DESTEKLİ ADSORPSİYON | | | | | | |
| 20 | 248.1 | 0.0332 | 0.998 | 81.61 | 5.488 | 0.983 |
| 30 | 257.1 | 0.0413 | 0.997 | 96.15 | 6.131 | 0.988 |
| 40 | 266.7 | 0.0479 | 0.996 | 109.3 | 6.716 | 0.981 |
| 50 | 274.0 | 0.0545 | 0.992 | 126.2 | 7.837 | 0.969 |

Hesaplanan bu sabitlerden hareketle, her bir süreçte gerçekleşen renksizleştirme işleminin Langmuir izotermine çok daha iyi uyduğu söylenebilir ($R^2 = 0.99$). Langmuir tipi denge izotermelerinde izoterm şekli, boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi olarak bilinen R_L ile ifade edilir (*Arami vd., 2006*). Matematiksel ifadesi aşağıda verilen R_L 'nin değeri renksizleştirmeye ait sürecin uygulanabilirliği hususunda fikir vermektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6.6.2.1)$$

Bu eşitlikte K_L ; Langmuir sabitini, C_0 ise adsorplanan boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir. Buna göre;

- $R_L > 1$ ise süreç gerçekleşebilir değil,
- $R_L = 1$ izoterm şekli lineerdir,
- $0 < R_L < 1$ ise süreç gerçekleşebilir,
- $R_L = 0$ ise süreç tersinmezdir.

Çalışılan RK195 boyarmaddesi için, tüm sıcaklıklar ve konsantrasyonlar için hesaplanan K_L değeri pozitif olduğundan dolayı, tüm R_L değerleri 0 ile 1 arasında olup bu durum sürecin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

6.6.3. Termodinamik Parametreler

Gibbs serbest enerjisi ve entropi, bir süreci tanımlamak için en sık kullanılan

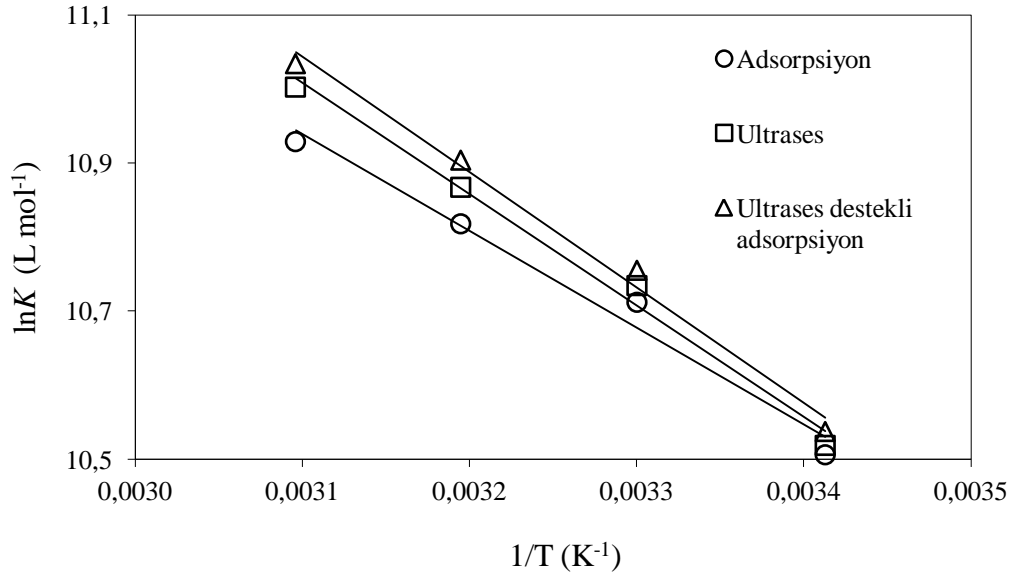
termodinamik parametrelerdendir. Entropi, tanım olarak bir sürecin termal enejisini ifade etmek için kullanılır entropide ki artış maddenin yapısındaki düzensizliğin bir ölçütüdür ve bu durum Termodinamiğin 2. (Bir ısı kaynağından ısı çekip buna eşit miktarda iş yapan ve başka hiçbir sonucu olmayan bir döngü elde etmek imkânsızdır) ve 3. (Sıcaklık mutlak sifira yaklaştıkça bütün hareketler sifira yaklaşır) Yasalarında belirtilmiştir (*Truesdell ve Muncaster, 1980; Ren vd., 2014*).

Gibbs serbest enerjisi ise entropi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan termodinamik bir değişken olup, bir kimyasal reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebilirliği hakkında bilgi verir (*Brachman, 1954; Ofomaja ve Ho, 2008*). Gibbs serbest enerjisi, bir kimyasal reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için negatif, harici bir etken enerji ile gerçekleşmesi durumunda ise pozitif değerde olur. Gibbs serbest enerjisinin 0 olması durumunda ise reaksiyon denge halindedir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_L \quad (6.6.3.1)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (6.6.3.2)$$

Denklemlerde ΔG ; Gibbs serbest enerjisini, (kJ mol^{-1}), ΔH ; Reaksiyon entalpisini, (kJ mol^{-1}); K_L ; Kimyasal denge sabiti, (L mol^{-1}), T ; sıcaklık (K), değerlerini göstermektedir.



Şekil 6.24. Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerine ait termodinamik parametreler.

Tablo 6.17. Farklı süreç tiplerine ait termodinamik sabitler.

| ADSORPSİYON | | | | | | | |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------|----------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| T(°C) | K_L (L mg ⁻¹) | K_L (L mol ⁻¹) | 1/T | ln K_L | ΔG (kJ mol ⁻¹) | ΔS (kJ mol ⁻¹) | ΔH (kJ mol ⁻¹) |
| 20 | 0.032162 | 36545.23 | 0.003413 | 10.50631 | -25.5934 | 0.124414 | 10.86 |
| 30 | 0.039515 | 44901.16 | 0.0033 | 10.71222 | -26.9856 | 0.124903 | |
| 40 | 0.043931 | 49919.03 | 0.003195 | 10.81816 | -28.1519 | 0.124639 | |
| 50 | 0.049086 | 55776.4 | 0.003096 | 10.92911 | -29.3493 | 0.124487 | |
| ULTRASES | | | | | | | |
| 20 | 0.032572 | 37011.39 | 0.003413 | 10.51898 | -25.6243 | 0.130117 | 12.50 |
| 30 | 0.040416 | 45924.36 | 0.0033 | 10.73475 | -27.0424 | 0.130503 | |
| 40 | 0.046154 | 52444.62 | 0.003195 | 10.86751 | -28.2803 | 0.130289 | |
| 50 | 0.052836 | 60038.1 | 0.003096 | 11.00273 | -29.547 | 0.130176 | |
| ULTRASES DESTEKLİ ULTRASES | | | | | | | |
| 20 | 0.033188 | 37711.35 | 0.003413 | 10.53772 | -25.6699 | 0.13174 | 12.93 |
| 30 | 0.04126 | 46883.82 | 0.0033 | 10.75543 | -27.0945 | 0.132094 | |
| 40 | 0.047874 | 54399.66 | 0.003195 | 10.90411 | -28.3756 | 0.131967 | |
| 50 | 0.054535 | 61967.65 | 0.003096 | 11.03437 | -29.6319 | 0.131771 | |

Çalışılan tüm sıcaklıklarda Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG) negatif işaretli

olduğu görülmektedir. Bu durum reaksiyonun tüm süreç tiplerinde söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerekleŖeceđini, tüm entalpi (ΔH) değerlerinin pozitif olması ise tüm süreç tiplerinin endotermik olduğunu göstermektedir (*zer vd., 2007; zer, 2005*). alıŖılan Ŗartlarda entropi değisiminin (ΔS) iŖareti pozitifdir ve değer i sıcaklıkla pek deđiŖmemekte; fakat deđiŖen süreç tipine göre az da olsa değerinde bir artıŖ görülmektedir. Bu durum, boyarmadde yapısındaki düzensizliğin az miktarda artığını ve buna paralel olarak reaksiyona girme isteğinin de artığını göstermektedir (*zer, 2005*).

7. Tartışma

7.1. Çözelti pH'sının Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi

pH'nın etkisinin incelendiği deneylerde, azalan pH değerine bağlı olarak renksizleştirme veriminde ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Bu noktada çözelti pH'ının renksizleştirme verimine üzerine etkisi; çözeltide kullanılan adsorbentın sıfır nokta yükü (pH_{zpc}) ve boyarmaddenin izoelektrik nokta (pH_{IEP}) değerlerine bağlıdır (*Dinçer vd., 2007a*). Yapılan analizlerde soya küspesinin pH_{zpc} değeri 1.5 olarak ölçülmüş ve RK195 boyarmaddesinin pH_{iep} değeri 2.5 olarak tayin edilmiştir. 2.5'ten büyük pH değerlerinde boyarmadde negatif yük ile yüklenecek ve bu pH'da negatif yük yüklenmiş adsorbent ile birbirlerini ittireceklerdir. pH'nın 1.5'ten küçük olduğu durumda ise pozitif yüklenmiş boyarmadde ve adsorbentın birbirlerini çok daha kuvvetli itmeleri söz konusu olacaktır.

Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan adsorbentlerin yüzeyleri H_3O^+ bakımından daha yoğundur. Böylece pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile negatif yüklü grupları içeren anyonik karakterli reaktif boyarmaddeler arasındaki elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak düşük pH değerlerinde yüksek giderim gözlenmiştir. Çözelti pH'sının artışı ile yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken negatif yük yoğunluğu artmaktadır (*Dinçer vd., 2007b*). Bu nedenle OH^- iyonları ile aynı yüke sahip boyarmadde anyonlarının adsorbentın yüzeyine tutunma ihtimali azalmaktadır ve adsorpsiyon kapasitesi

düşmektedir. Ancak pH'nın 1.5-2.5 aralığında tutulması, negatif yüklü adsorbent yüzeyi ile pozitif yüklü boyarmadde arasında kuvvetli bir elektrostatik çekim kuvveti oluşturur ve bu durum renksizleştirme veriminin artırmasına öncülük eder. Dolayısı ile RK195 boyarmaddesinin kalibrasyon çalışması ve bu kısımdan sonraki tüm deneylerde kullanılmak üzere optimum pH değeri 2.0 olarak ayarlanmıştır.

