

**SULU ÇÖZELTİLERDE METİLEN MAVİ VE RHODAMİNE-
B'NİN LEONARDİT ADSORBENTİ KULLANILARAK
GİDERİLMESİ**

**REMOVAL OF METHYLENE BLUE AND RHODAMINE-B
BY USING LEONARDITE AS AN ADSORBENT FROM
AQUEOUS PHASE**

ERAS ERASLAN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

ÇEVRE Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
(Yrd. Doç. Dr. İpek İMAMOĞLU)

Üye (Danışman) :.....
(Yrd. Doç. Dr. Ayşegül LATİFOĞLU)

Üye :.....
(Prof. Dr. Gülen GÜLLÜ)

Üye :.....
(Öğr. Gör. Dr. Türkay ÖNACAK)

Üye :.....
(Öğr. Gör. Dr. Merih AYDINALP KÖKSAL)

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof.Dr.
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SULU ÇÖZELTİLERDE METİLEN MAVİ VE RHODAMİNE-B'NİN LEONARDİT ADSORBENTİ KULLANILARAK GİDERİLMESİ

Eras ERASLAN

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, Elbistan bölgesinden temin edilen leonardit örneğinin sularda boyar madde giderimine etkisinin araştırılmasıdır. Çalışmanın birinci aşamasında leonardit örneğinin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Leonardit numunesinin organik madde içeriği %35.7, yapılan elemental analiz sonucunda karbon %15.94, hidrojen %2.59, azot %0.50, kükürt %1.21 tesbit edilmiştir. Leonardit örneğinin içeriğindeki hümik asit oranı 25 ± 5 , karboksil grupları miktarı $4,85 \pm 0,87$ meq/g, hidroksil grupları miktarı $3,52 \pm 1,45$ meq/g bulunmuştur. 0,125-0,180 mm arasında bulunan leonardit partiküllerinin yüzey alanı (BET) $13,80 \pm 0,10 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Leonardit örneğinin yoğunluğu $2,1619 \text{ g/cm}^3$, nem oranı %5,449 ve numunenin zeta potansiyeli $\text{pH}=1,2$ bulunmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında ise bazik boyar maddelerden Metilen Mavi ve Rhodamine B'nin leonardit kullanılarak sudan giderimi çeşitli deneysel koşullarda araştırılmıştır. Boyar maddelerin başlangıç konsantrasyonlarının arttırılmasıyla giderim oranlarında azalma, birim leonardit üzerine adsorplanan miktarlarında (q_d) artma görülmüştür. Çözeltilerin pH değerlerinin arttırılması ile Metilen mavisinde de sudan giderilen miktarlar ve q_d artarken, RB'de azalmıştır. Çözeltilerin sıcaklıklarındaki artış ile birlikte her iki boyarmadde'de sudan giderilen miktarlar ve q_d değerleri artmıştır. Metilen mavisini ve Rhodamine b boyarmaddelerinin adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon modeli ile açıklanmış, Metilen mavisini için maksimum adsorpsiyon kapasitesi $256 \mu\text{mol/g}$, Rhodamine b için ise $26 \mu\text{mol/g}$ 'dır. Boyarmadde adsorpsiyonunun ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlenmiş, adsorpsiyon hızının boyarmadde konsantrasyonu ve pH arttıkça genel olarak azaldığı, sıcaklık artışıyla Metilen mavisini adsorpsiyon hızında azalma Rhodamine b hızında artış belirlenmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Metilen blue, rhodamine b, leonardit, sudan giderim, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ayşegül Latifoğlu, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

REMOVAL OF METHYLENE BLUE AND RHODAMINE-B BY USING LEONARDITE AS AN ABSORBENT FROM AQUEOUS PHASE

Eras ERASLAN

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate the effect of leonardite obtained from Elbistan area on the removal of dyes in water. Chemical and physical properties of the leonardite samples were investigated in the first stage of the study. The organic content of the leonardite sample was determined to be %35.7. Results of the elemental analysis indicated %15.94 carbon, %2.59 hydrogen, %0.50 nitrogen, %1.21 sulphur. The percentage of humic acid was 25 ± 5 and the amounts of carboxylic and hydroxylic groups were $4,85 \pm 0,87$ meq/g and $3,52 \pm 1,45$ meq/g, respectively in the samples. BET surface area was measured to be $13,80 \pm 0,10 \text{ m}^2/\text{g}$ for the range of particle sizes between 0,125 - 0,180 mm. In the second stage of the study, removal of methylene blue and rhodamine b were examined in water at various experimental conditions. Removal of the dyes and the amount of adsorbate per unit weight of leonardite (q_e) were decreased by the increase in initial dye concentrations. The removal of methylene blue and q_e values were increased by the increase in pH of the solutions. On the other hand, pH adversely affected the adsorption of Rhodamine b from the solution. Removal of the both dyes were improved by the increase in temperature. The adsorption isotherms for the both dyes were explained by Langmuir adsorption model. The maximum adsorption capacities for methylene blue and rhodamine b were $256 \mu\text{mol/g}$ and $26 \mu\text{mol/g}$, respectively. The adsorption of the dyes were followed second order kinetic model indicating lower rates by the increase in dye concentrations and pH. Increase in the temperature decreased the removal rates of methylene blue while the rates were increased for the rhodamine b.

KEY WORDS : Methylene blue, rhodamine b, leonardite, adsorption kinetics, adsorption models.

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Ayşegül Latifoğlu, Hacettepe University, Environmental Engineering Department

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde katkılarından dolayı, aşağıda adı geçen kişi ve kuruluşlara içtenlikle teşekkür ederim.

Tez konusu seçimi ve çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, her türlü yapıcı ve yönlendirici yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayşegül LATİFOĞLU'na minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Materyal seçimi ve temini sırasındaki yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Gülen GÜLLÜ ve Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü personeli Sayın Dr. Selami TOPRAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yürütülmesinde anlayış ve katkılarından dolayı Kültür ve Turizm Uzmanı, Kimya Yüksek Mühendisi Sayın Erdoğan TOLON'a Teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yürütülmesinde katkılarından dolayı Çevre Mühendisliği Bölümü hocalarıma, Maden Mühendisliği Bölümü hocalarından Prof. Dr. Muammer ÖNER, Prof. Dr. Zafir EKMEKÇİ, DR. İ. Bengü ÇELİK, Jeoloji Mühendisliği Bölümü hocalarından Prof. Dr. Abidin TEMEL'e ve Atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Uygulama Bölüm Başkanı Sayın Dr. Okan OKTAR'a teşekkür ederim.

Analizlerim boyunca bana yardım eden araştırma görevlisi ve yüksek lisans, doktora öğrencileri Beyhan OKTAR, Ahmet KILIÇ, Devrim BAĞLA, Hasan KOÇYİĞİT, Sibel MENTEŞE, Ramin EZZATİ, Sertan AVCI, Levent TÜRKER ve Serenay AYTUNA'ya teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve sevgileri ile bana güç veren değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	4
2.1. BOYARMADDELER	4
2.1.1 Tanımlar	4
2.1.2. Sınıflandırma	4
2.1.2.1 Çözünürlüklerine göre sınıflandırma	4
2.1.2.2.Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	6
2.1.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	8
2.1.3 Metilen Mavis ve Rhodamine B Boyar Maddeleri	11
2.1.3.1. Fizikokimyasal Özellikleri	11
2.1.3.2. Kullanım alanları	12
2.1.3.3. Çevresel etkileri	12
2.1.4. Boyama Atık Sularının Özellikleri	13
2.2. ADSORPSİYON	13
2.2.1.Tanımı	13
2.2.2. Katı – sıvı adsorpsiyonu	13
2.2.3.Adsorpsiyon türleri	13
2.2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	16
2.2.5. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler	16

2.2.6. Adsorpsiyon denge modelleri	17
2.2.7. Adsorpsiyon kinetiği	18
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1. Materyaller	21
3.2. Metot	22
3.2.1. Leonardit Karakterizasyonu	22
3.2.2. Adsorpsiyon Deneyleri	23
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Leonardit'in Sudan Metilen Mavisi (MM) Giderimine Etkisi	25
4.1.1. MM konsantrasyon etkisi	25
4.1.2 pH etkisi	27
4.1.3. Sıcaklık çalışmaları	28
4.2. Leonardit'in Sudan Rhodamine B (RB) Giderimine Etkisi	30
4.2.1 RB konsantrasyon etkisi	30
4.2.2 pH etkisi	32
4.2.3. Sıcaklık çalışmaları	34
4.3. Adsorpsiyon denge modelleri	35
4.4 Adsorpsiyon kinetik özellikleri	40
5. GENEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	44
6. ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	46
EKLER DİZİNİ	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Elektriksel Çift Tabaka Modeli ve Zeta Potansiyeli	15
Şekil 4.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında MM'nin zamana karşı değişimi. 26	
Şekil 4.2. Farklı MM başlangıç konsantrasyonlarının q üzerine etkisi.	26
Şekil 4.3. Başlangıç konsantrasyonunun dengedeki birim leonardit ağırlığı başına adsorplanan miktara etkisi.....	27
Şekil 4.4. Farklı pH değerlerinin sudaki MM konsantrasyonlarına etkisi.....	28
Şekil 4.5. Farklı pH değerlerinin q değerlerine etkisi.	28
Şekil 4.6. Sıcaklığın sudan MM konsantrasyon giderimine etkisi.	29
Şekil 4.7. Sıcaklık değerlerinin leonardit üzerine MM adsorplanmasına etkisi	29
Şekil 4.8. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında RB'nin zamana karşı değişimi. 31	
Şekil 4.9. Farklı RB başlangıç konsantrasyonlarında q'nun zamana karşı değişimine etkisi.....	31
Şekil 4.10. Denge koşullarında Leonardit'in birim ağırlığında tutunan MM miktarının başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi.....	32
Şekil 4.11. Farklı pH değerlerinin sudaki RB konsantrasyonlarına etkisi.....	33
Şekil 4.12. Farklı RB başlangıç pH'larının q'nun zamana karşı değişimine etkisi. 34	
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda RB konsantrasyonunun zamana karşı değişim	35
Şekil 4.14. Farklı RB başlangıç sıcaklarında q'nun zamana karşı değişimine etkisi	35
Şekil 4.15. MM adsorpsiyon izotermi	36
Şekil 4.16. RB adsorpsiyon izotermi	36
Şekil 4.17. MM boyar maddesi verilerinin Langmuir adsorpsiyon modeline göre doğrusallaştırılmış adsorpsiyon izotermi	37
Şekil 4.18. RB boyar maddesi verileri için langmuir adsorpsiyon modeline göre doğrusallaştırılmış adsorpsiyon izotermi	37
Şekil 4.19. MM boyarmaddesi verilerinin Freundlich adsorpsiyon modeline göre doğrusallaştırılmış adsorpsiyon izotermi	39
Şekil 4.20. RB boyarmaddesi verilerinin Freundlich adsorpsiyon modeline göre doğrusallaştırılmış adsorpsiyon izotermi	39
Şekil 4.21. MM için ikinci derece kinetik modelin test edilmesi.	40
Şekil 4.22. RB için ikinci derece kinetik modelin test edilmesi.	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge (2.1) Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	6
Çizelge 2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	8
Çizelge 2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması(Kiernan, 2001).	9
Çizelge 2.4. Xanthane sınıfı boyarmaddelerin altsınıfları(Kiernan, 2001).....	10
Çizelge 2.5. Kullanılan boyarmaddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri (http://stainsfile.info).	11
Çizelge 3.1. Leonarditin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	21
Tablo 4.1. Farklı adsorbentlerle yapılan literatürdeki adsorpsiyon çalışmaları.	38
Çizelge 4.2. MM için farklı deneysel koşullarda ikinci derece model kullanarak hesaplanan k_2 ve q_d değerleri.....	41
Çizelge 4.3. RB için farklı deneysel koşullarda ikinci derece model kullanarak hesaplanan k_2 ve q_d değerleri.....	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$1/n$: Adsorpsiyon sabitleri

LE : Leonardit

TAEK : Türkiye Atom Enerjisi Kurumu

b : Adsorpsiyon enerji sabiti

BET : Brunauer Emmett and Teller

C.I. : Colour Index

C_d : Çözeltide dengede ölçülen konsantrasyon

EPA : Environmental Protection Agency

KF : Adsorpsiyon sabitleri

MM : Metilen Mavisi Boyar Maddesi

q_d : Dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı

Q^0 : Yüzeyde birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan maksimum madde miktarı

R^2 : Korelasyon katsayısı

XRF : X-ray Fluorescence

1.GİRİŞ

Çeşitli endüstrilerin atık sularında ve tarımsal arazilerden kaynaklanan sızıntı sularında bulunan boyarmaddeler oluşturdıkları çevresel etkileri nedeni ile endişe yaratmaktadırlar. Bugün, dünyada 100.000 çeşitten fazla olduğu bilinen boyarmaddelerin, toplam üretim miktarlarının 7×10^5 ton/yıl ' ın üzerinde olduğu tahmin edilmektedir(Zollinger 1987). Üretilen boyar maddelerin üçte birlik oranı tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır(Lourenço et al., 2001) ve bu tür boyama işlemleri sırasında kullanılan boyar maddelerin %15'i atık suda kalmaktadır(Gemeay et al., 2002). Bu atık suların kontrolsuz olarak alıcı su ortamlara deşarj edilmesi önemli kirlilik problemlerini oluşturmaktadır. Çoğu boyar maddeler suda yaşayan canlıların fotosentetik aktivitelerini engellerler (Banat et al., 1996), oksijen salınımını bozarlar, estetik olmayan bir görüntü oluştururlar ve çeşitli mikrobiyolojik canlılar ve balık türleri için (Willcock et al., 1992) zehirli ve kanserojendirler. Boyar maddenin içme suyu ile insan bünyesine alınması durumunda mide bulantısı, mide kanaması ve ülser başlangıcı gibi hastalıklarla insan sağlığını tehdit ettiği gibi böbreklere, üreme sistemine, karaciğere, beyine ve merkezi sinir sistemine büyük hasar vermesi olasılığı bulunmaktadır (Kadirvelu et al., 2002). Çok az miktarda ki boyar madde konsantrasyonlarında bile sucul canlıların zehirlenmesi gibi durumlarla karşılaşmaktadır (Hao et al., 2000).

Boyarmaddelerin kompleks ve sentetik kimyasal yapıları nedeni ile sulardan doğal etkenlerle arıtılması zor olmaktadır. Çok farklı kimyasal yapılara sahip olan boyarmaddelerin, örneğin; asidik, bazik, reaktif, dispers ve azo boyarmaddeler gibi, konvansiyonel evsel atıksu arıtım tesislerinde aerobik koşullarda arıtımı mümkün olamamaktadır (Willmott et al., 1998). Endüstriyel atık sulardaki ve sucul ortamlardaki boyar maddelerin giderilmesi amacı ile aktif karbon, meMMran filtrasyonu, elektro kinetik koagülasyon, katalitik oksidasyon gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemleri araştırılmaktadır (Robinson et al., 2001). Bu çalışmalarda yer aldığı gibi aktif karbonun yüksek adsorbsiyon kapasitesinden dolayı, sudaki bazı boyar maddelerin gideriminde etkili olduğu deneylerle kanıtlanmıştır(Lin and Liu, 2000; Lung et al., 2007). Ticari aktif karbon yaygın olarak kömür, odun, petrol koku ve taş kömüründen üretilir. İlave olarak, sudaki boyar maddelerin giderimi amacı ile kullanılmak üzere, tarım ve orman

atıklarından, uçucu küller ve kil minerallerinden aktif karbon üretme çalışmaları sürdürülmektedir(Guo et al, 2005; ,Jumasiah et al., 2005; Onel, 2006; Tan et al, 2007; Chandra et al, 2007; Tsang et al, 2007). Ancak aktivasyon işlemi adsorpsiyon maliyetini fazlalaştırmaktadır. Bu nedenle, çeşitli doğal kaynaklar; zeolit, kil mineralleri, kömüre bazlı sorbentler vb, adsorban olarak araştırılmaktadır(Meshko et al., 2001, Sun and Yang, 2003; Allen et al., 2004; Choy et al., 2005; Karagözoğlu et al., 2007, Mohan et al., 2002; Choy et al., 2005.) Bir adsorbanın yüksek kapasitesinin yanında doğada yüksek miktarlarda bulunması, sağlayacağı ekonomik avantajlar nedeni ile su kirliliği arıtım işlemlerinde değer taşımaktadır.