Dinçer ve arkadaşları (2007a), çalışmalarında Vertigo Navy Marine (VNM, Reaktif Mavi 222) boyarmaddesini kömür bazlı kül (CBBA) ve toz aktif karbon (GAC) ile renksizleştirmeye çalışmışlardır. Çözelti pH'sının 4.0'dan 9.0'a çıkarılması ile GAC adsorpsiyon kapasitesi 6.35 mg g^{-1} 'den 5.03 mg g^{-1} 'a düşmüştür; ancak aynı pH değişiminde CBBA adsorpsiyon kapasitesi 3.53 mg g^{-1} 'den 3.82 mg g^{-1} 'a yükselmiştir. Bu durum, çözelti ortamında değişen iyon yükünün adsorbenti farklı yükler ile yüklemesinden kaynaklanmaktadır (*Gupta vd., 2003*).

Dinçer ve arkadaşları (2007b), çalışmalarında Vertigo Mavi 49 (VM49, Reaktif Mavi 49) ve Turuncu DNA 13 (TDNA13) boyarmaddelerini kömür bazlı kül (CBBA) ile gidermeye çalışmışlardır. Çözelti pH'sının 4.0'dan 7.0'a yükseltilmesi ile VM49 ve TDNA13 boyarmaddeleri için 300 mg L^{-1} başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 6.00 mg g^{-1} 'den 7.21 mg g^{-1} 'a ve 3.66 mg g^{-1} 'den 3.85 mg g^{-1} 'a artmıştır. Ancak, pH'nın 7.0'dan 9.0'a arttırılması ile aynı boyarmadde sırası ile adsorpsiyon kapasiteleri 7.21 mg g^{-1} 'den 6.95 mg g^{-1} 'a ve 3.85 mg g^{-1} 'den 3.72 mg g^{-1} 'a düşmüştür. pH'nın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki bu etkisi, boyarmadde ve adsorbent arasındaki elektrostatik itme ve çekme kuvvetlerinin çözelti ortamında değişen iyon dengelerine bağlı olarak değişmesi ile açıklanabilir (*Chiou ve Li, 2002*).

7.2. Süreç Tipinin Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon olmak üzere üç her bir süreç tipi için renksizleştirme verimi; 250 mg L⁻¹ başlangıç RK195 konsantrasyonu, 20°C ve 1.0 g L⁻¹ adsorbent konsantrasyonu sabit şartlarında sırası ile %63.2, %67.2 ve %71.5 olarak hesaplanmıştır. Aynı sabit şartlarda sadece adsorbent konsantrasyonunun 1.0 g L⁻¹'den 2.0 g L⁻¹'e yükseltilmesi ile adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerinde sırası ile %88, %98 ve %99.9 renksizleştirme verimi değerlerine ulaşılmıştır.

Şayan ve Edecan (2008), RB19 boyarmaddesinin giderimini ultrases destekli aktif karbon adsorpsiyonu ile çalışmış ve %99.9'luk bir renksizleştirme verimi elde etmişlerdir. Bu kadar başarılı bir sonucun RSM deneysel tasarımı ile yapılan plan ve aktif karbonun doğası gereği soya küspesinden fazla olan yüzey alanından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şayan (2006), HE4R boyarmaddesinin giderimini ultrases destekli aktif karbon adsorpsiyonu ile çalışmış ve deneysel tasarımda kesirli faktöriyel tasarım ve merkezi karma tasarım tekniklerini kullanmıştır. Sadece ultrasesi kullandığı deneylerde %80.6'lık bir renksizleştirme verimi elde ederken ultrases destekli aktif karbon adsorpsiyon süreci ile renksizleştirme verimi %99.9 olarak belirlenmiştir ve ultrasesin renksizleştirme süreçlerindeki olumlu katkısına dikkat çekilmiştir.

Onat ve arkadaşları (2010) çalışmalarında, içlerinde ultrasesin de bulunduğu farklı süreç tipleri ile RR2, RB4 ve BY2 boyarmaddelerinin renksizleştirilmesini incelemiş ve tüm boyarmaddeler için 50 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda ve beş saatlik reaksiyon süresi sonunda sırası ile %48, %31 ve %28'lik bir renksizleştirme

verimi elde etmişlerdir. Sonuçlar göz önüne alındığında bu tez çalışmasının çok daha başarılı sonuçlar elde ettiği açıkça görülmektedir. Somayajula ve arkadaşları (2012), elektrokimyasal süreçle RK195 boyarmaddesini renksizleştirmeye çalışmış ve %91 renksizleştirme verimi elde etmiştir. Aynı süreç tipini ultrases ile modifiye ettikten sonra aynı şekilde RK195 boyarmaddesini renksizleştirmeye çalışmışlar ve renksizleştirme verimini %99 olarak belirlemişler ve ultrasesin renksizleştirme verimine sunduğu önemli katkıyı vurgulamışlardır.

Voncina ve Majcen-Le-Marechal (2003), ultrases (US) ve ultrases/H₂O₂ (US/H₂O₂) süreçleri ile RY15, RR22, RB28, RDBN 150%, RB220 ve RB5 boyarmaddelerinin renksizleştirilmesini denemişler ve renksizleştirme verimlerini sırası ile US sürecinde %91, %81.5, %57.4, %74.9, %70.4 ve %96.2, US/H₂O₂ sürecinde ise sırası ile %96.1, %96.7, %91.0, %92.2, %93.4 ve %98.6 olarak bulmuşlardır. Deneylemlerden sonra ilgili boyarmaddenin konsantrasyonunu ve renksizleştirme verimini hesaplamak için bu tez çalışmasına paralel bir şekilde absorbans değerlerini kullanmışlardır. Ek olarak, US sisteminin veriminin H₂O₂ desteği ile daha da yükseltilebileceği belirtilmiştir. Li ve arkadaşları (2013), bölgesel bir mühimmat tesisinden topladıkları atıksuları ultrases/Fenton (US-Fenton) kombine sürecinde muamele etmişler ve renk gideriminin azalan pH, artan sıcaklık ve ultrases yoğunluğu ile artış gösterdiğini bulmuşlardır. 10 dk'lık bir sürede renk gideriminde %85 değerine ulaşılmıştır.

Karaoğlu ve Uğurlu (2009), RK195 boyarmaddesinin UV/NaOCl/TiO₂/Sep süreci ile fotokatalitik bozunmasını incelemişler ve 250 mg L⁻¹ başlangıç RK195 boyarmadde konsantrasyonu için; çözelti pH'sının 5.45, NaOCl konsantrasyonunun

50.37 mmol L⁻¹ ve TiO₂/Sep konsantrasyonunun 0.1 g L⁻¹ olduğu şartlarda üç saatlik reaksiyon sonunda %99.9 renk giderimi sağlamışlardır. Eğer bu tez çalışmasının adsorbent konsantrasyonun renksizleştirme verimi üzerine etkilerinin incelendiği sonuçlarına (*Bölüm 6.4.; lütfen bkz sf: 45*) bakılırsa; aynı başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (250 mg L⁻¹) için aynı renksizleştirme verimine (%99.0), 2.0 g L⁻¹ soya küspesi (adsorbent) konsantrasyonu, çözelti pH'nın 2.0 ve 20 °C çözelti ortamında sadece 15 dk'lık çok kısa bir reaksiyon süresi ile ulaşıldığı görülmekte ve bu durum ultrases destekli adsorpsiyon sürecinin çok daha etkin olduğunu ortaya koymaktadır. Belessi ve arkadaşları (2009), TiO₂ ile RK195 boyarmaddesinin adsorpsiyonunu çalışmış ve yaptığı kinetik ve izoterm hesaplamaları neticesinde bu tez çalışmasını destekler nitelikte, adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha iyi uyduğunu ve sözde ikinci mertebe reaksiyon kinetiği ile gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Dursun ve Tepe (2011), DPBC ile RK195 boyarmaddesinin adsorpsiyonunu incelemişler ve artan sıcaklık ile adsorpsiyon veriminin yükseldiğini; ancak, artan başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile adsorpsiyon veriminin azaldığını belirtmişlerdir. 20 mg L⁻¹ başlangıç RK boyarmadde konsantrasyonu için sıcaklığın 25, 40 ve 50 °C'ye çıkarılması ile adsorpsiyon verimi sırasıyla %82, %90 ve %94 olarak bulmuşlar, 25 °C'de başlangıç RK195 boyarmadde konsantrasyonunun 20 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'ye yükseltilmesi ile adsorpsiyon veriminin %82'den %41'e düştüğünü belirtmişlerdir. Adsorpsiyon veriminin sıcaklık ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarının değişimlerine vermiş olduğu tepki bu tez çalışmasının sonuçları ile benzerlik göstermektedir (*Bölüm 6.3. ve 6.5.; lütfen bkz sf: 41-43; 54-56*).

Literatür ile mukayese kapsamında incelenen bu çalışmalarda, boyarmaddenin

bir çözeltili ortamında bozunması veya çözeltili ortamından giderilmesi için “renksizleştirme” tanımı kullanılmış ve elde edilen sonuçlar renksizleştirme verimi adı altında verilmiştir (Li vd., 2013; Somayajula vd., 2012; Belessi vd., 2009; Karaoğlu ve Uğurlu, 2009; Voncina ve Majcen-Le-Marechal, 2003; Dursun ve Tepe, 2011; Onat vd.; 2010; Şayan ve Edecan, 2008; Şayan, 2006; Zhou vd., 2012, 2013). Özellikle bu boyarmadde çözeltilerinin laboratuvar ortamında destile/deiyonize su ile hazırlandığı ve dolayısı ile çözeltili ortamında da boyarmaddeden başka hiçbir maddenin (eser miktarda safsızlık ile) bulunmadığı düşünülürse reaktif boyarmadde çözeltilerinin giderimi/bozunması için renksizleştirme ifadesinin kullanımı makul görünmektedir.

Renksizleştirme ile ilgili yapılan literatür çalışmaları göz önüne alındığında, bu çalışmada ultases destekli adsorpsiyon süreci ile elde edilen %99'luk renksizleştirme veriminin oldukça iyi bir değer olduğu görülmektedir. Sonuçlar, renksizleştirme işleminde ultrasesin adsorpsiyona kıyasla çok daha verimli bir süreç olduğunu, ultrasesin hem tek başına kullanılabilirliğini hem de mevcut renksizleştirme süreçlerine takviye olarak uygulanabilirliğini göstermiştir. Ultrasesin renksizleştirme veriminde belirgin olan pozitif etkisi, kullanıldığı sistemde gerçekleşen kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmesinden kaynaklanmaktadır. Azalan aktivasyon enerjisi ve reaksiyon süresi, reaksiyonu çok daha kısa sürede dengeye getirmekte ve boyarmaddenin adsorbent ile reaksiyona girme ve/veya bozunma isteğini artırmaktadır.