Karbon bazlı adsorplayıcılar kapsamında yer alan leonardit bitki ve hayvan kalıntılarının tarih öncesi zamanlarda gölSEL ortamlarda ve bataklıklarda çökelerek basınç, sıcaklık ve anaerobik koşullarda, volkanizma hareketlerinin de etkisiyle, milyonlarca yılda parçalanıp bozulması, huminifikasyonu, oksidasyonu ve başkalaşıma uğraması sonucu tabakalaşmış killi organik sedimanter bir kayadır (http://healthyhomemall.com/leonardite.asp). Leonardit, düşük ısıtma kapasitesi olan yüksek derece oksitlenmiş bir kömürdür. Düşük ısıtma verimliliğine sahip bir kömür olduğundan yakıt kaynağı olarak kullanımı da elverişsizdir. Buna ilave olarak, gevşek ve bozuk kömür özelliği taşıdığı için, piyasadan ucuz temin edebilmek mümkün olabilmektedir. Bu nedenle, kirliliği su arıtmalarında düşük maliyetli bir adsorban olarak düşünülebilmektedir. Leonardit çok miktarda karboksil (COOH), hidroksil (OH) ve karbonil (C=O) fonksiyonel gruplara sahip humik asit içermektedir (Olivella et al. 2002). Leonardit'in yüksek miktarda humik asit içermesi nedeni ile tarımda toprak şartlandırıcı ve gübre olarak kullanılmaktadır. Leonardit'in sorpsiyon verimliliği sudan ağır metaller(Sole et al. 2003; Lao et al. 2005) ve PAH (Zeledon–Toruna et al., 2007) giderimi için araştırılmıştır. Bu araştırmalar, leonarditin sulardan kadmiyum, civa, nikel ve bakır ile PAH arıtımında etkili olduğunu göstermiştir. bu çalışmalarda Sole et al. 2003, de Zn giderimi yapılmış ve giderimin yüksek derecede pH'ya bağlı olduğu görülmüştür.pH arttıkça Zinc iyonlarının arttığı görülmüş, maksimum giderimin pH'da olduğu ve pH 2'de adsorpsiyonun önemsenmeyen seviyelerde kaldığı tesbit edilmiştir. Leonarditin Zinc iyonları giderimi 27,2mg/g olarak hesaplanmıştır. Lao et al. 2005, çalışmasında leonarditin Cd ve Pb giderimi üzerine çalışılmış, giderimin

pH' ya bağımlılığı tesbit edilmiş ve maksimum giderim pH 5-6'da gerçekleştiği görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cd için 50,6mg/g, Pb için ise 250,7mg/g olarak hesaplanmış; her iki çalışmadan çıkan sonuçlardan leonarditin metal iyonlarının giderilmesinde yüksek derecede etkili olduğu görülmüştür.

Zeledon–Toruna et al., 2007, çalışmasında leonarditin PAH giderimine olan etkisi araştırılmış, pH etkisi belirli bir değişim gerçekleştirilmemiş, kontakt zamanının etkili olduğu sistemin dengeye gelmesinin yirmidört saat aldığı ve ilk iki saatte reaksiyonun hızlı kalan yirmiiki saatte ise yavaş bir reaksiyon olduğu tesbit edilmiştir.

Öte yandan, Leonardit'in boyar madde giderimi üzerine etkisi literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışmanın amacı, sulardan rhodamine-b ve metilen mavisi'nin uzaklaştırılması amacı ile leonardit'in etkisinin araştırılmasıdır. Rhodamine-b ve metilen mavisi tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan boyarmaddelerdir. Ek olarak, rhodamine-b ilaç endüstrisinde, gıda endüstrisinde ve mikrobiyolojik boyama için de kullanılmaktadır. Metilen mavisi su kültür endüstrisinde kullanılan bir biosittir. Metilen mavisi'nin çok yüksek konsantrasyonlarda zehir etkisi olduğu açıklanırken (Avon et al.1997;NTP,1990), Rhodamine-b yüksek derecede zehirli ve kansorejen olarak belirlenmiştir(Kornbrust ve Barfknecht, 1985; IARC, 1987; Mirsalis vdl., 1989; McGregor vd., 1991; Shimada vd., 1994; The EFSA Journal, 2005). Bu araştırma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada Leonardit'in karakterizasyonu ile ilgili çalışmalara yer verilmiştir. İkinci aşamada boyarmaddelerin leonardit kullanılarak giderimi çeşitli işletme koşullarında araştırılmıştır. Bu araştırmalar baz alınarak adsorpsiyon kinetik modelleri ve denge modelleri oluşturularak sistem tanımlanmaya çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. BOYARMADELER

2.1.1 Tanımlar

Cisimlerin yüzeyinin dış etkilere korunması veya güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilme işlemi boyamak olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem için boyalar veya boyarmaddeler kullanılmaktadır. Çoğunlukla boya ve boyarmadde kelimeleri birbiri yerine kullanılmasına rağmen farklı anlamlar taşımaktadır. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruma özelliği olan yağ ile birlikte uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Genel olarak boya sözcüğü sanatkar, ressam ve badanacılar tarafından kullanılmaktadır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda olanlarda vardır. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler. Cisimlerin kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyarmadde denir(Başer ve İnanıcı, 1990). Boyarmaddelerle yapılan renklendirme işlemi boyalarla yapılan renklendirme işleminden farklılık göstermektedir. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir ve içeriğinde kromoforları barındırırlar. Kromofor, çift bağlar içeren ve oluşturduğu elektron düzen ile elektromagnetik spektrumundaki görünen ışık aralığında absorblama özelliği olan yapılardır (Kiernan, 2001). Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal veya fizikokimyasal olarak reaksiyona girmektedirler. Boyanan yüzey; kazıma, silme, yıkama fiziksel v.b. işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz(Başer ve İnanıcı, 1990).

2.1.2. Sınıflandırma

Boyarmaddeler, çözünürlük, boyama özellikleri ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmalar aşağıda özetlenmiştir.

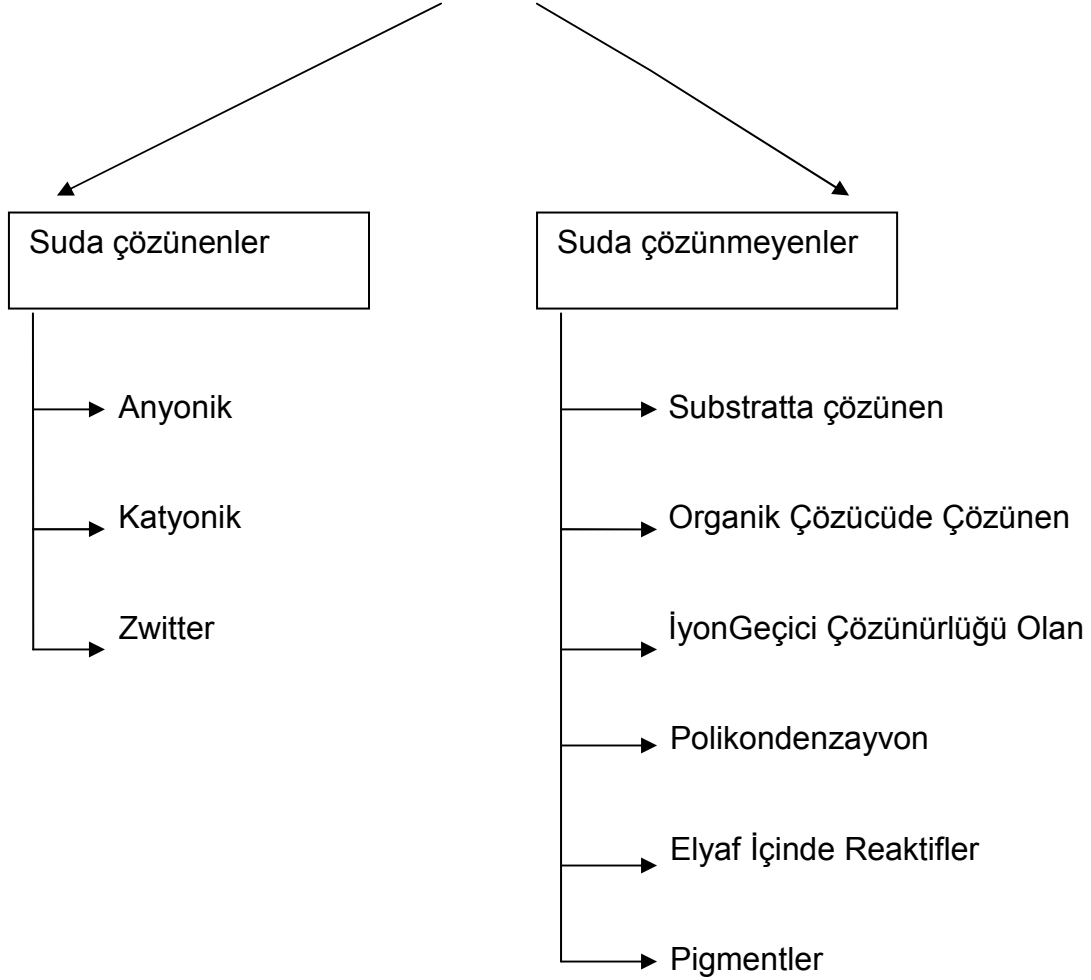
2.1.2.1 Çözünürlüklerine göre sınıflandırma

Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir. Tabloda gösterildiği şekilde boyarmaddeler suda çözünen ve çözünmeyenler olarak iki grupta toplanmıştır. Suda çözünebilen boyar maddelerin yapısında hem asit hem bazik köklere sahip daima nötr tuzlar bulunmaktadır. Bunun nedeni, serbest halde bulunan asit veya bazların suda çözünmesinin zor olması ve çözünürlüğün fazlaştırılması amacı ile boyar maddelerin nötr tuzlar içerecek şekilde oluşturulmasıdır. Boyarmaddelerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünebilen gruplar oluşturmuyor ise daha sonradan boyarmadde molekülüne eklenerek çözünürlük sağlanabilir. Suda çözünen boyar maddeler katyonik, anyonik ve zwitter iyon karakterli boyarmaddeler olarak 3 alt gruba ayrılmaktadır. Bazik boyaların kromofor grubu pozitif yüke sahiptir. Böylelikle, nötr tuzu meydana getiren bazik kısım (katyon +) renkli kısmı oluştururken asid kısım(anyon, -) renksizdir. Örneğin, bazik bir boyar madde olan metilen mavisi tetramethyl-thionin (bazik) ile hidroklorik asidin (asidik) nötr bir tuz meydana getirecek şekilde birleşmesinden oluşmuştur. Tetramethyl-thionin bazı renklidir ve metilen mavisi boyasına rengini verir, anyon kökü olan hidroklorik asit ise renksizdir. Anyonik boyalarda boyama fonksiyonu gören kısımlar negatif elektriksel yüke sahiptir. Dolayısı ile tuzun baz kısmı renksiz, asid kısmı renklidir. Anyonik boyalara örnek olarak sodyum eozinat gösterilir ise eozinat grubunun negatif yüklü olup kromofor özelliği taşıdığı söylenebilir. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulundurarak bir iç tuz oluştururlar. Suda çözünmeyen boyarmaddelerin sınıflandırılmasında substratta çözünenler ile organik çözücülerde çözünenler yer almaktadır. Substratta çözünen boyar maddelere örnek olarak dispersiyon boyar maddeler verilebilir. Çözücü boyarmaddeler olarak da tanımlanan organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler indirgeyiciler kullanılarak suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Polikondenzasyon boyarmaddeler elyaf üzerine uygulanma sırasında veya sonra birbiriyle veya başka moleküllerle etkileşerek büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler iki ayrı bileşenden kimyasal bir reaksiyonla oluşturulurlar ve suda

çözünmezler. Azoik boyarmaddeler bu sınıfa girerler. Pigmentler, suspansiyonlar halinde, kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

Çizelge (2.1) Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Çözünürlüklerine göre sınıflandırma (Başer ve İnancı, 1990).



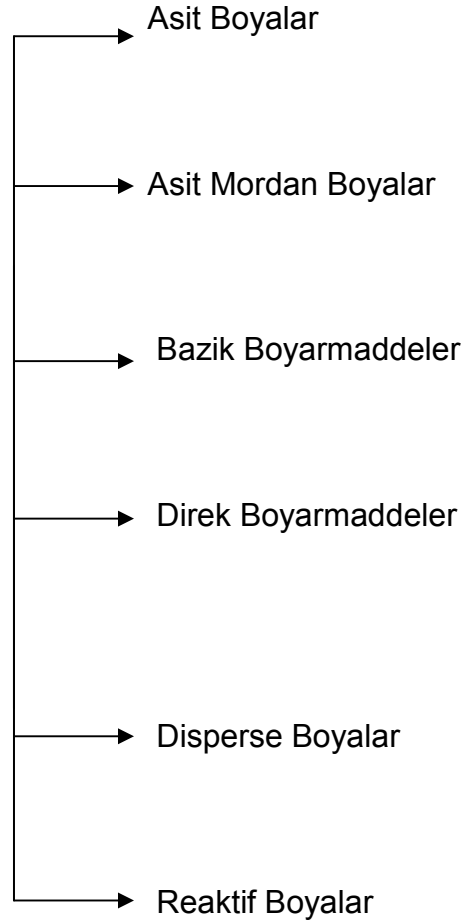
2.1.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Bu sınıflandırmada kullanıma veya elyafa uygulama yöntemine göre gruplandırma yapılmaktadır(Kanetkar ve Deulgaonkar, 2005). İlgili boyarmadde gruplarından örnekler Çizelge 2.2’de verilmiştir. Bu grup altında yer alan asit boyaları(anyonik boyalar) naylon, yün, ipek ve değiştirilmiş akriliklerde uygulanmışlardır. Ayrıca

belli bir ölçüde kağıt, deri, mürekkep püskürtmeli boyalarda, yiyeceklerde ve kozmetiklerde kullanılmaktadırlar. Azo, anthroquinone, triphenyl methane, azine, nitro and nitroso kimyasal yapılarında bulunmaktadırlar. Boyarmadde banyolarında nötr ve asidik koşullarda uygulama yapılmaktadır. Temel olarak asit boya özelliklerini taşıyan asit mordan boyalar doku ile etkileşimlerini metal tuzları yardımı ile oluşturdukları kompleksler yardımı ile yaparlar. Örneğin, kromuyum tuzu boyayı doku üzerine yerleştirme kabiliyeti vardır. Suda çözünebilen bazik boyalar (katyonik boyalar) kağıt, poliakrilonitril, naylonlar, ve polyesterlere uygulanırlar. Kimyasal sınıfları; diazahemicyanine, triarylmethane, cyanine, hemicyanine, thiazine, oxazine, xanthene ve acridin'dir. Asidik boyarmadde banyolarında uygulama yapılmaktadır. Direkt boyalar hidrojen bağları veya vander waals kuvvetlerinden dolayı direkt etkiyi sağlayan boyalardır. Genel olarak pamuğa uygulanan boyalardır. Direkt boyalar genellikle çözünürlüğü sağlayan sulfonik asit, bazen karboxilic asit içermektedirler. Azo, anthraquinone, phthalocyanine, stilbene gibi kimyasal sınıfa ait olan boyarmaddeleri direkt boyalardır. Uygulamalar nötral veya alkali ortam içeren boyarmadde banyolarında elektrolit ilavesi ile kullanılmaktadır. Disperse boyalar hidrofobik dokularda uygulanan iyonlaşma özelliği olmayan boyalardır. Reaktif boyalar pamuk gibi dokularda sıcaklık ve pH'a bağlı olarak kovalent bağ oluşturan boyalardır. Azo, anthroquinone, phthalocyanine, formazen, oxazine kimyasal karakterler bu grupta yer almaktadır.

Çizelge 2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

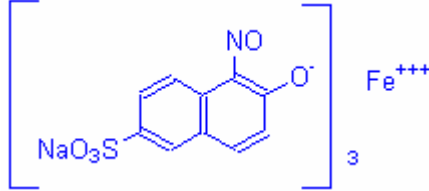
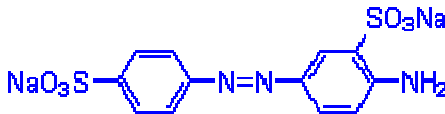
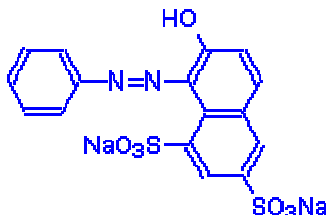
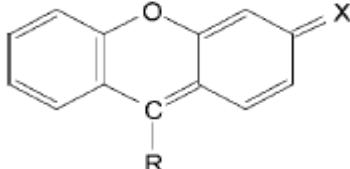
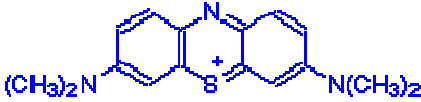
Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma (Kanetkar ve Deulgaonkar, 2005)

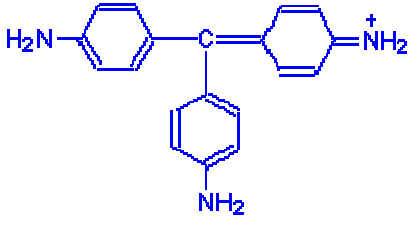
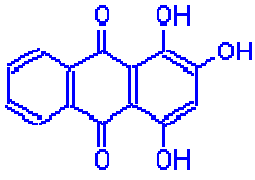


2.1.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

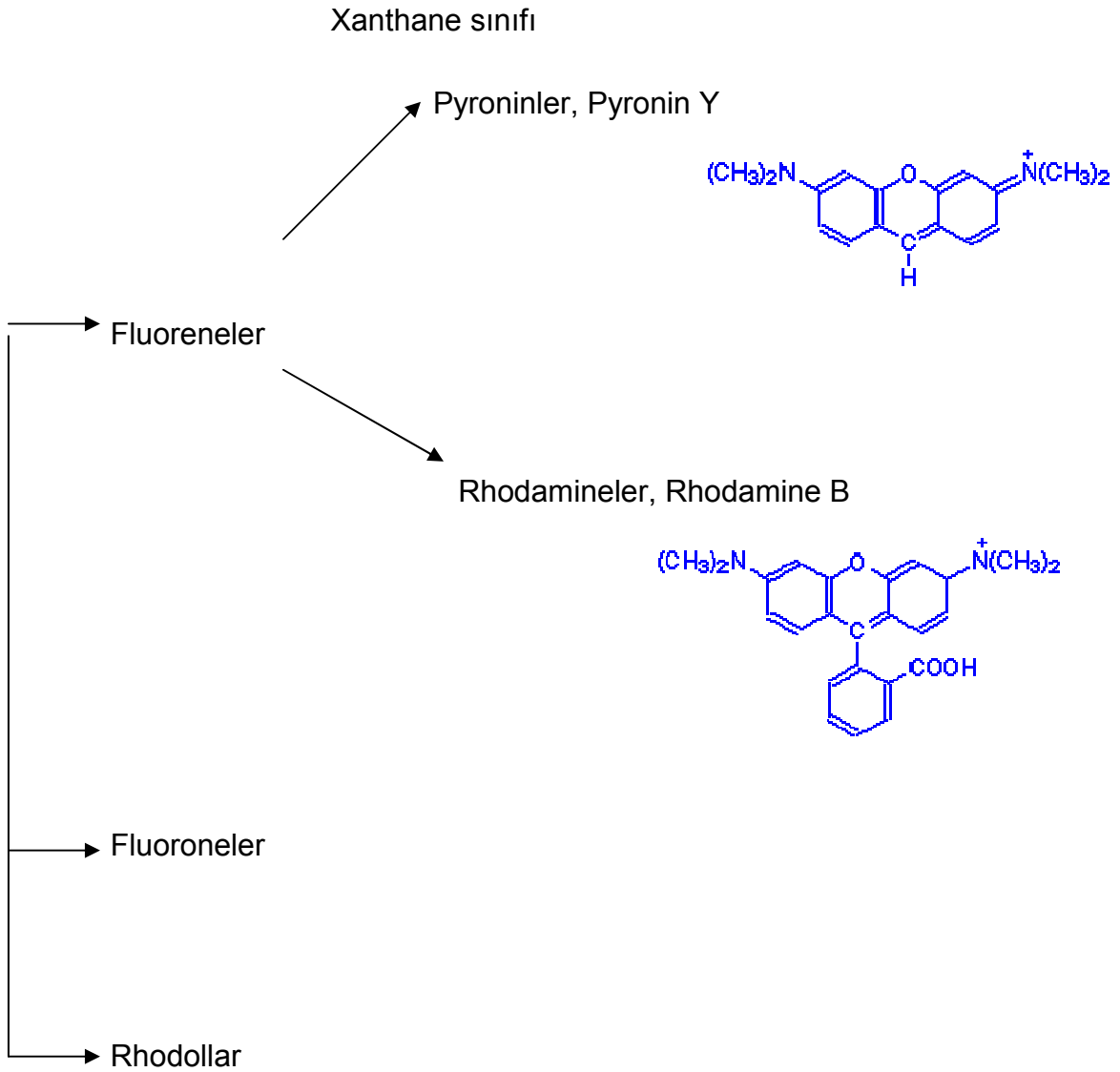
Çizelge 2.3.'de, boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre yapılan sınıflandırmalarından belli başlı örnekler verilmiştir. Bu sınıflandırmalar içerisinde yer alan nitroso boyarmaddeler asit ve mordan boyalar içerisinde bulunurlar. Nitroboyarmaddeler o- ve p-nitroaminler ve o ve p nitrofenoller içerirler. Azot, amin ve hidroksil gruplar kromofor özelliklerini taşırlar. Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddeler sulu çözelti içinde ve basit olarak sentezlenmesi nedeni ile sayıları oldukça fazladır. Bunlar, yapılarındaki renk yapan grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilir. Xanten boyarmaddeler xanthene çekirdeğinden türetilmiştir(Bkz. Çizelge 2.4.). Bu sınıf boyarmaddeler kendi aralarında üç gruba ayrılmışlardır.

Çizelge 2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması(Kiernan, 2001).

Kimyasal sınıf; örnek	Kimyasal Yapı
Nitroso Boyarmaddeler ; Acid Gren 1	
Nitro Boyarmaddeler; Acid Yellow 9	
Azo Boyarmaddeler; Orange G	
Xanthene Boyarmaddeler	 R=Hidrojen, alifatik grup veya aromatik grup. X=Nitrojen veya oksijen.
Thiazine ;Metilen Blue	

Arilmetin; Pararosanilin	
Karbonil; Purpurin	

Çizelge 2.4. Xanthane sınıfı boyarmaddelerin altsınıfları(Kiernan, 2001).

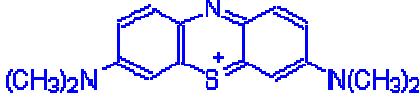
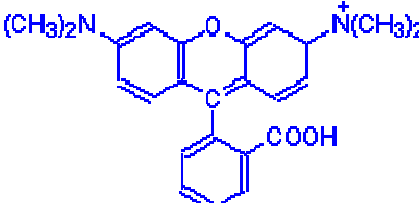


2.1.3 Metilen Mavisi ve Rhodamine B Boyar Maddeleri

2.1.3.1. Fizikokimyasal Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan metilen mavisi ve rhodamine b boyar maddelerinin fiziksel kimyasal özellikleri kimyasal yapıları, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıfları, moleküler ağırlıkları ve ışığı maksimum absorbladıkları dalga boyları Çizelge 2.5.'de verilmiştir(<http://stainsfile.info>).

Çizelge 2.5. Kullanılan boyarmaddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri (<http://stainsfile.info>).

İsim ve C.I. numarası	Kimyasal Yapı	Sınıf	Ma (g/mol)	λ_{max} (nm)
Metilen mavisi C.I. 52015		Thiazine (Bazik)	373,90	665
Rhodamine B C.I. 45170		Xanthene /Fluorone (Bazik)	479	554

Çalışmada kullanılan metile mavisinin uluslararası renk indeks kataloğunda basic blue 9 veya solvent blue 8, rhodamine b'nin ise rhodamine basic violet 10, rhodamine 610 olarak tanımlanmaktadır. Her iki boyar madde suda yüksek oranda çözülebilen boyarmaddelerdir. Genel olarak bazik özellikler taşıyan boyar madde grubunda yer almakla birlikte rhodamine b amfoterik özelliği bulunmaktadır. Böylelikle boyar maddelerin rengini veren kromofor grupları molekülün katyon grubunu oluşturmaktadır. Boyar maddelerin bağlanma eğilimlerini sağlayan

oksokromlar ise molekülerde yer alan dimetilamino gruplarıdır. Boyar maddelerin kromofor grupları kuinoid halkalarla bağlanmaktadır (çift bağlı halkalara). Metilen mavisi boyar maddesi kimyasal olarak thiazine boyar madde grubundadır ve aril grubunda S taşırlar. Rhodamine b boyar maddesi xanthene kimyasal grubu ve fluorene alt grubunda olup üç aril halkanın ikisinde dimetiamino grubu bir tanesinde ise karboksil grubu vardır.

2.1.3.2. Kullanım alanları

Rhodamine b, yaygın olarak tekstil endüstrisinde, gıda endüstrisinde, ilaç endüstrisinde ve mikrobiyolojik çalışmalarda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte florasan etkisi nedeni ile su yollarının takibi amacı ile hidrojeolojik çalışmalarda kullanılmaktadır (Richardson et al., 2004).

Metilen mavisi, tekstil endüstrisinde boyama amaçlı kullanılmasının yanısıra, balık yetiştirme çiftliklerinde mantar öldürücü ilaç olarak kullanılmaktadır.

2.1.3.3. Çevresel etkileri

Çeşitli endüstriyel alanlarda, bilimsel araştırmalarda boyarmadde ve biosit olarak kullanılan boyarmaddelerin kontrolsüz olarak deşarj edilmesi suda çeşitli çevresel problemler oluşturmaktadır. Daha önce açıklandığı gibi sucul ortamlarda çok küçük yoğunluklarda dahi anlamlı estetik problemler oluşturabildikleri gibi fotosentetik aktiviteleride engelleyebilmektedirler. Bunun yanında kimyasal özelliklerine bağlı olarak canlılar üzerinde zararlı etkiler gösterebilmektedirler. Yapılan araştırmalar rhodamine b'nin, ağızdan alındığında veya deri ile teması durumunda insan ve hayvan sağlığına zararlı olabileceğini göstermiştir. Deri ile temas halinde ciltte, gözde ve solumada tahrişlere sebep olmaktadır (Rochat et al., 1978), Yapılan deneysel çalışmalarda kanser riski taşıdığı, üreme ve sinir sistemini etkilemesinin yanısıra kronik toksisiteye sebep olduğu ispatlanmıştır (Kornbrust and Barfknecht, 1985; IARC, 1985; Mirsalis et al., 1989; McGregor et al., 1991; Shimada et al., 1994; EFSA Journal, 2005). Metilen mavisi, yüksek miktarda ağızdan alındığında karın ve baş ağrısına, terlemeye ve çeşitli nörolojik bozukluklara neden olabilmektedir (Avom et al., 1997). Akut olarak maruz kalan insanlarda; kalp hızında artış, şok, sarılık ve doku kangreni görülmektedir (NTP, 1990). Öte yandan, insanlar üzerinde kronik toksisite ve kanserojen etkileri ile ilgili veri bulunmamaktadır. Sucul organizmalarda ise örneğin balıklarda düşük

derecelerde değişen etkilerde toksik olduğu görülmüştür (<http://www.pesticideinfo.org>).

2.1.4. Boyama Atık Sularının Özellikleri

Boyama atık suları koyu renk, geniş pH aralığı, yüksek sıcaklığa, COD, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenlik ve bazen de yüksek alkaniteye sahiptir. Büyük pH salınımları boyahane atık sularının en önemli olumsuzlukları arasındadır. Bunun nedeni boyama prosesinde değişik türlerde boyarmaddelerin kullanılmasıdır. Atık suların pH aralığı 2-12 arasında değişebilir. Boyama atık sularının sıcaklığı oldukça yüksektir. Boyama prosesi esnasında çeşitli kademelerde 90⁰C'nin üzerinde durulama suları kullanılmaktadır(Buckley, 1992).

2.2. ADSORPSİYON

2.2.1.Tanımı

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeyde veya iki fazın ara kesitinde tutunma işlemi olarak tanımlanır. Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilmektedir. Adsorplayıcı faz, adsorban olarak adlandırılırken, diğer faz içerisinde bulunan ve tutunması hedeflenen madde ise adsorbat olarak tanımlanmaktadır(Noll, et al., 1992). Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon işleminin, sıvı veya gaz ortamlarının kirletici maddelerden arınabilmesine olanak sağladığı için çevresel uygulamalarda önemli bir yeri vardır. Yüksek oranlarda giderim verimlilikleri sunması nedeni özellikle arıtım işlemlerinin son aşamalarında “cılalama” amacı ile kullanılmaktadır.

2.2.2. Katı – sıvı adsorpsiyonu

Herhangi bir katı örgüsü içerisindeki iyonlar, atomlar ve moleküller arası çekim kuvvetleri etrafında sarılan diğer kuvvetler ile dengede ise katı madde stabil konumdadır. Eğer, katı yüzeyindeki bir molekül, kuvvetler açısından dengelenmemiş ise çözeltideki çözünmüş maddeleri katı yüzeyine çekerek, yüzey kuvvetlerini dengelenmiş olur. Böylelikle, çözeltide çözünmüş olarak bulunan maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmektedir.

2.2.3.Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde adsorban ve adsorbat özellikleri adsorpsiyonu etkileyen faktörler içersinde yer almaktadır. Bir sıvı – katı sisteminde çözültiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlarda derişimleri arasında ki oran adsorpsiyon verimi açısından önem taşır.