7.3. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi

RK195 boyarmaddesinin farklı süreç tipleri ile renksizleştirilmesinin incelendiği deneylerde, renksizleştirme verimi üzerine etkisi incelenen açıklayıcı değişkenlerden biri olan başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artması ile renksizleştirme veriminde bir azalma söz konusu olmuş; ancak, birim adsorbent başına tutulan boyarmadde miktarında ise bir artış görülmüştür ($r = -0.45$, $p < 0.001$). Bu durum artan boyarmadde konsantrasyonunun, çözelti içerisindeki doyuma ulaşmış adsorbent tarafından tutulamaması şeklinden yorumlanabilir (Özer vd., 2007). Benzer bir çalışmada, hindistan cevizi lifinden hazırlanan aktif karbon ile CR (Congo Kırmızı) boyarmaddesinin giderilmesi incelenmiş ve boyarmadde konsantrasyonunun 20 mg L^{-1} 'den 80 mg L^{-1} 'ye çıkarılması ile renksizleştirme veriminin %66.5'den %30.5'e düştüğünü, adsorpsiyon yoğunluğunun ise yükseldiğini tespit edilmiştir (Namasivayam ve Arasi, 1997).

Belessi ve arkadaşları (2009), RK195 boyarmaddesinin TiO_2 parçacıkları ile adsorpsiyonunu incelemiş ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon veriminde oldukça etkili olduğunu belirtmişlerdir. 2.0 g L^{-1} adsorbent konsantrasyonunda 30 dk'lık reaksiyon süresinde $10\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$ arasında değişen başlangıç RK195 konsantrasyonunda, artan başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile adsorpsiyon veriminin ters orantılı değiştiğini ve adsorpsiyon veriminin azaldığını belirtmişlerdir. Song ve arkadaşları (2010), RK195 boyarmaddesini elektrokimyasal yöntemle gidermeye çalışmışlar ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun giderim üzerinde son derece etkili olduğunu belirtmişlerdir. $100\text{-}400 \text{ mg L}^{-1}$ arasında artan

başlangıç RK195 konsantrasyonu TOC gideriminin %80'den %53'e düşmesine neden olmuştur. Dolayısı ile başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile giderim arasında ters orantı olduğuna işaret etmişlerdir. Ai ve arkadaşları (2010), yaptıkları çalışmada yeni bir ultrases destekli elektrokatalitik oksidasyon (US-EO) süreci geliştirmişler ve bu süreç ile RhB (Rodamin Mavi) boyarmaddesinin giderimini incelemişlerdir. Giderim üzerine etkisini inceledikleri açıklayıcı değişkenlerden birisi başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (5-50 mg L⁻¹) olup, ultrases (US) ve elektrokatalitik oksidasyon (EO) süreçleri ayrı ayrı kullanıldığında artan başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun giderimi olumsuz olarak etkilediği; ancak kombine US-EO sürecinin kullanılmasında başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun giderim üzerine herhangi anlamlı bir etkisinin olmadığını ve bu durumun süreç tipinin sinerjistik etkisinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

7.4. Adsorbent Konsantrasyonun Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi

Deneylerde adsorbent olarak kullanılan soya küspesinin çözelti ortamındaki artan konsantrasyonu; renksizleştirme verimini artırmıştır ($r = 0.87$, $p < 0.001$). Renksizleştirme verimindeki bu artış, boyarmadde molekülleri ile adsorbent temas yüzey alanının artmasıyla açıklanabilir (Özer vd., 2007). Buna karşılık adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı olarak ifade edilen q 'nin değeri, adsorbent dozunun artışı ile azalmaktadır. Düşük adsorbent dozlarında q 'nin değeri temas süresine bağlı olarak çok hızlı değiştiği halde, yüksek adsorbent dozlarında temas süresine bağlı olarak daha yavaş bir değişim meydana gelmektedir. Bu durum, yüksek dozlarda

adsorbent taneciklerinin etkileşimi ve yumaklaşmasının bir sonucu olarak adsorbentin toplam yüzey alanında bir azalma oluşması ve difüzyon yolu uzunluğunda bir artışın meydana gelmesi ile açıklanabilir (Özer vd., 2007).

Korkut ve arkadaşları (2010), Cu(II) ve Pb(II) ağır metallerinin giderimini inceledikleri ve modelledikleri çalışmalarında adsorbent konsantrasyonunun giderim üzerinde oldukça etkili olduğunu kaydetmişlerdir. Adsorbent konsantrasyonunun 0.5 mmol L⁻¹'den 1.0 mmol L⁻¹'ye yükselmesi ile, Cu(II) ve Pb(II) giderimi sırası ile %85.63'den %99.9'a ve %87.96'dan %99.04'e yükselmiştir. Entezari ve arkadaşları (2008), RB5 boyarmaddesinin ultrases destekli adsorpsiyon süreci ile giderimini çalışmış ve adsorbent konsantrasyonunun giderim veriminde oldukça etkili olduğunu belirtmişlerdir. 0.002-0.01 g ml⁻¹ arasında değişen adsorbent konsantrasyonlarında, RB5 boyarmaddesinin giderimi sırası ile adsorpsiyon sürecinde %65.6'dan %95'e, ultrases destekli adsorpsiyon sürecinde ise %75.4'ten %99.9'a yükselmiştir. Adsorbent konsantrasyonu ile giderim arasında doğru orantı olduğunu ve artan adsorbent konsantrasyonu ile giderimin arttığını belirtmişlerdir. Hamdaoui (2009), çalışmasında ultrases destekli adsorpsiyon süreci ile Cd(II) giderimini incelemiş ve adsorbent olarak kullandığı zeytin yapraklarının giderimde oldukça önemli olduğunu kaydetmiştir. Artan adsorbent konsantrasyonu ile giderim kapasitesinin her süreç tipinde azalacağı öngörüsünde bulunmuş ve adsorbent konsantrasyonunun 1.0 g'dan 0.2 g'a düşmesi ile (300 ml çözelti hacminde) adsorpsiyon süresi için 14.05 mg g⁻¹'den 37.59 mg g⁻¹'a, ultrases süreci için 15.17 mg g⁻¹'den 46.02 mg g⁻¹'a ve ultrases destekli adsorpsiyon süreci için 16.30 mg g⁻¹'den 51.64 mg g⁻¹'a yükselmiştir. Ancak Cd(II) giderimi ile adsorbent konsantrasyonu arasında doğru bir orantı olduğunu belirtmiştir.

7.5. Sıcaklığın Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi

Dört sıcaklık değerinin uygulandığı deneylerden elde edilen veriler artan sıcaklık ile renksizleştirme verimi arasında pozitif bir korelasyonun olduğunu göstermiştir ($r = 0.41$, $p < 0.001$). Renksizleştirme verimindeki bu durum, RK195 boyarmaddesinin renksizleştirme sürecinin endotermik olduğunu ve kimyasal adsorpsiyonu da içerdiğini göstermektedir. Adsorpsiyon süreci genellikle ekzotermik olmakla beraber, literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda adsorpsiyonun endotermik olabileceği de ifade edilmiştir (*Kim ve Cho, 2005; Gupta vd., 2006; Ip vd., 2009*). Soya küspesinin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ile artması, adsorbent gözeneklerinin kısmen açılması ve böylece boyarmadde moleküllerinin iç bölgelere nüfuzunun artması (*Netpradit vd., 2004; Alkan vd., 2005*) veya adsorbent yüzeyinde yeni aktif merkezlerin oluşması ile adsorbent yüzeyinin aktifliğinin artması şeklinde açıklanabilir. Hamdaoui (2009), adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri ile ağır metal giderimini incelemiş ve sıcaklığın verim üzerinde oldukça etkili olduğunu belirtmiştir. Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerindeki giderim veriminde; sıcaklığın 25 °C'den 45 °C'ye çıkarılması ile sırasıyla %18.4, %20.6 ve %32.7'lik artış gözlemlenmiştir. Sıcaklık ile giderim verimi arasında kuvvetli ve pozitif birlikteliği önemle vurgulamıştır.

7.6. Reaksiyon Süresinin Renksizleştirme Verimi Üzerine Etkisi

Toplam dört saatlik reaksiyon süresi boyunca 16 farklı zamanda alınan örnekler

ile renksizleştirme verimindeki değişim incelenmiş ve GLM sonuçlarına göre reaksiyon süresinin renksizleştirme veriminde önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. Bu önem, reaksiyon süresinin renksizleştirme verimi için geliştirilen MNLR modellerinde aynı zamanda üssel olarak da bulunmasından anlaşılmaktadır. Ancak, Tukey çoklu karşılaştırmaları, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerinde, reaksiyonun yaklaşık ilk 15 dk'lık periyodundan sonraki zaman diliminde önemli farklılıklar olmadığını ve reaksiyonun yaklaşık 15.dk'sından itibaren diğer zaman dilimlerindeki renksizleştirme veriminin benzer olduğunu göstermiştir. Buradan hareketle, ultrasesin kullanıldığı süreçlerde reaksiyonun 15 dk civarında dengeye ulaştığı ve renksizleştirme işleminin yaklaşık 15 dk'da sonlandığı belirlenmiştir.

Nouri vd. (2007), kesikli bir sistemde buğday kepeği ile Cd(II) giderimini incelemiş ve temas (reaksiyon) süresinin giderim üzerinde oldukça etkili olduğunu belirtmişlerdir. 20 °C'de 100 mg L⁻¹ Cd(II) başlangıç ağır metal konsantrasyonunda 400 rpm karıştırma hızında incelemiş ve maksimum giderim değerine 25. dk'da ulaştığını belirtmişlerdir. Bu noktada maksimum giderim değeri ile reaksiyonun dengeye ulaştığını belirtmişler ve reaksiyonu daha fazla sürdürmenin gereksiz olduğunu vurgulamışlardır. Ghodbane ve Hamdaoui (2008), kesikli bir sistemde okaliptüs kabukları ile Hg giderimini incelemişler ve reaksiyon süresinin giderim verimi üzerinde son derece etkili olduğunu beyan etmişlerdir. 50 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki Hg için dengeye gelme süresi 10 dk olarak bulunmuş, başlangıç Hg konsantrasyonunun 100 mg L⁻¹ ve 200 mg L⁻¹'e çıkarılması ile dengeye gelme süresi sırası ile 20 dk ve 30 dk olarak belirlenmiştir.