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbant molekülleri arasında oluşan çekim kuvvetleri sonucunda oluşmaktadır. Adsorbant özelliği taşıyan küçük tane boyutundaki katı maddeler suya konulduğu zaman, su içindeki mevcut iyonlar (örneğin; H^+ , OH^- , Ca^{+2} , Na^{+2} , Cl^- vs), katı maddeden suya geçen iyonlar nedeni ile katı yüzey pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır. Bu durumda, CouloMM kanununa göre, zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilir. Böylece çözülti içindeki yüzeyle zıt yüklü iyonların derişimi katı yüzeyi civarında artarken, yüzeyle aynı yüklü iyonları azalır. Böylelikle ara yüzeylerde bazı iyonların derişiminin artması adsorpsiyon işlemini oluşturmaktadır. Mineral yüzeyinde adsorplanan iyonların derişimi, yüzeyden uzaklaştıkça azalır ve neticede çözültinin denge derişimine erişir. Zıt işaretli iyonların yüzeye toplanması ile, mineral yüzey potansiyeli yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Bu durum, bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhaları model alınarak, elektriksel çift tabaka (electrical double layer) olarak adlandırılır. Katı çözülti ara yüzeyinde elektrokinetik durum, Helmholtz (1879), Gouy (1909) ve Stern (1924) tarafından incelenmiştir(Weber, 1972). Helmholtz ve Gouy - Chapman'a göre elektriksel çift tabaka gösterimi Şekil 2.1.'de verilmiştir. Helmholtz ve Gouy – Chapman tarafından açıklanan elektriksel çift tabaka modeli, Stern (1924) tarafından birleştirilerek modellendirilmiştir. Stern modeline göre, katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede Stern düzlemi adı verilen hayali bir düzlem düşünülür. Bu arada bulunan zıt yüklü iyonlar, yüzey potansiyelini lineer olarak azaltırlar. Bunun dışında, dağılmış iyonları bulunduran tabaka bulunur. Burada potansiyel azalışı lineer değildir, daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer, yani iyon derişimi yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözültinin normal derişimine erişir. Katı yüzeyindeki elektrik yükü Stern düzlemindeki elektrik yüküdür. Katı yüzeyinin

edilen sonuçlar açısından çok fazla benzerlik göstermektedir(Noll, et al.,1992, Mckay, 1996, Weber, 1972).

2.2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler alt başlıklar halinde verilmiştir(Özer, 1994)

Ortamın pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu ile rekabet ortamı oluşturabilmektedirler. Ayrıca katı yüzey üzerindeki asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, çözelti içerisindeki adsorbatın yüzeye adsorpsiyonunu etkiler.

Adsorpsiyonun verimliliği, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorplayıcının geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir.

Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri ile ilgili olarak genellikle hidrofobik yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü arttıkça çözücü – çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofobik yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır.

Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbanı tercih edeceğidir. Örneğin, polar bir madde polar olmayan bir çözücünden çok polar bir adsorbanı tercih eder ve adsorpsiyon verimi artar.

2.2.5. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler

Katı – sıvı adsorpsiyon içme suyu ve atıksu arıtımında önemli bir rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır(Noll, et al 1992).

1. İstenmeyen tad ve kokuların uzaklaştırılması.
2. Su ve atıksulardan pestisitler giderimi.
3. Düşük konsantrasyonlardaki toksik organik bileşiklerin sudan uzaklaştırılması.

4. Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması.
5. Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik bileşiklerin ve rengin giderilebilmesi.
6. Toplam organik karbon ve klor ihtiyacının azaltılması.
7. Kloruzlaştırma

2.2.6. Adsorpsiyon denge modelleri

Langmuir Modeli

Langmuir adsorpsiyon modeli maddenin tek tabaka adsorpsiyonu için geçerli olan bir modeldir. Aşağıdaki varsayımları içermektedir:

1. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
2. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcuttur. Bu yüzden birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
3. Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
4. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
5. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Bu varsayımlara dayanarak oluşturulan modelin matematiksel ifadesi aşağıda gösterilmiştir.

$$q_d = (Q^0 b C_d) / (1 + b C_d) \quad \text{Eşitlik 2.1}$$

q_d = Denge koşullarında birim adsorban ağırlığı başına adsorblanan madde miktarı ($\mu\text{mol/g}$)

Q^0 =yüzeyde birim adsorban ağırlığı başına adsorblanan maksimum madde miktarı ($\mu\text{mol/g}$)

b = adsorpsiyon enerji sabiti, ($\text{L}/\mu\text{mol}$)

C_d = Çözeltide dengede ölçülen konsantrasyon (μM)

$$C_d / q_d = 1/ bQ^0 + C_d / Q^0 \quad \text{Eşitlik 2.2}$$

Denklemin doğrusallaştırılmış ifadesi Eşitlik 2.2’de verilmiştir.

Denkleme göre C_d/q_d ’nin C_d ’e çizilmesi sonucunda doğrunun eğiminden Q^0 , y eksenini kestiği noktadan ise b değeri hesaplanır.

Freundlich Modeli

Freundlich tarafından ilk defa sunulan modelde(Freundlich 1926), langmuir modelinde bulunan enerji sabiti b ’nin adsorplanan madde miktarı q ile değişiklik gösterdiği heterojen yüzey enerjileri için ifade edilmiştir.

$$q_d = K_f C_d^{1/n} \quad \text{Eşitlik 2.3}$$

q_d = Denge koşullarında birim adsorban ağırlığı başına adsorblanan madde miktarı ($\mu\text{mol/g}$)

K_f ve $1/n$ = adsorpsiyon sabitleri

Eşitlik 2.3.’ün logaritması alınıp elde edilen doğrusallaştırılmış ifadesi

$$\log q_d = \log K_f + 1/n \log C_d \quad \text{Eşitlik 2.4}$$

q_d ve C_d değerlerinin birbirlerine göre logaritmik değişimi ile elde edilen doğrunun eğimi n değerini, y eksenini kestiği nokta ise K_f değerini vermektedir.

2.2.7. Adsorpsiyon kinetiği

Kirleticilerin sudan giderim hızı ve özelliklerinin belirlenmesi amacı ile yapılan adsorpsiyon kinetik çalışmaları çeşitli modeller kullanılarak ifade edilmektedir. Bu modeller aşağıda özetlenmiştir.

Birinci derece kinetik modeli

Birinci derece kinetik modeli ilk olarak S. Lagergreen (1898) tarafından ifade edilmiştir. Bu modeli açıklayan denklem doğrusallaştırılmış olarak aşağıda sunulmuştur.

$$\text{Log}(q_d - q_t) = \log q_d - \log\left(\frac{k}{2,303}\right)t \quad \text{Eşitlik 2.5}$$

Bu eşitlikte ifade edilen parametreler;

k : Lagergren ampirik kinetik hız sabiti (dak^{-1}),

q_d : dengede adsorplanan madde miktarı ($\mu\text{mol/g}$),

q_t : t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur ($\mu\text{mol/g}$).

Bu eşitliğe göre $\log(q_d - q_t)$ ve t 'ye karşı çizildiğinde elde edilen doğrusalın eğimi k değerini vermektedir. Y eksenini kestiği noktadan q_d bulunmaktadır.

İkinci derece Kinetik Modeli

Adsorpsiyon verilerinin kinetik analizinde test edilen ikinci derece kinetik model doğrusallaştırılmış şekli ile aşağıda verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \quad \text{Eşitlik 2.6}$$

k_2 : ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g}/\mu\text{mol dak}$)

q_t : t zamanında adsorban üzerinde adsorplanan miktar ($\mu\text{mol/g}$)

q_d : dengede adsorban üzerine adsorplanan miktar ($\mu\text{mol/g}$), şeklindedir.

Eşitlik 2.6.'ya göre t/q_t 'ye karşı t grafiklerinden oluşan doğrunun eğiminden q_d , doğrunun y eksenini kestiği noktadan ise k_2 hesaplanmaktadır.

Partikül içi difüzyon

Adsorpsiyon sisteminde partikül içi kinetik modeli ilk olarak Weber ve Morris tarafından tanımlanmıştır. Moleküler difüzyonun adsorpsiyon hızını sınırlandırdığı koşullarda partikül içi difüzyon hızını belirlemek amacı ile kullanılan Eşitlik 2.7'de verilmiştir.

$$q_t = k_{id} t^{1/2}$$

Eşitlik 2.7

bu eşitlikte,

k_{id} : partikül içi difüzyon sabiti

q_t 'ye karşılık $t^{1/2}$ grafiğe geçirilirse eğimden k_{id} adsorpsiyon sabiti elde edilir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

Bu çalışmada kullanılan Leonardit örnekleri üzerinde yapılan analizler sonucunda elde edilen karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.1’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Leonarditin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Değer
Humic asit	%25 ±%5
Karboksil grupları	4,85±0,87 meq
Hidroksil grupları	3,52±1,45 meq/g
Elemental analiz	
C	%15,94
H	%2,59
N	%0,50
S	%1,21
Kimyasal Bileşenler	Ağırlık (%)
MgO	1,00
AL ₂ O ₃	10,90
SiO ₂	36,5
P ₂ O ₅	0,19
K ₂ O	1,58
CaO	2,18
TiO ₂	0,61
Fe ₂ O ₃	3,78
Elementler	ppm
S	10381
V	449
Cr	151
Cu	43,5
Zn	70,7
As	45

Rb	31
Sr	1437
Pb	102
pH	5,40
Organik madde içeriği	%35,7
BET yüzey alanı	13,80±0,10m ² /g
Birim kütle	2,1619±0,0022g/cm ³
Nem	%5,449
Zeta potansiyel	pH _{zpc} =1,2

Bu çalışmada kullanılan metilen mavisi ve rhodamine b boyar maddeleri “Merck” kimya şirketinden katı formda ve toz halinde alınmıştır. Belirli konsantrasyonlarda boyarmadde çözeltileri hazırlamak için stok çözeltiler kullanılarak gerekli seyreltmeler yapılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Leonardit Karakterizasyonu

Leonardit örneğinin elemental analizi LECO, CHNS-932 marka cihaz kullanılarak ODTÜ Merkez laboratuvarında yapılmıştır. Malzemenin kimyasal bileşimleri ise X-Ray Floresans (XRF) (XRF Model ED2000) kullanılarak, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde (ANAEM)’ de belirlenmiştir. Aynı laboratuvar da nem ölçümleri Universal V3.5B TA cihazıyla N₂ atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızı kullanılarak yapılmıştır. Leonardit örneğinin birim kütlesi ise Micromeritics Acculyc 1330 Gas Pycnometer aleti ile aynı kurumda ölçülmüştür. Humik asit içeriği ve fonksiyonel gruplar ALKİMYA ve Gıda Sanayi Ltd. Şirketinde TS 5869 ISO 5073 metodu uygulanarak yapılmıştır. Leonardit partiküllerinin zeta potansiyel ölçümleri Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde zeta metre kullanılarak yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda toplam yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH_{zpc} tespit edilmiştir. pH ölçümleri için leonardit örneğinden 5g alınmış 50 ml ultra saf suda çalkalanarak, pH metre ile örneğin pH’ı okunmuştur. Yüzey alanı ise Brunauer – Emmett – Teller (BET) yöntemi kullanılarak Hacettepe Maden Mühendisliği Bölümü, Tane

Karakterizasyon laboratuvarında ölçülmüştür. Ölçümlerde yüzey alanı N_2 yüzey soğurma yöntemi ile $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 75 dakika gazsızlaştırma işlemine tabi tutularak belirlenmiştir. Organik madde içeriği ise 20g leonardit örneğinin $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 2 saat bırakıldıktan sonraki tartım değerinin $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ fırında 6 saat yakıldıktan sonraki tartım değerinden çıkarılması ile bulunmuştur. Örnekler, desikatörde oda sıcaklığına getirildikten sonra tartım işlemleri yapılmıştır.

3.2.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Bu çalışma tam karışımli kesikli reaktör kullanılarak yapılmıştır. Çözeltiler manyetik karıştırıcıda homojen karışımın sağlandığı 360 rpm hızda karıştırılmıştır. Reaktör içerisinde belirli konsantrasyonlarda hazırlanan boyar madde çözeltileri stok çözeltilerin seyreltilmesi ile oluşturulmuştur. Boyar maddelerin sudaki değişimleri, spektrofotometrik olarak Beckman DU® 530 marka spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Spektrofotometrik okumalar için her bir boyar maddenin adsorpladığı maksimum dalga boyu, dalga boyu taraması yapılarak incelenmiştir. Bu taramalar sonucu literatürdeki değerleri destekleyecek şekilde metilen mavisini 665nm, rhodamine b 554nm dalga boylarında maksimum absorpsiyon göstermişlerdir. Çözeltide kalan boyar madde miktarlarının tespit edilmesi amacı ile belirli konsantrasyonlara karşılık gelen absorpsiyon değerlerinin çizildiği kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Boyar maddeler için çizilen kalibrasyon eğrileri Ek 1' de verilmiştir. Boyar madde giderim deneyleri çeşitli başlangıç boyar madde konsantrasyonları, pH değerleri ve sıcaklıklarda araştırılmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonları 0,125-0,180mm partikül boyutu aralığında, 25-1011mg/l konsantrasyon aralıklarında, pH değerleri 2, 4, 7 ve 9 değerlerinde sistem asidik olduğunda 0,1N ve 1N NaOH ile, sistem bazik olduğunda 0,1N H_2SO_4 titre edilerek sistemin pH 7'de dengede kalması sağlanmıştır, sıcaklık çalışmaları 5, 25 ve 50°C 'de sıcaklığı önceden ayarlanmış incubatöre konularak sistemin sıcaklığını etkilemeyecek şekilde belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda baz parametre değerleri olarak leonardit miktarı 5g/l, partikül boyutu 0,125-0,180mm, pH için 7, sıcaklık için 25°C 'e alınmıştır belirli boyar madde konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin pH ayarlaması yapıldıktan sonra leonardit ilave edilerek tam karışımın sağlandığı reaktörlerde reaksiyon başlatılmıştır. Belirli zaman aralıklarında reaktörden numune alınmış ve 4000rpm'de 5 dakika santrifüj edilerek partiküllerin karışımdan ayrılması

sağlanmıştır. Daha sonra örnekler spektrofotometrede boyar maddeler için analiz edilmişlerdir. Örneklerin alınması ve analizleri sistem dengeye ulaşıncaya kadar devam etmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Leonardit'in Sudan Metilen Mavisi (MM) Giderimine Etkisi

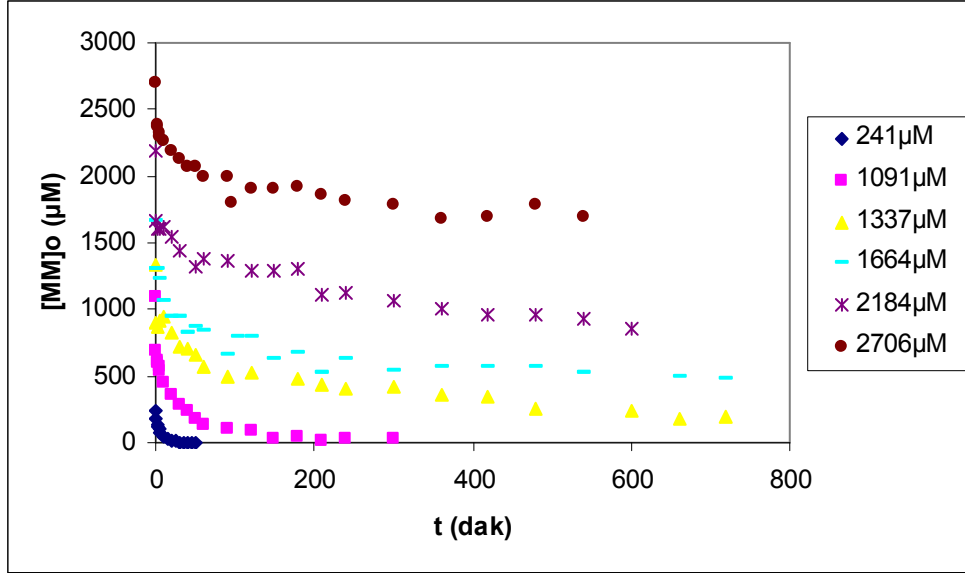
Çalışmanın bu bölümünde, leonardit'in sudan MM giderimi üzerine etkisi değişik MM konsantrasyonlarında, pH ve sıcaklık değerlerinde araştırılmıştır. Deneyler sırasında leonardit dozajı 5 g/l, partikül boyutu 125 – 180 μm arasında kullanılmıştır.

4.1.1. MM konsantrasyon etkisi

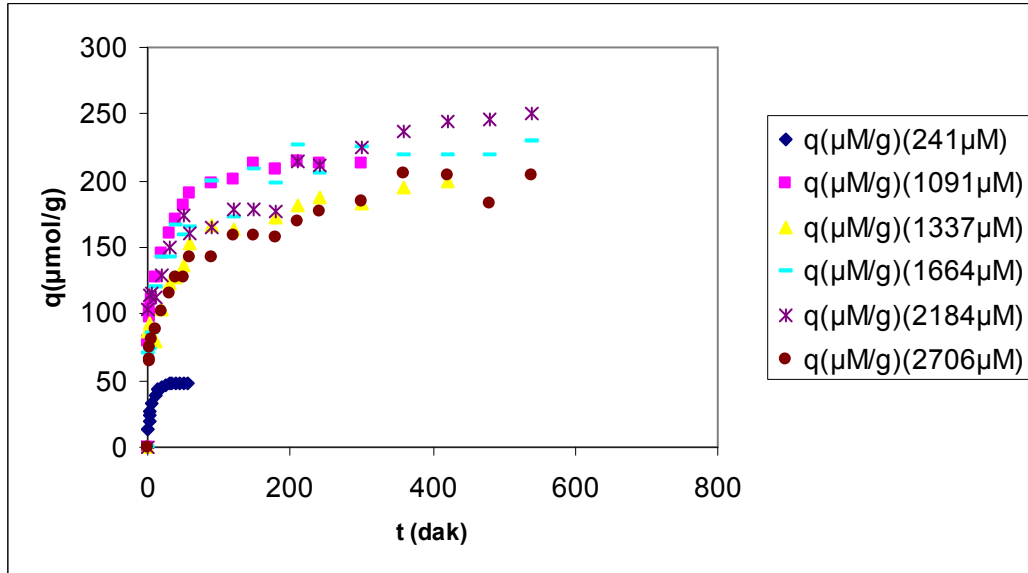
Leonardit ile sulardan MM giderimine boyarmadde derişiminin etkisi 241- 2706 μM konsantrasyon aralığında araştırılmıştır. Deneyler sırasında pH kontrollü olarak 7 ($\pm 0,2$)' de tutulmuştur. Belirli zaman aralıklarında çözeltideki MM konsantrasyonları $[\text{MM}]$ ve leonardit'in birim ağırlığı tarafından tutulan MM miktarları (q) sırası ile Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Sonuçlar, leonardit'in etkisi ile sudan MM gideriminin zamana karşı azaldığını daha sonra sabitlenerek sistemin dengeye ulaştığını göstermiştir. İlave olarak, artan MM konsantrasyonları ile birlikte suda bakiye MM miktarlarının fazlalaştığı ve giderim oranlarının %37,5'lere düştüğü görülmüştür. Buna karşın leonardit üzerinde tutunma oranının başlangıç konsantrasyonlarla arttığı ancak daha sonraki artışlarla anlamlı bir farklılık oluşmadığı görülmüştür. Bunun nedeni yükselen MM miktarları ile birlikte leonardit'in maksimum kapasiteye yaklaştığı dolayısı ile tutunma oranlarında anlamlı bir farklılık oluşmadığı sonucuna varılmıştır. Açıklamayı desteklemek amacı ile denge koşullarında birim leonardit ağırlığı başına tutulan MM miktarı (q_d) başlangıç MM konsantrasyonlarına ($[\text{MM}]_0$) çizilerek Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artan MM konsantrasyonlarıyla q_d değerleri başlangıçta artmakta daha sonra maksimum seviyelere erişerek sabitlenmektedir. Dolayısı ile leonardit'in adsorpsiyon bölgeleri MM için sınırlayıcı olmakta ve belirli konsantrasyonun üzerinde leonardit kapasitesi doygunluğa ulaşmaktadır. Leonardit'in MM'sini maksimum adsorplama kapasitesi 250 $\mu\text{mol/g}$ olarak bulunmuştur.

Sistemin dengeye ulaşma süresi incelendiğinde $[\text{MM}]_0$ arttıkça sistemin dengeye daha uzun sürede ulaştığı görülmüştür. Bu süreç en düşük konsantrasyonda ($[\text{MM}]_0=241 \mu\text{M}$) 20 dakika civarında iken bu süre en yüksek konsantrasyon için

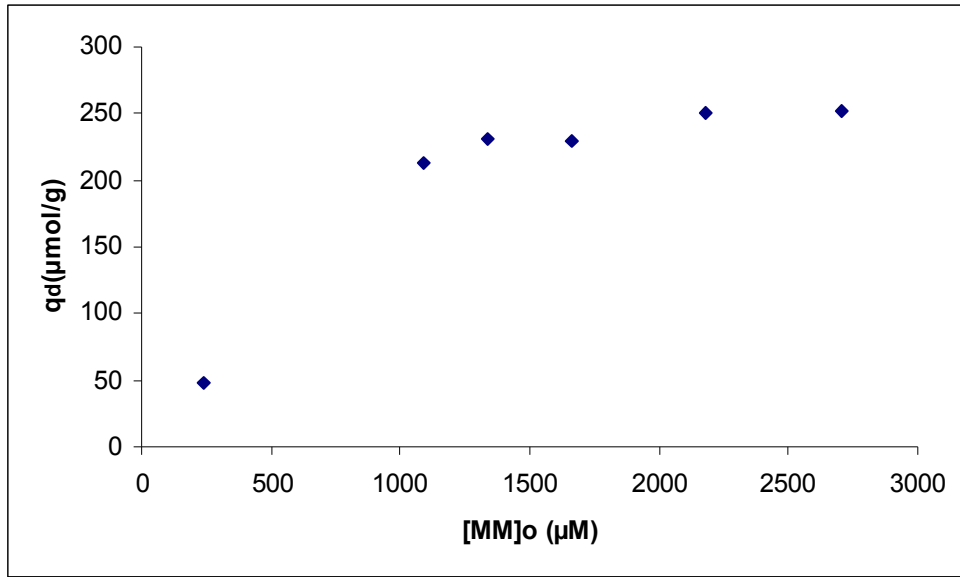
($[MM]_0=2706 \mu M$) 300 dakikaya kadar çıkmaktadır. Sudaki MM moleküllerinin yoğunluğunun artması ile birlikte gözeneklerin girişindeki yığılmaların moleküllerin hareketini yavaşlattığı düşünülmektedir. Dolayısıyla, konsantrasyon arttıkça giderim hızı yavaşlamıştır.



Şekil 4.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında MM'nin zamana karşı değişimi.



Şekil 4.2. Farklı MM başlangıç konsantrasyonlarının q üzerine etkisi.



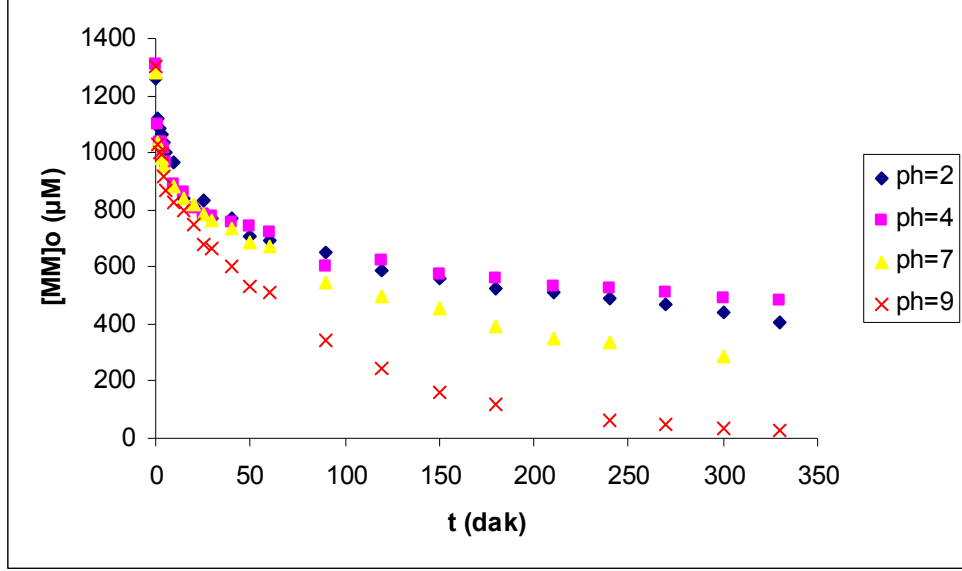
Şekil 4.3. Başlangıç konsantrasyonunun dengedeki birim leonardit ağırlığı başına adsorplanan miktara etkisi

4.1.2 pH etkisi

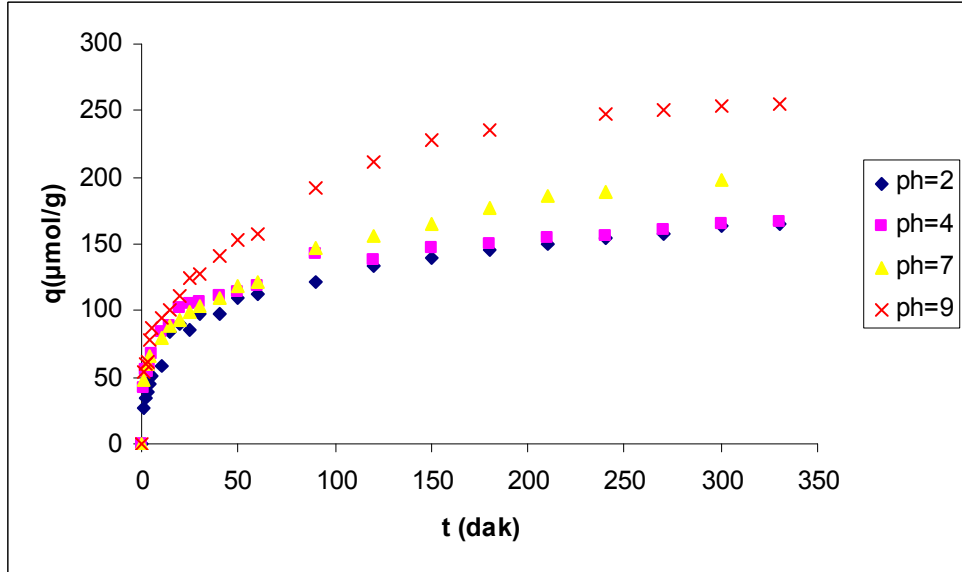
Asidik, nötral ve bazik su ortamlarının MM giderimi üzerine etkisini incelemek amacı ile çözelti pH değerleri 2, 4, 7 ve 9 değerlerine ayarlanmıştır. Çözeltilerde $[MM]_0 = 1280 \pm 20 \mu M$ 'dur.

Sudan MM giderimleri ve leonardit üzerinde tutunma oranları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5' de verilmiştir. Yapılan istatistik çalışmasında P değeri: 0,02 olarak bulunmuş ve F-teste ait P değeri 0,05 'ten küçük olduğu için %95,0 güvenilirlik seviyesinde 4 değişkenin ortalama değerlerinde istatistiksel olarak belirgin farkların mevcut olduğu görülmüştür. Çözeltinin pH değeri yükseldikçe sudan MM giderimleri ve leonardit üzerine adsorplanan miktarları fazlalaşmaktadır. Suda en düşük bakiye MM ve en yüksek q değerleri, başlangıç konsantrasyonu 1257 μM olan pH 2 için sırası ile 405 μM ve 164 $\mu mol/g$ iken bu değerler başlangıç konsantrasyonu 1301 pH 9 için 24 μM ve 255 $\mu mol/g$ bulunmuştur. Zeta potansiyel ölçümleri ile leonardit'in pH_{zpc} (isoelektrik nokta) değerinin 1.2 ve üzerindeki pH değerleri için net yüzey yükünün negatif olduğu belirlenmiştir. Dolayısı ile, pH değerleri arttıkça leonardit yüzeyinde artan negatif yüklü adsorpsiyon bölgeleri ile artı yüklü MM molekülleri arasında elektrostatik çekim kuvveti fazlalaşmakta buna bağlı olarak giderim veya adsorpsiyon oranları büyümektedir. Bunun yanında, düşük pH

değerlerinde fazla miktarlarda bulunan H^+ , artı yüklü MM ile adsorpsiyon bölgeleri için rekabete girerek adsorpsiyon oranlarını azaltabilmektedir(Garg et al, 2004).



Şekil 4.4. Farklı pH değerlerinin sudaki MM konsantrasyonlarına etkisi.

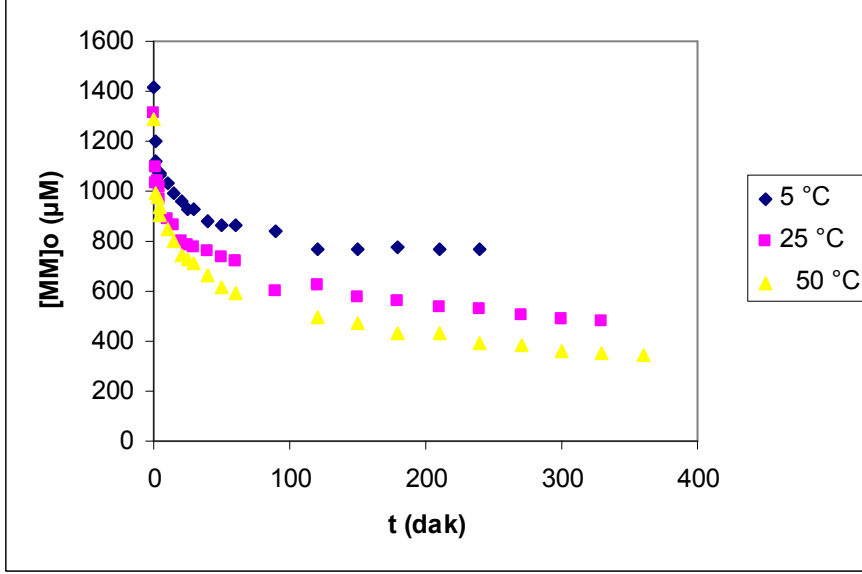


Şekil 4.5. Farklı pH değerlerinin q değerlerine etkisi.

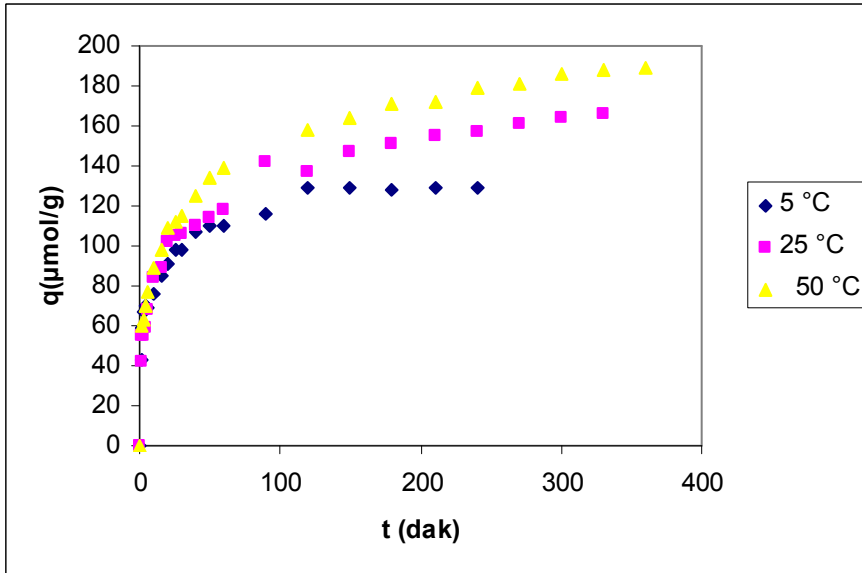
4.1.3. Sıcaklık çalışmaları

Değişik sıcaklıkların leonardit üzerine MM adsorpsiyonunun etkilerini incelemek amacıyla 5, 25 ve 50 C^0 de deneyler yapılmıştır. Başlangıç konsantrasyonları 1340 ± 60 olarak ayarlanmıştır.