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile dengeye gelme süresi arasındaki

pozitif korelasyonu; düşük konsantrasyon değerlerinde, okaliptüs kabuklarındaki sorpsiyon bölgelerine daha hızlı ve daha çok metalin tutunabildiği; ancak, yüksek metal konsantrasyonunda metalin, sorbentin iç kısımlarına difüze olmak istemesinin ekstra zaman gerektirmesi ile açıklamışlardır. Laçın ve arkadaşları (2005), Cd(II) ve Zn (II) ağır metallerinin bentonit ile hem adsorpsiyon hem de ultrases destekli desorpsiyon işlemini modellemişler ve reaksiyon süresinin giderim verimi üzerinde oldukça etkili olduğunu belirtmişlerdir. Cd(II) için türetilen model ifadesinde reaksiyon süresinin katsayısı 7.671, Zn(II) için türetilen model ifadesinde reaksiyon süresinin katsayısı 8.635 olarak bulmuşlardır. Reaksiyon süresinin katsayılarının bu iki model ifadesinde pozitif olması artan reaksiyon süresinin giderim verimine olumlu yönde etki edeceği şeklinde yorumlanmış ve her iki ağır metalinde iki saatlik reaksiyon süresi sonunda en yüksek giderim verimi değerine ulaştıklarını belirlemişlerdir.

7.7. Renksizleştirme Süreçlerindeki Reaksiyon Kinetikleri

Her bir süreç tipinde RK195 boyarmaddesinin renksizleştirilmesi farklı sıcaklık değerlerinde incelenmiş ve gerçekleşen reaksiyonların her bir süreçte sözde ikinci mertebe kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Bu davranış, boyarmadde anyonları ile adsorbent arasındaki elektronların değiş tokuşu veya paylaşımı ile meydana gelen kimyasal adsorpsiyonun söz konusu olduğu şeklinde ifade edilebilir (*Özacar ve Şengil, 2003; Al-Ghouti., 2005*). Ayrıca sıcaklık artışı ile k_2 değerlerinde gözlenen artış, farklı süreç tipleri ile gerçekleştirilen renksizleştirmenin her bir süreç tipinde endotermik olduğunu göstermektedir.

Ghodbane ve Hamdaoui (2008), okaliptüs yaprakları ile Hg(II) giderimini inceledikleri çalışmalarında; adsorbent olarak 4 g L⁻¹ okaliptüs kabuğu, 400 rpm karıştırma hızı, çözelti pH'sı 5.0 ve 20 °C sabit şartlarında 25-200 mg L⁻¹ aralığında dört farklı ağır metal konsantrasyonunda adsorpsiyon deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Lagergren sözde birinci mertebe kinetiğe ve Blanchard tarafından geliştirilen Ho doğrusal sözde ikinci mertebe kinetiğe uyguladıkları deneysel veriler sonucunda gerçekleşen adsorpsiyonun sözde ikinci mertebe kinetiğe daha uygun olduğunu belirlemişlerdir ($R^2 = 0.99$). Başlangıç ağır metal konsantrasyonunun artması ile reaksiyon hız sabitinin düşeceği ön görüşünde bulunmuşlar ve yüksek reaksiyon hız sabitinin reaksiyonu daha hızlı dengeye getireceğini belirtmişlerdir. Hamdaoui (2009), çalışmasında; Cd(II) ağır metalinin giderimini adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri ile incelemiştir. 50-300 mg L⁻¹ arasında değişen dört farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonunda yaptığı hesaplamalar sonucunda her bir süreç tipindeki reaksiyon kinetiğinin sözde ikinci mertebe kinetiğe daha iyi uyduğunu göstermiştir ($R^2 = 0.99$). Low ve arkadaşları (2011), asit ile modifiye edilmiş küspe ile MB boyarmaddesinin renksizleştirilmesini incelemişlerdir. %99.45 renksizleştirme verimine ulaştıkları çalışmalarda, sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve partiküller arası difüzyon kinetik modellerine uyguladıkları deneysel verilerin sözde ikinci mertebe kinetiğe daha uygun olduğunu belirtmişlerdir ($R^2 = 0.99$). Wu ve arkadaşları (2012), RR2 boyarmaddesinin giderimini Fenton, Fenton benzeri, foto-Fenton, Foto-Fenton benzeri, sono-Fenton ve sono-Fenton benzeri süreçlerde incelemişlerdir. Farklı sıcaklık değerlerinde elde ettikleri deneysel verileri sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve partiküller arası difüzyon modeli kinetik ifadelerine

uygulamışlar ve tüm süreç tiplerinde gerçekleşen reaksiyonun sözde birinci merteye kinetiğe daha uyduğunu belirtmişlerdir ($R^2 = 0.99$).

Zhang ve arkadaşları (2005), yapmış oldukları çalışmada AT7 (Asit Turuncu 7) boyarmaddesini demir kullanarak ultrases eşliğinde gidermeye çalışmışlardır. 50-250 mg L⁻¹ arasındaki farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında yapmış oldukları deneylerde, gerçekleşen reaksiyonun sözde birinci merteye kinetik ile büyük bir uyum içerisinde olduğunu belirtmişlerdir. Çözelti pH'sının bir birim düşmesi ile sözde birinci merteye reaksiyon sabitinin (k_1) 0.026 dk⁻¹'e düştüğünü belirlemişlerdir. 0.5-2.0 g L⁻¹ aralığında değişen Fe konsantrasyonunun artması ile k_1 'in doğrusal olarak arttığı; ancak, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artması ile k_1 'in doğrusal olmayan bir şekilde azaldığını ifade etmişlerdir.

7.8. Renksizleştirme Süreçlerindeki İzotermiler

RK195 boyarmaddesinin renksizleştirilmesi üç süreç tipinde ve farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonları ve sıcaklıklarında incelenmiş, her bir süreçte kimyasal reaksiyonun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Langmuir izotermi, adsorpsiyon prosesinin tek tabakalı olarak gerçekleştiği varsayımına dayandığından, bu sonuca ilişkin olarak RK195 boyarmaddesinin soya küspesi yüzeyinde homojen tek bir tabaka oluşturacak şekilde tutunduğu ifade edilebilir (*Gong vd., 2005*). Hesaplamalar, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_{max}) RK195 boyarmaddesi için sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Adsorpsiyon süreçleri genellikle ekzotermik süreçlerdir (*Özer, 2005*); fakat, q_{max} değerlerinin sıcaklıkla artması çalışılan süreçlerin endotermik

olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon sürecinin denge sabiti olarak kabul edilen Langmuir sabitinin (K_L) değerleri de sıcaklıkla artmaktadır. Hem q_{max} 'ın hem de K değerlerinin sıcaklıkla artması dengenin sağa yani adsorpsiyon yönüne kaydığını göstermektedir (Özer, 2005).

Şayan (2006a), alkalın ile modifiye edilmiş fındık kabuğundan ultrases destekli aktif karbon üretmiş ve bu adsorbenti sulu çözeltilerden Cu^{2+} gideriminde kullanmıştır. Farklı başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonlarında (10-198 mg L⁻¹) elde ettiği verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uygulamış ve gerçekleşen giderim mekanizmasının Freundlich izotermine daha iyi uygun olduğunu belirtmiştir ($K_F = 12.544$, $n = 4.42$, $R^2 = 0.99$). Djeribi ve Hamdaoui (2008), sedir talaşı ve kırılmış tuğla ile Cu^{2+} giderimini incelemişlerdir. Giderim mekanizmasını ifade edebilmek için deneysel verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uygulamış ve Langmuir izotermine veriler ile daha uyumlu olduğunu belirtmişlerdir ($R^2_{sedir\ talaşı} = 0.98$, $R^2_{kırılmış\ tuğla} = 0.97$). Sedir talaşı için maksimum adsorpsiyon kapasitesi; sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye artmasıyla 294.11 mg g⁻¹'den 106.38 mg g⁻¹'e düşmüş ve aynı şekilde kırılmış tuğla için maksimum adsorpsiyon kapasitesi; sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye artmasıyla 153.84 mg g⁻¹'den 68.02 mg g⁻¹'e düşmüştür. Ayrıca Freundlich izotermine, maksimum adsorpsiyon kapasitesini doğru belirlemediğini belirtmişlerdir. Low ve arkadaşları (2011), asit ile modifiye edilmiş küspe ile MB boyarmaddesinin renksizleştirilmesini incelemişlerdir. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklık değerlerinde yapmış oldukları deneylerden elde ettikleri verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uygulamışlar ve renksizleştirme sürecinin Langmuir izotermine daha iyi uyduğunu belirlemişlerdir.

7.9. Renksizleştirme Süreçlerindeki Termodinamik Parametreler

RK195 boyarmaddesinin renksizleştirilmesinin incelendiği bu çalışmada, her bir süreç tipine ait entalpi ve entropi değerleri hesaplanmış; entalpinin mutlak değerlerinin sıcaklık ile arttığı, entropi değerlerinin de sırası ile adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçlerinde bir artış gösterdiği belirlenmiştir. Entalpinin mutlak değerlerinin sıcaklık ile artması, sürecin yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden meydana gelebileceğini ve uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir. Diğer taraftan farklı süreç tiplerindeki pozitif entropi değişimi, adsorbentin boyarmaddeye olan yüksek affinitesinin yani adsorplama eğiliminin bir sonucudur (*Mittal, 2006*).

Djerbi ve Hamdaoui (2008), Cu^{2+} giderimini inceledikleri çalışmalarında deneysel verilerden yararlanarak süreci tanımlayan serbest enerji, entalpi ve entropi termodinamik parametrelerini hesaplamışlardır. Serbest enerjinin negatif değerli oluşunun sürecin doğal olarak kendi kendine gerçekleşebilir olduğu ve entalpideki negatif ısı değişimlerinin gerçekleşen reaksiyonun ekzotermik olduğu şeklinde yorumlamışlardır. Ghodbane ve arkadaşları (2008), sulu çözeltilerden Cd(II) giderimi üzerine kinetik ve izoterm çalışmaları yapmış ve artan sıcaklık ile negatif serbest enerji değerinin arttığını gözlemlemişler ve sistemin doğal olarak kendiliğinden gerçekleşebileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca denge parametresi olan Hall boyutsuz ayrışma faktörünü (R_L) hesaplamışlar ve 0-1 aralığında buldukları bu değer, sürecin sürdürülebilir olduğuna işaret ettiğini belirtmişlerdir. Low ve arkadaşları (2011), asit ile modifiye edilmiş küspe ile MB boyarmaddesinin renksizleştirilmesini incelemişlerdir. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklık değerlerinde yapmış oldukları

deneylerden elde ettikleri veriler ile süreci ve reaksiyonu tanımlayan termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. Gerçekleşen reaksiyonun doğal olarak endotermik olduğunu kaydetmişlerdir.

7.10. Renksizleştirme Süreçlerindeki İstatistiksel Analizler

DeneySEL veriler; (1) süreç tipi, reaksiyon süresi ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun, (2) süreç tipi, reaksiyon süresi ve adsorbent konsantrasyonunun ve (3) süreç tipi, reaksiyon süresi ve sıcaklığın, renksizleştirme verimi üzerine etkilerini irdelemek için kendi içerisinde üç gruba bölünmüştür. Görselleştirme grafikleri ANOVA-GLM ve MNLr testlerinin uygulanabilmesi için ön şartların karşılanıp karşılanmadığını göstermek için kullanılmıştır. Çalışmayı destekler nitelikte, Tanyıldızı (2011) giderim verimi deneysel verilerinin normal dağılım sergilediğini ifade etmiştir.