Yapılan istatistiksel çalışmada P değeri: 0,045 olarak bulunmuş, F-teste ait P değeri 0,05 'den büyük olduğu için %95,0 güvenilirlik seviyesinde 3 değişkenin ortalama değerlerinde istatistiksel olarak farklar olduğu görülmüştür. Çözeltinin sıcaklığı arttıkça sudan MM giderimi ve leonardit üzerine adsorplanan miktarı fazlalaşmaktadır. Bu durum Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilen MM ve q_d değerlerinin zamana göre değişim grafiğinde yansıtılmıştır.



Şekil 4.6. Sıcaklığın sudan MM konsantrasyon giderimine etkisi.



Şekil 4.7. Sıcaklık değerlerinin leonardit üzerine MM adsorplanmasına etkisi

Sıcaklıkla birlikte giderim ve tutunma verimliliği % 46'dan % 73'e artmıştır. Böylelikle sıcaklığın fazlalaşması MM moleküllerinin yüzey gözenekleri içersindeki hareketini fazlalaştırarak adsorpsiyon oranlarını yükseltmiştir. Sıcaklığın boyarmaddelerin kapasitelerini arttırdığı ve buna bağlı olarak yüksek giderimler elde edildiği çeşitli çalışmalarda izlenmiştir(Al-Ghoutiet al., 2005; Iqbal et al., 2007; Doğan v.d., 2004; Doğan et al., 2007).

4.2. Leonardit'in Sudan Rhodamine B (RB) Giderimine Etkisi

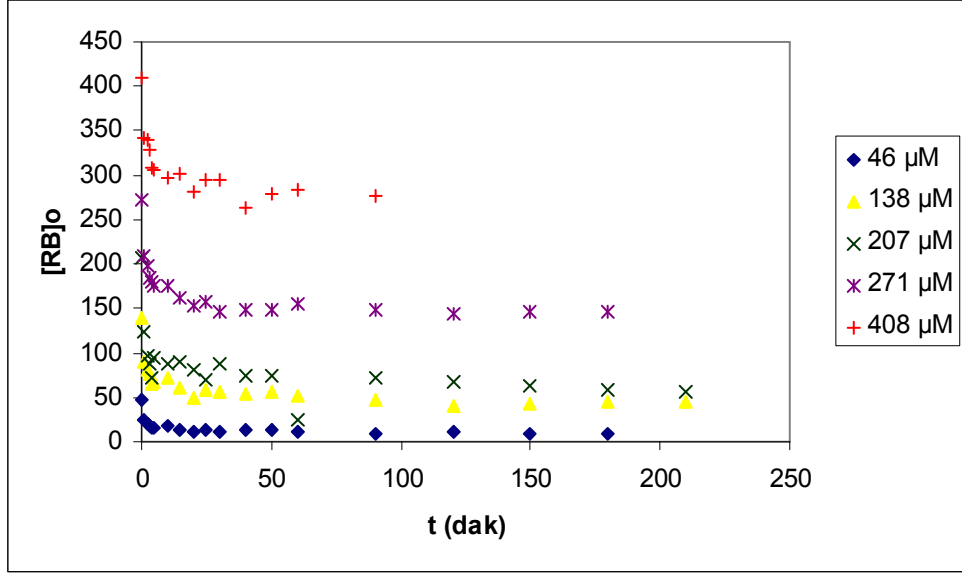
Çalışmanın bu bölümünde, leonardit'in sudan RB giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Giderime farklı RB konsantrasyonları, pH ve sıcaklık etkisi araştırılmıştır. RB boyarmaddesi içinde MM ile aynı olmak üzere 5 g/L leonardit dozajı, 125 – 180 mm partikül boyutu kullanılmış ve pH 7 (± 0.2) kontrol edilmiştir.

4.2.1 RB konsantrasyon etkisi

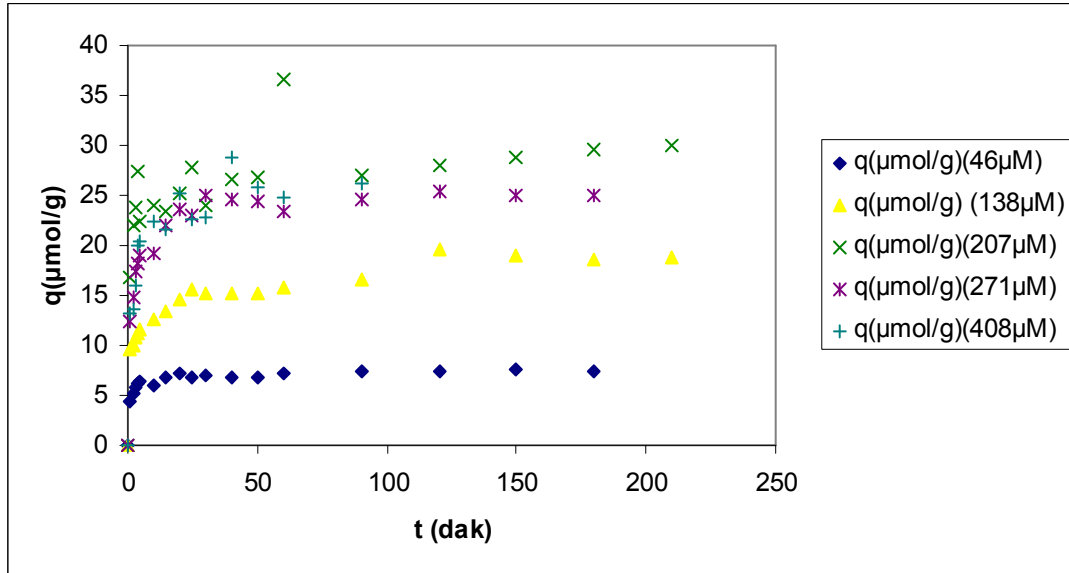
Leonarditin sudan RB giderim özellikleri sistemde denge koşullarının olduğu süreç içinde incelenmiştir. RB giderimi 46 μM – 408 μM başlangıç konsantrasyonları için araştırılmıştır. Her bir başlangıç konsantrasyonu için sistem dengeye ulaşana kadar suda ölçülen RB konsantrasyonları ile q değerleri sırası ile Şekil 4.8 ve 4.9.'de verilmiştir. MM giderimi ile benzer olarak konsantrasyonun artması ile birlikte giderim oranları azalmıştır. Başlangıç RB konsantrasyonu ($[\text{RB}]_0$) 46 μM olan çözeltide giderim %79 iken $[\text{RB}]_0 = 408 \mu\text{M}$ olan çözeltide giderim %32'ye düşmektedir. Uygulanan tüm konsantrasyonlar için RB giderimi 25 ila 30 dakika civarında denge konumuna ulaşmıştır. Birim leonardit üzerinde RB tutunma oranlarına baktığımızda artan konsantrasyonlarla birlikte genel olarak q değerlerinin fazlalaştığı görülmektedir.

Şekil 4.10.'de denge koşullarında birim leonardit başına adsorplanan RB miktarları (q_d), $[\text{RB}]_0$ 'a karşılık çizilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi, q_d değeri $[\text{RB}]_0$ 'nin fazlalaşması ile artmış ve maksimum $[\text{RB}]_0 = 207 \mu\text{M}$ için maksimum değer olan 30 $\mu\text{mol/g}$ 'a ulaşmıştır. Başlangıç konsantrasyonun daha fazla arttırılması, adsorpsiyon bölgelerinin tamamen dolması nedeni ile q_d değerinde anlamlı bir değişikliğe neden olmamıştır. Leonardit'in RB için tutma kapasitesinin MM ile

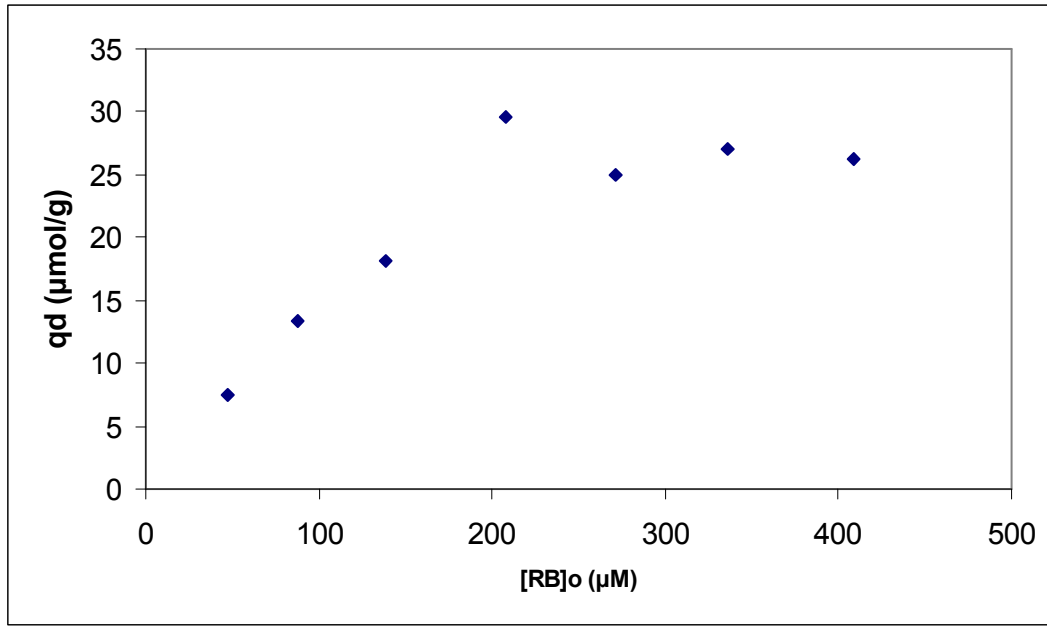
karşılaştırıldığında daha düşük olduğu bulunmuştur. Bunun nedeninin, RB ve MM'nin farklı kimyasal yapıya sahip olmasına bağlanmıştır. RB'nin MM molekülüne göre daha ağır ve büyük olması giderimi olumsuz olarak etkilediği düşünülmektedir.



Şekil 4.8. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında RB'nin zamana karşı değişimi.



Şekil 4.9. Farklı RB başlangıç konsantrasyonlarında q'nun zamana karşı değişimine etkisi.

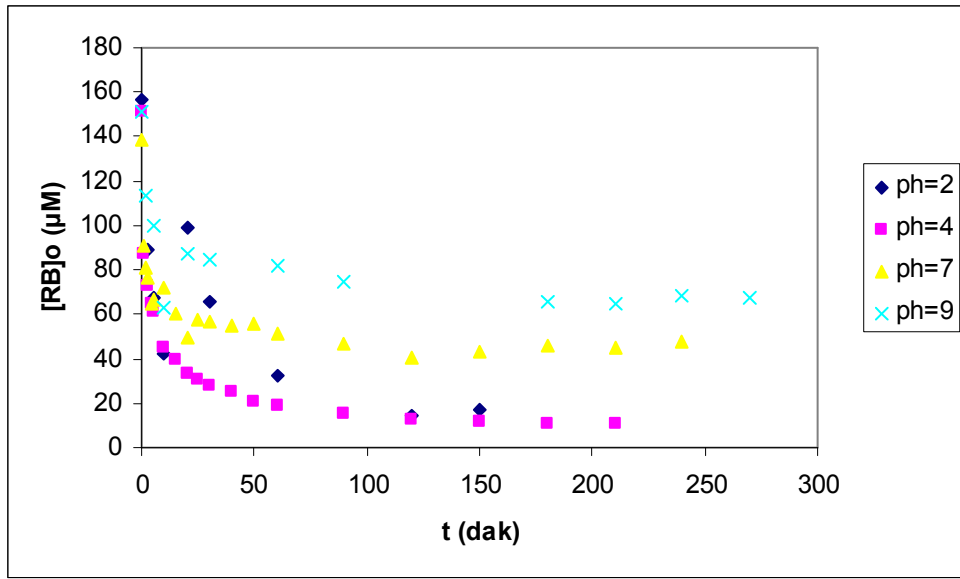


Şekil 4.10. Denge koşullarında Leonardit'in birim ağırlığında tutunan MM miktarının başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi.

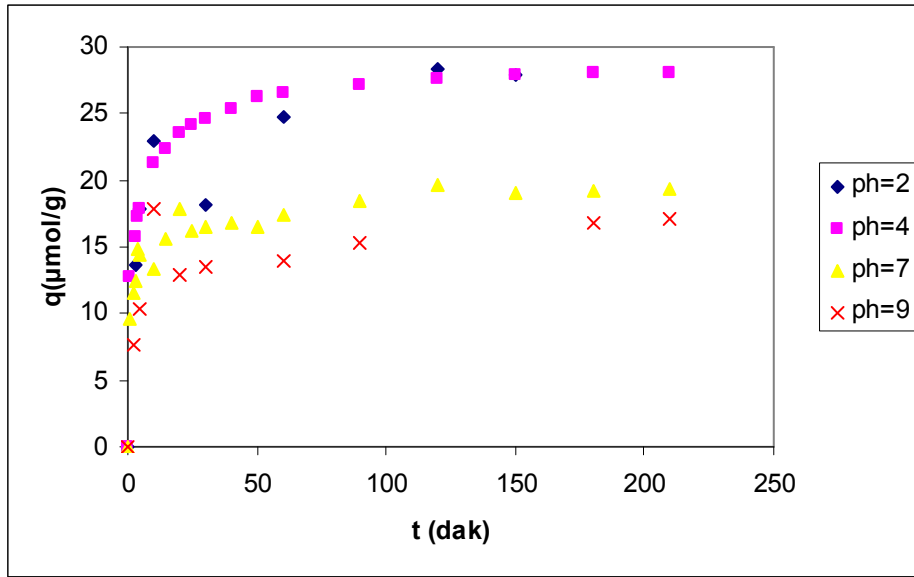
4.2.2 pH etkisi

Asidik, nötral ve bazik su ortamlarının RB giderimi üzerine etkisini incelemek amacı ile pH değerleri 2, 4, 7, 9 olan çözeltilerde RB konsantrasyonları zamana karşı ölçülmüştür (Şekil 4.11). Aynı ölçümler kullanılarak leonardit üzerinde tutunma oranları hesaplanarak Şekil 4.12'de verilmiştir. Çözeltilerde başlangıç RB konsantrasyonları $145 \pm 6 \mu\text{M}$ olarak ayarlanmıştır. Yapılan istatistiki çalışmada P değeri: 0,0016 olarak bulunmuş, F-teste ait P değeri 0,05 'den küçük olduğu için %95,0 güvenilirlik seviyesinde 4 değişkenin ortalama değerlerinde istatistiksel olarak belirgin farkların mevcut olduğu görülmüştür. Sunulan şekillerden görüldüğü gibi RB giderimleri ve leonardit üzerine adsorplanan miktarlar yükselen pH değerleri ile birlikte azalmaktadır. Giderim oranı pH=2 için % 89 olarak bulunurken bu değer pH=9'da % 57'e düşmüştür. Bunu destekleyecek şekilde q değerleri asidik ortamdan bazik ortama geçerken $28,094 \mu\text{mol/g}$ 'dan $17,152 \mu\text{mol/g}$ 'a azalmıştır. Alınan bu sonuçlar literatürde RB boyarmaddesi ile yapılan çalışmalarla paralellik göstermiştir (Jain et al., 2006). RB'nin amphoteric yapıda bulunması, başka bir değişle kimyasal yapısında katyonik gruplarla ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ birlikte anionic oluşum gösteren karboksilik gruplara ($\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COO}^- + \text{H}^+$) sahip olması, pH değerinin yükselmesi ile negatif yüklü grubun fazlalaşmasına neden olduğu düşünülmektedir. Böylelikle, bazik ortamda, RB'nin

negatif yüklü gruplar ile negatif yüklerin hakim olduğu leonardit yüzeyleri arasında elektrostatik itme kuvvetleri etkisini göstermektedir. Sonuç olarak pH'nın yükselmesi ile RB giderimi ve leonardit üzerinde tutunma miktarları azalmaktadır. Bunun yanında, RB moleküllerinin karboksil ve xanthane grupları arasındaki elektrostatik etkileşiminin fazlalaşması ile, monomer yapıların dimer yapılara dönüşerek büyüdüğü ve adsorban gözeneklerinde yığılmalara neden olabildiği belirtilmiştir (Lin vd., 1999; Guo vd, 2005). Bu nedenle de giderimde olumsuz etkiler gözlenebilmektedir.