Açıklayıcı değişkenlerin renksizleştirme verimi bakımından karşılaştırılması için GLM testi akabinde Tukey çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuştur. Rensizleştirme verimine etki eden açıklayıcı değişkenlerin hem birbirleri ile olan etkileşimlerini incelemek hem de renksizleştirme verimindeki değişkenliği açıklayabilecek en iyi uyumlu MNLr modelleri geliştirilmiştir. Tüm GLM analizlerinde, geleneksel anlamlılık düzeyi olan $p < 0.05$ göz önünde tutulduğunda, bütün açıklayıcı değişkenlerin renksizleştirme veriminde etkin olduğu belirlenmiştir ($p < 0.001$). Tukey çoklu karşılaştırmalarında; başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu ve sıcaklığa ait alt faktörlerin tamamının birbirlerinde farklı olduğu görülmüştür. Ancak reaksiyon süresine ait alt seviyelerin, reaksiyonun 15. dk'sından sonra benzer

renksizleştirme verimlerine neden olduğu görülmüştür. Bu durum reaksiyonun önceden belirlenen dört saatlik süreden çok daha kısa bir sürede dengeye ulaştığını göstermektedir. Şayan ve Edecan (2008), çalışmalarında renksizleştirme üzerine; ultrases gücünün, çözelti pH'nın, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun, sıcaklığın ve reaksiyon süresinin önemli olduğunu ($p < 0.05$); ancak, adsorbent boyutunun önemsiz olduğunu ($p > 0.05$) belirtmiştir.

Korelasyon matrisi ile renksizleştirme verimi, süreç tipi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi açıklayıcı değişkenlerinin arasındaki birlikteliklerin yönü ve kuvveti irdelenmiştir. Analiz sonuçları, renksizleştirme verimi ile başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arasında negatif bir ilişki ($r = -0.45$, $p < 0.001$) olduğunu göstermiştir (Tablo 6.8). Sıcaklığın ($r = 0.55$, $p < 0.001$) ve adsorbent konsantrasyonunun ($r = 0.93$, $p < 0.001$) ise renksizleştirme verimi ile pozitif bir birliktelik içerisinde oldukları belirlenmiştir (Tablo 6.14, Tablo 6.11). Tanyıldızı (2011), RB5 boyarmaddesinin giderimini incelediği çalışmada, giderim üzerinde; adsorbent konsantrasyonu, çözelti pH'sı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin önemli derecede etkili olduğunu ($p < 0.0001$); ancak, aynı durumun adsorbent partikül boyutu, karıştırma hızı ve sıcaklık için geçerli olmadığını belirtmiştir ($p > 0.05$).

Tanyıldızı (2011) özellikle adsorbent konsantrasyonu ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arasında giderim üzerinde etkili bir etkileşimin olduğunu belirtmiştir ($p < 0.001$). Zhou ve arkadaşları (2012, 2013), ultrases destekli ozon oksidasyonu ile MG boyarmaddesininin giderimini incelemişlerdir. Giderim verimi üzerinde açıklayıcı değişkenlerden; sıcaklık ($p > 0.05$), pH ($p < 0.0001$), reaksiyon süresi ($p < 0.0001$), ultrases gücü ($p > 0.05$) ve ozon yoğunluğunun ($p < 0.05$) önemli olduğunu

belirtmişlerdir. Ayrıca, pH ile ozon yoğunluğu arasında ($p < 0.0001$) ve pH ile reaksiyon süresi arasında ($p < 0.0001$) giderim üzerinde son derece etkili olan etkileşimlerin olduğunu belirtmişlerdir. HE4R boyarmaddesinin renksizleştirilmesini ultrases destekli adsorpsiyon süreci ile inceleyen Şayan (2006b), renksizleştirme verimi üzerine; başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun ($p < 0.001$), reaksiyon süresinin ($p < 0.001$), ultrasonik gücün ($p < 0.001$) ve çözelti pH'sının ($p < 0.001$) etkili olduğunu; ancak, sıcaklık ($p > 0.05$) ve adsorbent konsantrasyonu ($p > 0.05$) için aynı durumun geçerli olmadığını belirtmiştir. Şayan (2006b) başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile ultrasonik güç arasında ($p < 0.001$), başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile çözelti pH'sı arasında ($p < 0.001$), reaksiyon süresi ile ultrasonik güç arasında ($p < 0.001$) ve reaksiyon süresi ile çözelti pH'sı arasında ($p < 0.001$) önemli etkileşimlerin olduğunu belirtmiştir.

Bu çalışmadaki tüm MNLR modelleri göz önüne alındığında, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun, adsorbent konsantrasyonunun ve sıcaklığın, süreç tipi ve reaksiyon süresi ile kuvvetli bir etkileşim içerisinde oldukları görülmüştür ($p < 0.001$). En iyi uyumlu MNLR modelinin geliştirilmesinde en iyi alt-kümeler prosedürü kullanılmış ve tahmin gücüne katkı vermeyen tahminleyicilere MNLR modellerinde yer verilmemiştir. Deneysel veri setleri (1, 2 ve 3; *lütfeñ, bknz sf: 26*) için geliştirilen en iyi uyumlu MNLR modelleri renksizleştirme verimindeki değişkenliğin sırası ile %89.2, %92.8 ve %84.2'sini ($R^2_{çv}$) tahmin edebilmekte ve %89.6, %93.3 ve %85.1'ini ($R^2_{düz}$) açıklayabilmektedir.

Tanyıldızı (2011), çalışmasında adsorpsiyon verimini tahmin eden bir MNLR modeli geliştirmiş ve bu model adsorpsiyon verimindeki değişkenliğin %90.2'sini

açıklamıştır. Şayan (2006b) tarafından renksizleştirme verimi için geliştirilen regresyon modeli renksizleştirme verimindeki değişkenliğin %91.5'ini açıklamıştır. Zhou ve arkadaşları (2012), MG boyarmaddesinin renksizleştirilmesini ultrases destekli ozon oksidasyonu sürecinde incelemişler ve renksizleştirme verimindeki değişkenliğin %83.4'ünü açıkladığını belirtmişlerdir.

Şayan (2006a), Cu^{2+} giderimini incelediği çalışmasında giderimdeki değişkenliğin %91.6'sını açıklayan bir model üretmiştir. Laçın ve arkadaşları (2005), Zn^{2+} giderimindeki değişkenliğin %84.1'ini, Cd^{2+} giderimindeki değişkenliğin %92.1'ini açıklayan modeller oluşturmuşlardır. Bu çalışmada belirlenen en iyi uyumlu MNLR modellerine ait $R^2_{\text{ÇV}}$ ve $R^2_{\text{düz}}$ değerlerinin ilgili literatürdeki değerler ile oldukça uyumlu oldukları görülmektedir (Tablo 7.2). MNLR modellerine ait D-W istatistiği otokorelasyonun bir ölçütüdür. Sıfır, iki ve dört D-W değerleri sırası ile pozitif korelasyonu, korelasyonun olmadığını ve negatif korelasyonu işaret etmektedir (*Hosmer ve Lemeshow, 2000; Burn ve Ryan, 1983; Schatzoff vd., 1968*). En iyi uyumlu MNLR modellerinin D-W değerleri sırası ile 0.99, 1.26 ve 0.93 olarak bulunmuş ve nispeten otokorelasyonun olmadığını veya zayıf olduğunu göstermiştir.

Tablo 7.1. İlgili literatürde renksizleştirme için geliştirilen en iyi uyumlu MNLR modelleri.

| Yanıt Değişkeni (%) | MNLR modeli | $R^2_{düz}$ | $p <$ | Kaynak |
|---|--|-------------|-------|-------------------------|
| Adsorpsiyon verimi | $15.77+4.80*AK-3.83*pH-9.65*BBK-0.96*RS+0.067*AK^2-0.54*pH^2+4.66*BBK^2+3.12*RS^2-1.36*AK*pH-2.52*AK*BBK-0.034*AK*RS+0.94*pH*BBK-0.87*pH*RS-1.68*BBK*RS$ | 0.90 | 0.05 | (Tanyıldızı, 2011) |
| Renk giderimi | $-156.19-3.44*T+46.52*pH+7.17*RS-0.59*UP+1178.19*OC-0.18*T*pH+0.32*T*RS-0.008*T*UP+5.53*T*OC-0.81*pH*RS+0.096*RS*UP-169.39*pH*OC-0.001*RS*UP-16.32*RS*OC+1.02*UP*OC+0.069*T^2-1.28*pH^2+0.03*RS^2-0.0001*UP^2+849.07*OC^2$ | 0.83 | 0.01 | (Zhou vd., 2012) |
| Renk giderimi | $58.4-31.12*pH+17.21*TiO_2+9.85*RS-12.36*TiO_2^2-13.71*RS^2$ | 0.96 | 0.001 | (Dutta, 2013) |
| Cu^{2+} giderimi | $82.64+11.72*KSO+8.32*RS+6.67*pH-8.84*AK-0.93*KH+9.1*T$ | 0.83 | 0.05 | (Korkut vd., 2010) |
| Pb^{2+} giderimi | $90.22+6.55*KSO+5.01*RS+4.37*pH-5.47*AK-0.96*KH+4.08*T$ | 0.72 | | |
| Cu^{2+} giderimi | $20.75-0.595*PS+1.167*T-0.6848*RS+1.0302*UP^2+0.6945*PS*IT-0.1615*PS*T-2.1615*UP*IR-1.674*UP*IR-1.674*IR*RS-2.1615*IT*RS+0.69*T*RS$ | 0.91 | 0.05 | (Şayan, 2006a) |
| Renksizleştirme verimi | $0.98-1.66*BBK+4.10*RS+5.02*UP-4.10*pH+3.89*BBK^2+1.56*RS^2+2.18*UP^2+4.42*pH^2-3.62*BBK*UP+3.67*BBK*pH+3.67*RS*UP-3.63*RS*pH$ | 0.91 | 0.05 | (Şayan, 2006b) |
| Renksizleştirme verimi (Adsorpsiyon) | $87.83-21.52*Adsorpsiyon-4.51*Ultras+0.72*RS-0.16*BBK+0.0002*Adsorpsiyon*RS*BBK-0.005*RS^2+0.00001*RS^3$ | 0.89 | | |
| Renksizleştirme verimi (Ultras) | $2.18-17.54*Adsorpsiyon-3.08*Ultras+0.696*RS+40.4*AK-0.005*Adsorpsiyon*RS+0.00001*RS^2+0.064*RS^3$ | 0.93 | 0.001 | Bu çalışma |
| Renksizleştirme verimi (Ultras Destekli Adsorpsiyon) | $39.55-19.28*Adsorpsiyon-4.24*Ultras+0.65*RS+0.46*T+0.001*Adsorpsiyon*T*RS-0.005*RS^2+0.00001*RS^3$ | 0.85 | | |
| Renksizleştirme verimi (ultras) | $1.17-1.77*BBK+1.64*RS+3.21*KH+1.17*pH+3.99*BBK^2+0.73*RS^2+2.62*KH^2+3.41*pH^2-0.36*BBK*RS-1.29*BBK*KH+1.38*BBK*pH+1.38*RS*KH-1.29*RS*pH$ | 0.96 | | |
| Renksizleştirme verimi (aktif karbon) | $61.85-3.73*BBK+3.08*RS+4.80*UP+0.74*T+5.67*AK-0.33*pH+6.27*BBK^2+1.58*RS^2-4.66*UP^2+1.77*T^2+2.71*AK^2+7.34*pH^2+0.75*BBK*RS+2.79*BBK*UP+2.41*BBK*T+0.55*BBK*AK+1.59*BBK*pH-0.60*RS*UP-5.70*RS*T+1.59*RS*AK+0.55*RS*pH+1.59*UP*T-5.70*UP*AK+2.41*UP*pH-0.60*T*AK+2.79*T*pH+0.75*AK*pH$ | 0.98 | 0.05 | (Şayan ve Edecan, 2008) |
| Renksizleştirme verimi (ultras destekli aktif karbon) | $76.32-4.34*BBK+3.64*RS+3.66*UP+2.60*T+8.35*AK+0.16*pH-4.64*BBK^2+2.57*RS^2+4.53*UP^2+3.06*T^2+0.65*AK^2+9.67*pH^2+0.18*BBK*RS+3.23*BBK*UP+3.07*BBK*T+2.80*BBK*AK+2.85*BBK*pH+0.57*RS*UP-7.03*RS*T+2.85*RS*AK+2.80*RS*pH+2.85*UP*T-7.03*UP*AK+3.07*UP*pH+0.57*T*AK+3.23*T*pH+0.18*AK*pH$ | 0.99 | | |