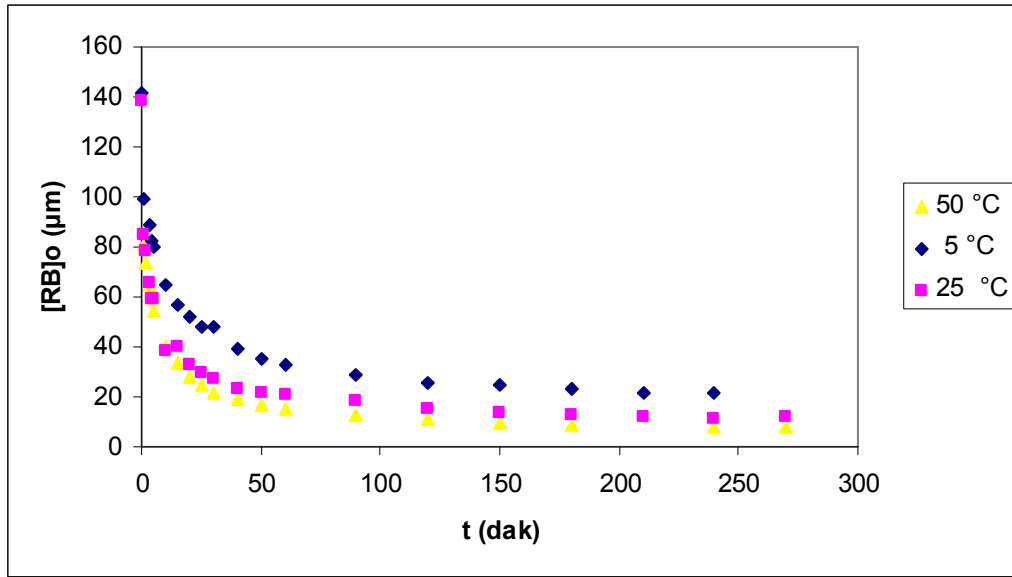
Şekil 4.11. Farklı pH değerlerinin sudaki RB konsantrasyonlarına etkisi.



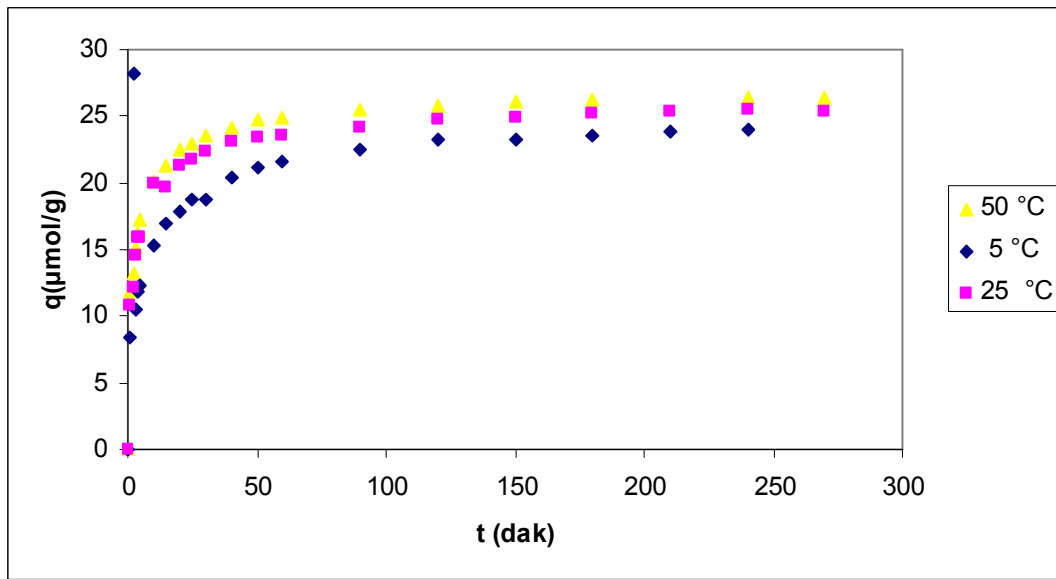
Şekil 4.12. Farklı RB başlangıç pH'larının q'nun zamana karşı değişimine etkisi.

4.2.3. Sıcaklık çalışmaları

Değişik sıcaklıkların RB giderimi ve adsorpsiyon oranları üzerine etkisi 5, 25 ve 50 C⁰' de 140 μM' lük RB konsantrasyonları için araştırılmıştır. Yapılan istatistiksel çalışmada P değeri: 0,2262 olarak bulunmuş F-teste ait P değeri 0,05 'den büyük olduğu için %95,0 güvenilirlik seviyesinde 3 değişkenin ortalama değerlerinde istatistiksel olarak belirgin farklar mevcut olmadığı görülmüş. Ancak çözeltinin sıcaklığı arttıkça sudan RB giderimi ve buna bağlı olarak leonardit üzerine adsorplanan miktarı bir miktar fazlaştırmaktadır. Adsorpsiyon verimi sıcaklığa göre 5 C⁰'de %84 iken 50 C⁰'de %94'e çıkmıştır. Bu durum Şekil 4.13.'de RB'nin zamana karşı konsantrasyon azalması ve q_d değerinin zamanla değişimi Şekil 4.14 de verilmiştir. Bu etkinin MM üzerindeki sıcaklık etkisi ile kıyaslandığında daha az olduğu görülmüştür. Buda farklı yapıda bulunan RB ve MM moleküllerin termodinamik özelliklerinin farklı olması olarak yorumlanmıştır.



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda RB konsantrasyonunun zamana karşı değişim

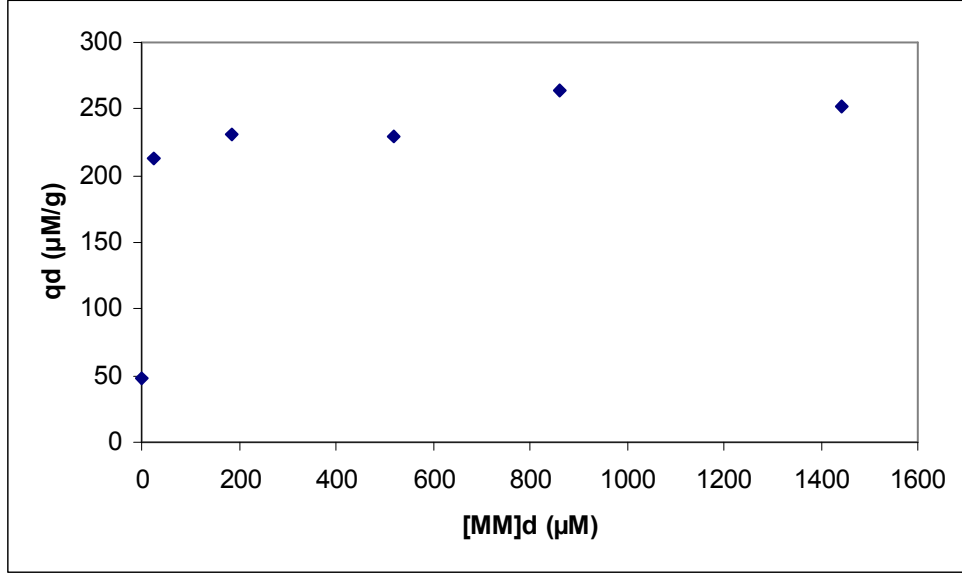


Şekil 4.14. Farklı RB başlangıç sıcaklarında q'nun zamana karşı değişimine etkisi

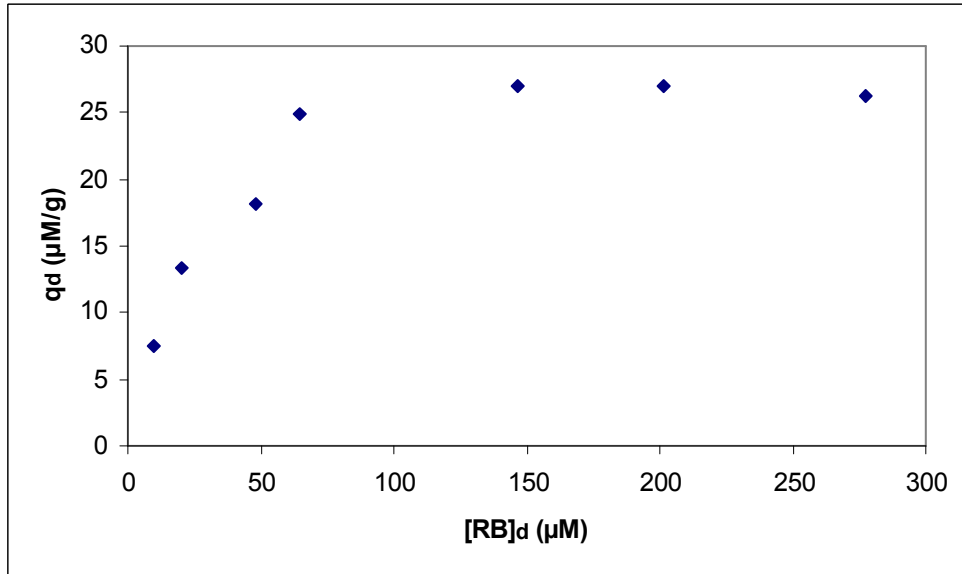
4.3. Adsorpsiyon denge modelleri

Denge koşullarında, birim leonardit üzerine tutulan MM veya RB (q_d) ile çözeltide kalan MM ($[MM]_d$) veya RB ($[RB]_d$) arasındaki ilişkiyi açıklayan adsorpsiyon izotermi Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'de verilmiştir. Sunulan adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade etmek için Çevre Mühendisliğinde yaygın

olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich denge modelleri ayrı olarak aşağıda test edilmiştir:



Şekil 4.15. MM adsorpsiyon izotermi

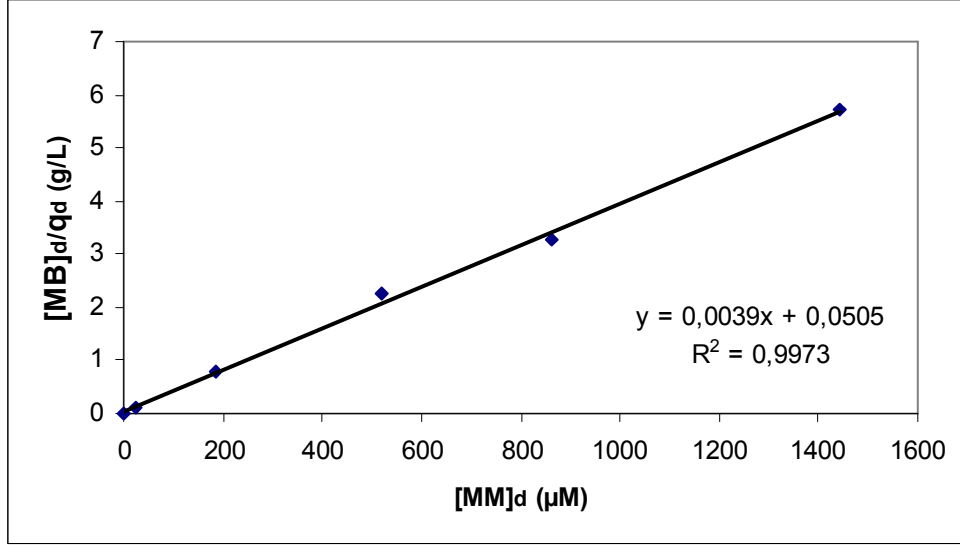


Şekil 4.16. RB adsorpsiyon izotermi

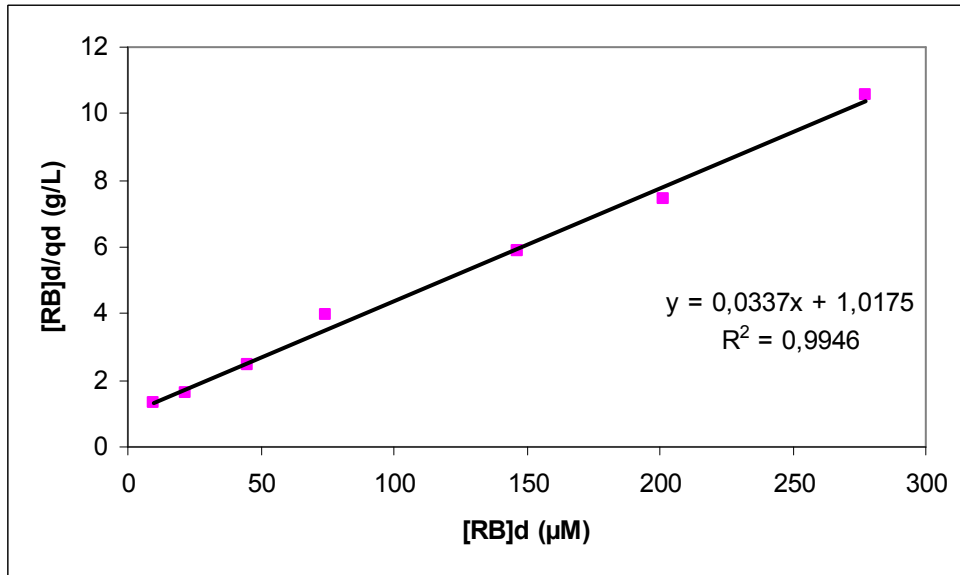
Langmuir Modeli

Bölüm 2 de verilen ve Eşitlik 2.2'de doğrusallaştırılmış olarak ifade edilen Langmuir modelini test etmek için $[MM]_d/q_d$ e karşı $[MM]_d$ değerleri (Şekil 4.17.) ve $[RB]_d/q_d$ e karşı $[RB]_d$ çizilmiştir (Şekil 4.18). MM için çizilen doğrunun korelasyon katsayısı (R^2) 0,9973 olarak bulunmuştur. Yüksek oranda elde edilen katsayıya

dayanarak doğrunun eğiminden “ Q^0 ” 256 $\mu\text{mol/g}$, y eksenini kesim noktasından enerji sabiti olan “b” 0,077 L/ μmol olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde RB için doğrunun korelasyon katsayısı 0,9946 buna bağlı olarak doğrunun eğiminden “ Q^0 ” 26 $\mu\text{mol/g}$, y eksenini kesim noktasından Langmuir sabiti olan “b” 0,0331 L/ μmol bulunmuştur.