BBK: Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ($mg L^{-1}$), AK: Adsorbent konsantrasyonu ($g L^{-1}$), T: Sıcaklık ($^{\circ}C$), RS: Reaksiyon süresi (dk), pH: Çözelti pH'sı, UP: Ultrasonik güç ($W L^{-1}$), OC: Ozon dozu ($L dk^{-1}$), TiO_2 : Titanyum dioksit konsantrasyonu ($g L^{-1}$), KSO: Katı/sıvı oranı ($g L^{-1}$), KH: Karıştırma hızı (rpm), PS: Partikül boyutu (mm), IT: Emdirme süresi (dk), IR: Emdirme oranı ($g mL^{-1}$).

En iyi uyumlu MNLR modellerinde istenmeyen bir diğer durum da çoklu doğruduşlıktır. Modelin içerdiği açıklayıcı değişkenler arasında bir korelasyonun varolması R^2 değerinin süni olarak şişmesine neden olur (*Hosmer ve Lemeshow, 2000*). Çoklu doğruduşlık tespiti için kullanılan ölçüt varyasyon enflasyon faktörüdür (VIF) (*Velleman ve Velsch, 1981*). Sıfıra eşit olan VIF değeri çoklu doğruduşlık olmadığını, 1-5 aralığında yer alan VIF değeri ılımlı çoklu doğruduşlık olduğunu, 5-10 aralığındaki VIF değeri ise yüksek oranda çoklu doğruduşlık olduğunu ve 10'dan büyük VIF değeri kabul edilemez derecede çoklu doğruduşlık olduğunu göstermektedir (*Velleman ve Velsch, 1981*). En iyi uyumlu MNLR modellerindeki açıklayıcı değişkenlerden sadece reaksiyon süresi ve onun üssel terimi 10'dan büyük diğer tüm faktörler ise 10'dan küçük VIF değerlerine sahiptir. Edecan ve Şayan (2008), çalışmalarında reaksiyon süresi ve onun üssel terimine ait VIF değerlerini sırası ile 61 ve 877 olarak bulmuşlardır.

8. VARGILAR VE ÖNERİLER

8.1. Vargılar

Hipotez 1: Ultrasesin, renksizleştirme verimini yükselteceği düşünülmektedir; çünkü, ultrases; oluşturduğu akustik kavitasyon patlamaları ile çözelti içerisindeki katı/sıvı temas yüzeylerini artırarak ve ara yüzeydeki yağın film tabakasını incelterek kütle transferini hızlandırmaktadır (örneğin, *Hamdaoui, 2008; Şayan ve Edecan, 2008; Zhou vd., 2012, 2013*). Böylece daha çok boyarmaddenin adsorbent yüzeyinde tutunacağı için renksizleştirme verimi yükselecektir.

Sonuç 1: Tukey çoklu karşılaştırmaları neticesinde; (1) ultrasesin reaksiyonu daha kısa sürede dengeye getirdiği belirlenmiş; (2) klasik metotlara (adsorpsiyon) göre daha yüksek verimde renksizleştirme sağlandığı; ve (3) kinetik hesaplamalar ile de gerçekleşen kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisinin düştüğü ortaya konmuştur. Bu durum, ultrases sürecinin reaktif boyarmadde içeren sulu çözeltilerin renksizleştirilmesinde hem tek başına etkin bir süreç olarak hem de mevcut süreç tiplerine destek olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Hipotez 2: Süreç tipi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinin renksizleştirme verimini hem birbirinden bağımsız olarak hem de birbiriyle etkileşim içinde etkileyeceği tahmin edilmektedir.

Sonuç 2: Regresyon ve korelasyon analizleri neticesinde RK195 boyarmadde sulu çözeltilisinin renksizleştirilmesinin incelendiği bu çalışmada; süreç tipinin (adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon) ve adsorbent konsantrasyonunun (0.5, 0.75, 1.0 ve 2.0 g L⁻¹) renksizleştirme verimi üzerinde önemli derecede etkili olduğu görülmüştür. Bununla birlikte başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun (200, 225, 250, 275 ve 325 mg L⁻¹), çözelti pH'sının (1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0) ve sıcaklığın da (20, 30, 40 ve 50 °C) renksizleştirme verimi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Renksizleştirme verimi üzerine reaksiyon süresinin (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210 ve 240 dk) ise diğer açıklayıcı değişkenlere göre daha az etkili olduğu belirlenmiştir. Bunun dışında; adsorpsiyon süreci, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve reaksiyon süresi arasında; adsorpsiyon süreci ile reaksiyon süresi arasında ve son olarak adsorpsiyon süreci, sıcaklık ve reaksiyon süresi arasında, renksizleştirme verimi üzerinde önemli derecede etkili olan ikili ve üçlü etkileşimlerin var olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak, yüksek VIF değerine sahip olmasına rağmen üssel olarak reaksiyon süresinin renksizleştirme verimi üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

Hipotez 3: Benzer çalışmalara ışık tutması ve/veya endüstriyel işletmelere yardımcı olabilmesi adına deneysel verilere istinaden renksizleştirme verimi için tahmin gücü yüksek çoklu doğrusal olmayan regresyon modelleri geliştirilecek ve çapraz doğrulaması (validasyonu) yapılacaktır.

Sonuç 3: Renksizleştirme verimi için geliştirilen en iyi uyumlu MNLR modellerinin, bir yandan renksizleştirme verimindeki değişkenliği yüksek belirleme katsayıları ile açıkladıkları öte yandan tahmin gücü bakımından da yüksek çapraz validasyon katsayılarına sahip oldukları ortaya konmuştur. Böylece bu MNLR modelleri benzer çalışmalara ışık tutabilir ve/veya endüstriyel işletmelere yardımcı olabilir.

8.2. Öneriler

İleriki çalışmalarda renksizleştirme veriminin artması için ultrases süreci, adsorpsiyon süreci yerine ozon oksidasyonu veya atımlı elektrik alanı gibi daha güncel ileri oksidasyon süreçleri ile birlikte denenmelidir. Adsorpsiyon sürecine göre oldukça yüksek bir renksizleştirme verimine sahip olan ultrases, kendisi gibi etkin süreçler ile birlikte kullanıldığında, bu durum şüphesiz renksizleştirme veriminin daha da artmasına öncülük edecektir. Çünkü, bu çalışma ile ultrasesin hem etkin bir renksizleştirme süreci olduğu hem de adsorpsiyona göre renksizleştirmede çok daha verimli olduğu belirlenmiştir.

Son dönemlerde literatürde deneysel çalışmaların planlanmasında Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) veya Taguchi 3 Boyutlu Tasarımı (TOA) gibi deneysel tasarımlar kullanılmaktadır. Deneysel tasarımı; yanıt değişkenindeki değişkenliğin nedeni olarak ele alınan açıklayıcı değişkenlere ait etkilerinin ölçülmesi işlemi yürütmek için kullanılan istatistiksel bir tekniktir (*Peace, 1993; Park, 1996*). Bu yöntem sayesinde herbiri farklı değişkenlerden oluşan deney kombinasyonları gözönünde tutularak, değişken sayısı indirgenerek ve deney sayısı azaltılarak planlanan deneysel çalışma yüksek doğrulukta

tamamlanabilmektedir (*Park, 1996*). Böylece, hem deneyleri tekrar etmenin getirmiş olduğu zamana kaybı ortadan kalkacak hem de deneysel hata olasılığı minimize edilmiş olacaktır (*Park, 1996*).

Mevcut çalışmanın endüstriye uygulanması durumunda; sürecin ekonomik boyutu incelenmelidir; çünkü, bir işletmede ortaya çıkan sonuç ve ulaşılmak istenen hedefler kadar, işletmeyi o hedeflere ulaştıran maliyetler de büyük bir önem taşımaktadır. Bu sebeple süreç üzerinde bir optimizasyon yapılabilir. Ultrases de dahil olmak üzere pek çok AOPs yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu durum beraberinde, ulaşılmak istenen hedefin yanında bir de maliyet tablosu getirmektedir. Dolayısı ile sarf edilen enerjinin maliyeti ve bu maliyet ile elde edilen verim göz önünde tutularak kullanılacak süreç tipi belirlenebilir veya maliyet üzerindeki etkin faktörler belirlenerek bu noktaların iyileştirilmesi üzerine gidilebilir.

Ayrıca mevcut çalışmanın endüstriye uygulanmasının bir sonucu olarak, büyük ölçekte boyarmadde içeren soya küspesi atığı ortaya çıkacaktır. Boyarmadde ihtiva eden bu büyük atığın depolanması zor olmakla birlikte çevresel bir takım olumsuzluklara neden olacağı da aşikârdır. Dolayısı ile desorpsiyon süreci üzerinde çalışılarak soya küspesinin geri kazanımı yolları da aranmalıdır. Kurulacak bir pilot tesis ile bu durumun mali yönden yapılabilirlik ön analizi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

AI, Z., LI, J., ZHANG, L. ve LEE, S., 2010. Rapid decolorization of azo dyes in aqueous solution by an ultrasound-assisted electrocatalytic oxidation process. *Ultrasonic Sonochemistry*, 17, 370-375.

AKKAYA, G. ve ÖZER, A., 2005. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Process Biochemistry*, 40, 3559-3568.

ALKAN, M., ÇELİKÇAPA, S., DEMİRBAŞ, Ö. ve DOĞAN, M., 2005. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes and Pigments*, 65, 251-259.

AL-GHOUTI, M., KHRAISHEH, M.A.M., AHMAD, M.N.M. ve ALLEN, S., 2005. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 6-13.

AMIN, N.K., 2008. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223, 152–161.

ARAMI, M., LIMAEE, N.Y., MAHMOODI, N.M. ve TABRIZI, N.S., 2006. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by sol meal hull. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 171-179.

ARNOLD, S.F., 1990. *Mathematical Statistics*. Prentice-Hall.

BABIĆ, B.M., MILONJIC, S.K., POLOVINA, M.J. ve KALUDIEROVIĆ, B.V., 1999. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37, 477-481.

BATES, D.M. ve WATTS, D.G., 1988a. *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*. John Wiley & Sons, Inc.

BATES, D.M. ve WATTS, D.G., 1988b. A Relative Offset Orthogonality Convergence Criterion for Nonlinear Least Squares. *Technometrics*, 23, 179-183.

BELESSI, V., ROMANOS, G., BOUKOS, N., LAMBROPOULOU, D. ve TRAPALIS, C., 2009. Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 836-844.

BERKEM, A.R. ve BAYKUT, S., 1980. *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul. No: 2735, s. 787-815.

BRACHMAN, M.K., 1954. Chemical Potential, and Gibbs Free Energy. *The Journal of Chemical Physics* 22 (6): 1152–1151.

BURN, D.A. ve RYAN, T.A.Jr., 1983. A Diagnostic Test for Lack of Fit in Regression Models. *ASA, Proceedings of the Statistical Computing Section*, 286-290.

CHIOU, M.S. ve LI, H.Y., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials*, 93, 233-248.

COOK, R.D. ve WEISBERG, S., 1982. *Residuals and Influence in Regression*. Chapman and Hall.

DİNÇER, A.R., GÜNEŞ, Y. ve KARAKAYA, N., 2007a. Comparison of activated carbon and bottom ash for removal of reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 834-839.

DİNÇER, A.R., GÜNEŞ, Y., KARAKAYA, N. ve GÜNEŞ, E., 2007b. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 529-535.

DJERBI, R. ve HAMD AOUI, O., 2008. Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination*, 225, 95-112.

DURSUN, A.Y. ve TEPE, O., 2011. Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 303-311.

DUTTA, S., 2013. Optimization of reactive black 5 removal by adsorption process using box-behnken desing. *Desalination and Water Treatment*, 51, 40-42, 7631-7638.

ENTEZARI, M.H., SHARIF AL-HOSEINI, Z. ve ASHRAF, N., 2008. Fast and efficient removal of Reactive Black 5 aqueous solution by a combined method of ultrasound and sorption process. *Ultrasonics SONOCHEMISTRY*, 15, 43-437.

FORGACS, E., CSERHATI, T. ve OROS, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30, 953-971.

GARSDALE, M.J., 1971. Some computational procedures for the best subset problem. *Applied Statistics*, 20, 8-15.

GHODBANE, I. ve HAMDAOUI, O., 2008. Removal of mercury (II) from aqueous media using eucalyptus bark: kinetic and equilibrium studies.

GONG, R.M., DING, Y., LIE, M., YANG, C., LIU, H. J. ve SUN, Y.Z., 2005. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes Pigments*, 64,187–192.

GUPTA, V.K., ALI, I. ve MOHAN, D., 2003. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye using low-cost adsorbents. *Journal of Colloid Interface Science*, 265, 257-264.

GUPTA, V.K., MITTAL, A., KRISHNAN, L. ve MITTAL, J., 2006. Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 16-26.

GÜLNAZ, O., KAYA, A. ve DİNÇER, S., 2006. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, B134, 190-196.

HAMDAOUI, O., 2009. Removal of cadmium from aqueous solutions medium under ultrasound assistance using olive leaves as sorbent. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48, 1157-1166.

HAMDAOUI, O., CHIHA, M. ve NAFFRECHOUX, E., 2008. Ultrasound-assisted removal of malachite green from aqueous solution by dead pine needles. *Ultrasonics SONOCHEMISTRY*, 15, 799-807.

HOSMER, D.W. ve LEMESHOW, S., 2000. *Applied Logistic Regression*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.

IP, A.W.M., BARFORD, J.P. ve MCKAY, G., 2009. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. *Journal of Colloid Interface Science*, 337, 32-38.

JUMASIAH, A., CHUAH, T.G, GIMBON, J., CHOONG, T.S.Y. ve AZNI, I., 2005. Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies. *Desalination*, 186, 57-64.

KARAKAYA, N. ve EVRENDİLEK, F., 2011. Monitoring and validating spatio-temporal dynamics of biogeochemical properties in Mersin Bay (Turkey) using Landsat ETM+. *Environmental Monitoring & Assessment*, 181, 457-464.

KARAOĞLU, M.H. ve UĞURLU, M., 2009. Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep photocatalysed degeadation of reactive red 195. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 864-871.

KIM, T.Y. ve CHO, S.Y., 2005. Adsorption equilibria of reactive dye onto highly polyaminated porous chitosan beads. *Korean J. Chem. Eng.*, 22 (5), 691-696.

KORKUT, O., SAYAN, E., LACİN, O. ve BAYRAK, B., 2010. Investigation of adsorption and ultrasound assisted desorption of lead (II) and copper (II) on local bentonite: A modelling study. *Desalination*, 259, 243-248.

KÜLKÖYLÜOĞLU, O., 2003. Ecology of freshwater Ostracoda (Crustacea) from lakes and reservoirs in Bolu-Turkey. *Journal of Freshwater Ecology*. 18 (3): 343-347.

KÜLKÖYLÜOĞLU, O., USTA, E. ve BABAÇ, M. T., 2002. The Ostracoda (Crustacea) fauna of lakes Erikli, Hamam, Mert, Pedina and Saka (İğneada, Kırklareli, Turkey). *Turkish Journal of Zoology*, 26(3), 263.

LAÇIN, O., BAYRAK, B., KORKUT, O. ve ŞAYAN, E., 2005. Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium(II) and zinc(II) on local bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 330-335.

LI, Y., HSIEH, W.P., MAHMUDOV, R., WEI, X. ve HUANG, C.P., 2013. Combined ultrasound and Fenton (US –Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. *Journal of Hazardous Material*, 244-245, 403-411.

LOW, L.W., TENG, T.T., AHMAD, A., MORAD, N. ve WONG, Y.S., 2011. A novel pretreatment method of lignocellulosic material as adsorbent and kinetic study of dye waste adsorption. *Water, Air, & Soil Pollution*, 218, issue 1-4, 293-306.

MITTAL, A., 2006. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 133, Issues 1–3, 196-202.

NAMASIVAYAM, C. ve ARASI, D.J.S.E., 1997, Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere*, 34 (2), 401-417.

NETPRADIT, S., THIRAVETYAN, P. ve 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.

NOURI, L., GHODBANE, I., HAMDAR, O. ve CHIHA, M., 2007. Batch sorption Dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 115-125.

OFOMAJA, A.E. ve HO, Y.S., 2008. Effect of temperature and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresource Technology*, 99, 5411-5417.

ONAT, A.T., GÜMÜŞDERE, T.H., GÜVENÇ, A., DÖNMEZ, G. ve MEHMETOĞLU, Ü., 2010. Decolorization of textile azo dyes by ultrasonication and microbial removal. *Desalination*, 255, 154-158.

ORFAO, J.J.M., SILVA, A.I.M., PEREIRA, J.C.V., BARATA, S.A., FONSECA, I.M., FARIA, P.C.C. ve PEREIRA, M.F.R., 2006. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons- Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 480-489.

ÖZACAR, M. ve ŞENGİL, İ.A., 2003. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, B98, 211-224.

ÖZER, A., 2005. Removal of methyleneblue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 262-269.

ÖZER, A., DURSUN, G. ve ÖZER, A., 2007. Methyleneblue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanuthull. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 171-179.

PARK, S.H., 1996. *Robust design and analysis for quality engineering*. Chapman & Hall.

PEACE, G.S., 1993. *Taguchi Methods*. Addison-Wessley Publishing Company.

RATKOWSKY, D.A., 1990. *Handbook of Nonlinear Regression Analysis*. John Wiley & Sons.

REN, X.L., LAI, X.H., ZHO, K.L., SON, Y. ve HE, D.L., 2014. Removal of acid turquoise blue 2G from aqueous solution by adsorbent derived from sludge and straw: kinetic, isotherm and thermodynamic study, *Desalination Water Treatment*. DOI:10.1080-19443994 2014 962303 (in press).

RUTHVEN, D.M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. John Wiley and Sons, New York, 57-68.

RYAN, T.A. Jr. ve JOINER, B.L., 1976. On the Kolmogorov-Smirnov Test for Normality with Mean and Variance Unknown. *Journal of the American Statistical Association*, 62, 215-216.

SCHATZOFF, M., TSAO, R. ve FIENBERG, S., 1968. Efficient Calculation of All Possible Regressions. *Technometrics*, 10, 769-779.

SOMAYAJULA, A., ASAITHAMBI, P., SUSREE, M. ve MATHESWARAN, M., 2012. Sono-electrochemical oxidation for decolorization of reactive red 195. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 803-811.

SONG, Ş., FAN, J., HE, Z., ZHAN, L., LIU, Z., CHEN, J. ve XU, X., 2010. Electrochemical degradation of azo dye Reactive Red 195 by anionic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 55, 3606-3613.

ŞAHİNKAYA, S., 2013. COD and color removal from synthetic textile wastewater by ultrasound assisted electro-Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 19, 601-605.

ŞAYAN, E., 2006a. Ultrasound assisted preparation of activated carbon from alkaline impregnated hazelnut shell: An optimization study on removal of Cu²⁺ from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 115, 213-218.

ŞAYAN, E., 2006b. Optimization and modelling of decolorization and COD reduction of reactive dye solutions by ultrasound-assisted adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 119, 175-181.

ŞAYAN, E. ve EDECAN, M.E., 2008. An Optimization study using response surface methods on the decolorization of Reactive Blue 19 from aqueous solution by ultrasound. *Ultrasonics SONOCHEMISTRY*, 15, 530-538.

ŞEKER, A., 2007. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon ile Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, 24-38, Gebze.

TANYILDIZI, M.Ş., 2011. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1234-1240.

TREYBAL, R.E. 1980. *Mass Transfer Operations*. McGraw-Hill Che.Eng. Series, 3rd ed., 36,127-135.

TRUESDELL, C. ve MUNCASTER, R.G., 1980. *Fundamentals of Maxwell's Kinetic Theory of a Simple Monatomic Gas, Treated as a Branch of Rational Mechanics*, Academic Press, New York, ISBN0-12-701350-4, s. 15.

VELLEMAN, P. ve WELSCH. R., 1981. Efficient Computation of Regression Diagnostics. *The American Statistician*, 35, 234-242.

VERMEULEN, T., 1983. *Adsorptive Separation*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Vol. 1, USA.

VONCINA, B.D. ve MAJCEN-Le-MARECHAL, A., 2003. Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂. *Dyes and Pigments*, 59, 173-179.

WALI M.K., EVRENDILEK, F. ve FENNESSY, M.S., 2009. *The Environment: Science, Issues and Solutions*. CRC Press/Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL. ISBN: 978-0-8493-7387-9 (Hardcover), pp. 648.

WEBER, W.J., 1972. Photochemical Process For Water Quality Control, John Mibry and Song. Ins.

WU, C.H., 2008. Effects of sonication on decolorization of C. I. Reactive Red 198 in UV/US/ZnO system. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1254-1261.

WU, C.H., HONG, P.K.A. ve JIAN, M.Y., 2012. Decolorization of reactive red 2 in fenton and fenton-like systems: effects of ultrasound and ultraviolet irradiation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 106, issue 1, 11-24.

WU, C.H. ve YU, C.H., 2009. Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C. I. Reactive Red 2 in a US/UV/TiO₂ system. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1179-1183.

ZHANG, H., DUAN, L. ve ZHANG, D., 2005. The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C. I. Acid Orange 7 by zero-valent iron. *Dyes and Pigments*, 65, 39-43.

ZHANG, H., DUAN, L. ve ZHANG, D., 2006. Decolorization of methyl orange by ozonation in combination with ultrasonic irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, B138, 53-59.

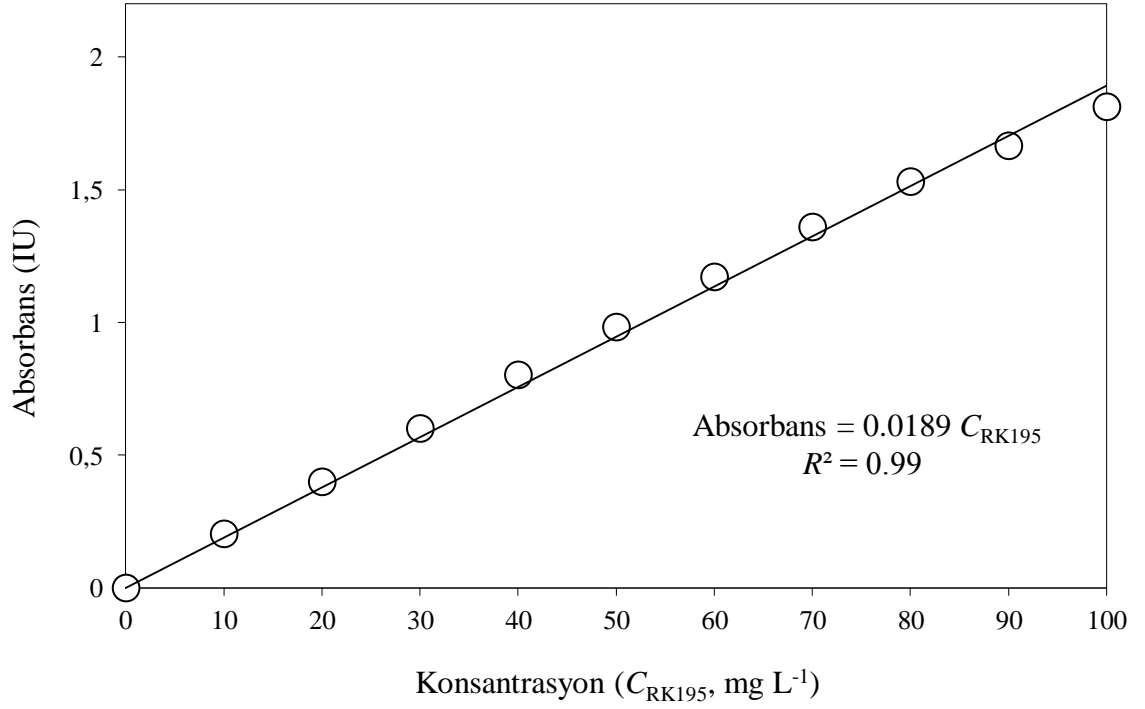
ZHANG, Z. ve ZHENG, H., 2009. Optimization for decolorization of azo dye acid green 20 by ultrasound and H₂O₂ using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1388-1393.

ZHOU, X.J., GUO, W.Q., YANG, S.S. ve REN, N.Q., 2012. A rapid and low energy consumption method to decolorize the high concentration triphenylmethane dye wastewater: Operational parameters optimization for the ultrasonic-assisted ozone oxidation process. *Bioresource Technology*, 105, 40-47.

ZHOU, X.J., GUO, W.Q., YANG, S.S., ZHENG, H.S. ve REN, N.Q., 2013. Ultrasonic-assisted ozone oxidation process of triphenylmethane dye degradation: Evidence for the promotion effects of ultrasonic on malachite green decolorization and degradation mechanism. *Bioresource Technology*, 128, 827-830.

EKLER

EK A. Reaktif Kırmızı 195 (RK195) boyarmaddesinin analizi için kalibrasyon grafiği.



EK B. Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri için (1) sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe reaksiyon kinetiklerine ait model denklemleri ve (2) sözde ikinci mertebe kinetik modellerinden türetilen aktivasyon enerjilerine ait model denklemleri.

| Adsorpsiyon | | | | | | |
|--------------------------------------|---------------------------|-------|----------------------------------|-------|-------------------------|--------|
| Sözde birinci mertebe kinetik (1) | | | Sözde ikinci mertebe kinetik (1) | | Aktivasyon enerjisi (2) | |
| Sıcaklık (°C) | Model ifadesi | R^2 | Model ifadesi | R^2 | Model ifadesi | R^2 |
| 20 | $y = -0.01022x + 1.99637$ | 0.994 | $y = 0.00603x + 0.06860$ | 0.998 | $y = -2685x + 1,6325$ | 0,9973 |
| 30 | $y = -0.00894x + 1.90092$ | 0.964 | $y = 0.00569x + 0.04438$ | 0.999 | | |
| 40 | $y = -0.00975x + 1.84510$ | 0.971 | $y = 0.00550x + 0.03067$ | 0.999 | | |
| 50 | $y = -0.01093x + 1.80661$ | 0.963 | $y = 0.00534x + 0.02314$ | 0.999 | | |
| Ultrases | | | | | | |
| 20 | $y = -0.01056x + 1.57093$ | 0.841 | $y = 0.00591x + 0.01379$ | 0.999 | $y = -2172.3x + 1.454$ | 0,9888 |
| 30 | $y = -0.00935x + 1.45028$ | 0.779 | $y = 0.00552x + 0.00916$ | 0.999 | | |
| 40 | $y = -0.00828x + 1.31895$ | 0.693 | $y = 0.00525x + 0.00639$ | 0.999 | | |
| 50 | $y = -0.00801x + 1.25172$ | 0.678 | $y = 0.00504x + 0.00510$ | 0.999 | | |
| Ultrases Destekli Adsorpsiyon | | | | | | |
| 20 | $y = -0.01019x + 1.52657$ | 0.818 | $y = 0.00556x + 0.01090$ | 0.999 | $y = -2079.4x + 1.248$ | 0,9916 |
| 30 | $y = -0.00887x + 1.39232$ | 0.767 | $y = 0.00530x + 0.00763$ | 0.999 | | |
| 40 | $y = -0.00908x + 1.30398$ | 0.726 | $y = 0.00502x + 0.00538$ | 0.999 | | |
| 50 | $y = -0.00992x + 1.27401$ | 0.756 | $y = 0.00476x + 0.00417$ | 0.999 | | |

EK C. Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri için aktivasyon enerjilerine ait model denklemleri.

| Adsorpsiyon | | | | |
|--------------------------------------|--------------------------|-------|------------------------|-------|
| Langmuir izotermi | | | Freundlich izotermi | |
| Sıcaklık (°C) | İzoterm Denklemi | R^2 | İzoterm Denklemi | R^2 |
| 20 | $y = 0.00484x + 0.15049$ | 0.999 | $y = 0.1598x + 4.3302$ | 0.987 |
| 30 | $y = 0.00463x + 0.11717$ | 0.998 | $y = 0.1433x + 4.4878$ | 0.941 |
| 40 | $y = 0.00447x + 0.10175$ | 0.998 | $y = 0.1416x + 4.5467$ | 0.945 |
| 50 | $y = 0.00435x + 0.08862$ | 0.999 | $y = 0.1339x + 4.6255$ | 0.959 |
| Ultrases | | | | |
| 20 | $y = 0.00442x + 0.13570$ | 0.998 | $y = 0.1697x + 4.3698$ | 0.985 |
| 30 | $y = 0.00420x + 0.10392$ | 0.999 | $y = 0.1565x + 4.5203$ | 0.972 |
| 40 | $y = 0.00399x + 0.08645$ | 0.998 | $y = 0.1477x + 4.6329$ | 0.991 |
| 50 | $y = 0.00380x + 0.07192$ | 0.997 | $y = 0.1429x + 4.7223$ | 0.981 |
| Ultrases Destekli Adsorpsiyon | | | | |
| 20 | $y = 0.00403x + 0.12143$ | 0.998 | $y = 0.1822x + 4.402$ | 0.983 |
| 30 | $y = 0.00389x + 0.09428$ | 0.997 | $y = 0.1631x + 4.5659$ | 0.988 |
| 40 | $y = 0.00375x + 0.07833$ | 0.996 | $y = 0.1489x + 4.6937$ | 0.981 |
| 50 | $y = 0.00365x + 0.06693$ | 0.992 | $y = 0.1276x + 4.8379$ | 0.969 |