Şekil 4.17. MM boyar maddesi verilerinin Langmuir adsorpsiyon modeline göre doğrusallaştırılmış adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.18. RB boyar maddesi verileri için langmuir adsorpsiyon modeline göre doğrusallaştırılmış adsorpsiyon izotermi

MM ve RB için Langmuir modeli kullanarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi çalışmanın deneysel sonuçlarını desteklediği görülmüştür. Yapılan bu çalışmada leonarditin birim başına giderimi metilen mavisi boyarmaddesi için

95,238mgg⁻¹, rhodamine b boyarmaddesi için 13,986mgg⁻¹, olarak bulunmuştu. Leonarditin bu değerleri literatürdeki diğer çalışmalarla Tablo 4.1.'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.1. Farklı adsorbentlerle yapılan literatürdeki adsorpsiyon çalışmaları.

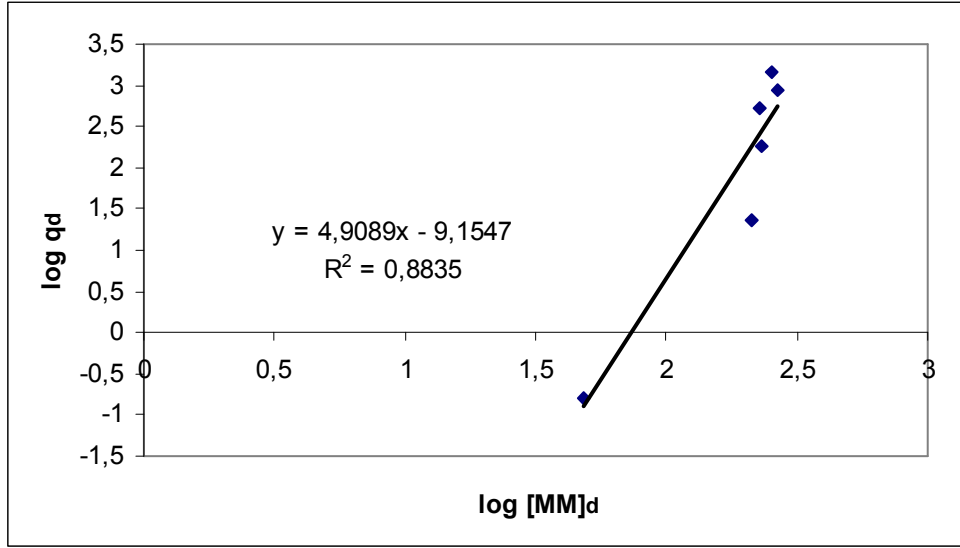
Adsorbent	Q ₀	Boyarmadde	Referans
sagu	16,2mgg ⁻¹	Rhodamine B	Kadirvelu et al., 2005
Muz kabuğu	8,5 mgg ⁻¹	Rhodamine B	(Kanchana, 1991)
Portakal kabuğu	3,23 mgg ⁻¹	Rhodamine B	(Namasivayam et al., 1999)
Hindistan cevizi lifi	2,56 mgg ⁻¹	Rhodamine B	Namasivayam et al., 2001)
İpek, pamuk kabuğu	2,10 mgg ⁻¹	Rhodamine B	(Radhika et al., 2001)
Şeker kamışı tozu	4,26 mgg ⁻¹	Rhodamine B	(Khattari and Singh, 1999)
diatomite	19,42 mgg ⁻¹	Metilen mavisi	(Khraisheh et al., 2005)
Kil minerali	85 mgg ⁻¹	Metilen mavisi	(Hajjaji et al., 2006)
Modified diatomite	64,52 mgg ⁻¹	Metilen mavisi	(Al-Ghouti et al., 2005)
Pirinç Kabuğu (kavuz)	312mgg ⁻¹	Metilen mavisi	(McKay et al., 2002)
Pamuk Atığı	278mgg ⁻¹	Metilen mavisi	(McKay et al., 2002)

Bununla beraber, deneysel verilerin uygunluğu Freundlich modeli için de aşağıda test edilmiştir.

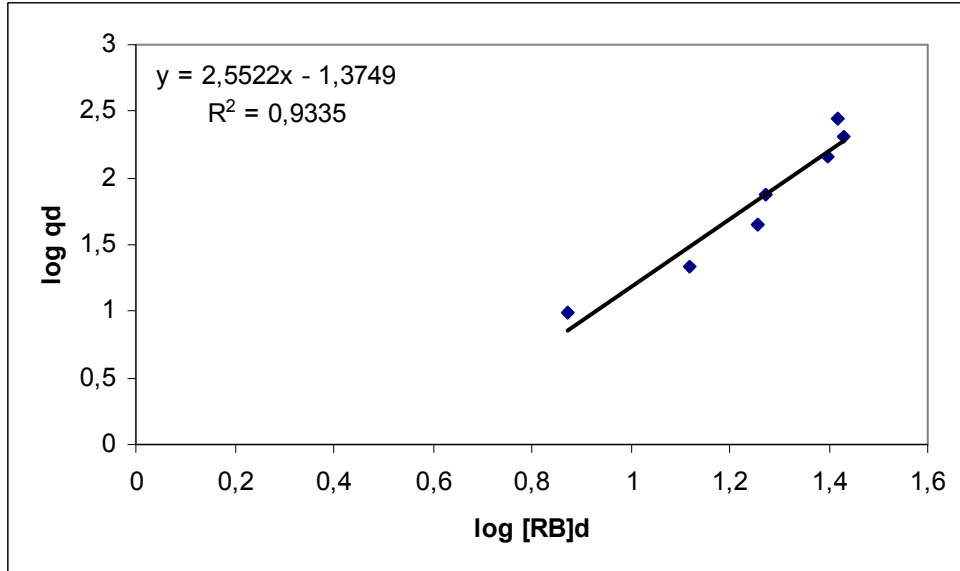
Freundlich modeli

Adsorpsiyon denge izoterminde elde edilen (q_d) ve [C]_d değerlerinin doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon modeline uygunluğu Eşitlik 2.4.

kullanılarak denenmiştir. Bu eşitliğe göre $\log (q_d)$ ile $\log [MM]_d$ veya $\log [RB]_d$ ilişkisi Şekil 4.19 ve Şekil 4.20.'de sunulmuştur.



Şekil 4.19. MM boyarmaddesi verilerinin Freundlich adsorpsiyon modeline göre doğrusallaştırılmış adsorpsiyon izotermi

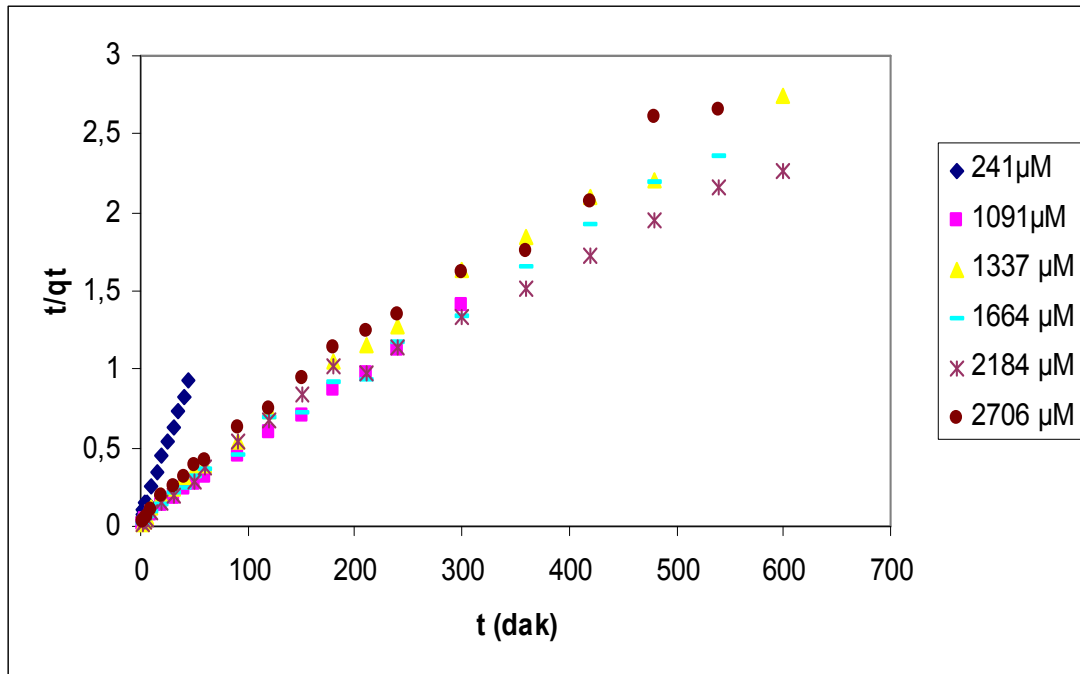


Şekil 4.20. RB boyarmaddesi verilerinin Freundlich adsorpsiyon modeline göre doğrusallaştırılmış adsorpsiyon izotermi

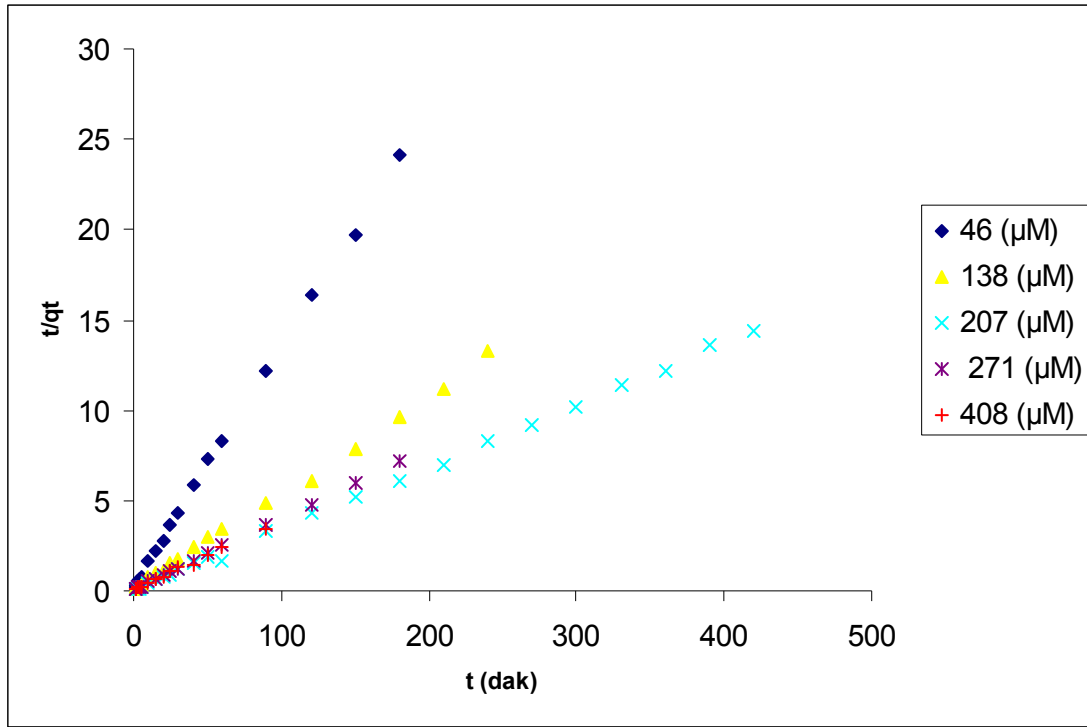
Yukarıda sunulan sonuçlar doğrultusunda elde edilen doğruların R^2 'ler MM için 0,8835, RB içinde 0,9335 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Langmuir modeli oluşturan doğrunun katsayısından nispeten daha düşüktür. Böylelikle, daha yüksek korelasyonu oluşturan Langmuir modeli ile adsorpsiyon izotermine daha iyi açıklandığı sonucuna varılmıştır.

4.4 Adsorpsiyon kinetik özellikleri

MM ve RB'nin leonardit üzerindeki adsorpsiyon kinetik özelliklerini belirlemek amacıyla deneysel veriler Bölüm 2.2.7'de açıklanan birinci dereceden, ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleri ile test edilmiştir. Birinci dereceden kinetik model için $\text{Log}(q_d - q_t)$ değerleri zamana karşı çizilmiştir. R^2 değerleri MM boyarmaddesi için 0,6647 – 0,9778, RB boyarmaddesi için 0,6319 – 0,7005 arasında değişen nispeten düşük doğrusallık değerleri göstermiştir. Aynı şekilde, partikül içi difüzyon modeli için oluşturulan q değerlerine karşı $t^{1/2}$ doğrusunun R^2 'leri MM için 0,7719 - 0,8748, RB içinde 0,3386-0,6387 arasında değişmiştir. Öte yandan, ikinci dereceden kinetik modeli tanımlayan Eşitlik 2.6 doğrultusunda boyarmadde verileri ayrı olarak t/q_t 'e karşı t olarak çizilmiş ve sonuçlar Şekil 4.21. ve 4.22'de yansıtılmıştır. MM ve RB için R^2 lerin sırasıyla 0.9743 – 0.9997 ve 0,9945- 0,999 arasında değişen değerler olduğu belirlenmiş ve kinetik özelliklerin ikinci derece modele uygun olduğu saptanmıştır. Ayrıca, deneylerde uygulanan değişik parametreler için hız sabitleri, (k_2) ve q_d değerleri hesaplanarak, hesaplanan q_d ' ler, deneysel q_d ' ler ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2).



Şekil 4.21. MM için ikinci derece kinetik modelin test edilmesi.



Şekil 4.22. RB için ikinci derece kinetik modelin test edilmesi.

Çizelge 4.2. MM için farklı deneysel koşullarda ikinci derece model kullanarak hesaplanan k_2 ve q_d değerleri.

C(μmol/l)	pH	SıcaklıkC ⁰	$k_{2(MM)}$ g/(μmoldak)	q_d (μmol/g)	q_d deneysel (μmol/g)	R ²
241	7	25	0,0059	52,083	48	0,9997
1091	7	25	0,00068	217,391	217,8691	0,9989
1337	7	25	0,00015	222,222	216,958	0,9897
1664	7	25	0,00029	227,272	224	0,9966
2184	7	25	0,00011	263,157	264,46	0,9848
2706	7	25	0,000079	238,095	249	0,9743
1310,354	4	25	0,00047	163,934	165,8578	0,9948
1280,109	7	25	0,00044	222,222	208,213402	0,9899
1301,914	9	25	0,000206	270,270	255,4367137	0,9928

1415,862	7	5	0,00108	133,333	129,0005	0,9981
1310,354	7	25	0,00044	166,666	165,8578	0,9957
1289,253	7	50	0,000319	196,078	197,088	0,9957

Çizelge 4.3. RB için farklı deneysel koşullarda ikinci derece model kullanarak hesaplanan k_2 ve q_d değerleri.

C($\mu\text{mol/l}$)	pH	Sıcaklık C^0	$K_{2(\text{rb})}$ (g/ μmoldak)	q_d ($\mu\text{mol/g}$)	q_d deneysel ($\mu\text{mol/g}$)	R^2
46,899	7	25	0,0758	7,5	7,4	0,999
87,307	7	25	0,02068	13,4	13,4	0,9974
138,696	7	25	0,02467	18,8	18,1	0,9983
207,508	7	25	0,02280	29,2	28,6	0,999
271,361	7	25	0,02450	25,5	24,9	0,999
336,1853	7	25	0,04093	28,5	27,0	0,9943
408,4164	7	25	0,02205	26,5	26,2	0,9945
151,173	4	25	0,0268	28,6	28,1	0,9998
143,517	7	25	0,0096	16,5	16,5	0,9979
151,5513	9	25	0,002	17,2	17,2	0,9931
141,343	7	5	0,007	24,3	23,9	0,9991
138,6964	7	25	0,0103	25,5	25,4	0,9998
140,1142	7	50	0,0115	26,7	26,4	0,9999

Yukarıda verilen Çizelgeleri incelediğimizde, ikinci derece kinetik modeline göre hesaplanan q_d değerleri deneylerde bulunan q_d deneyleri ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. MM ve RB konsantrasyonlarının arttırılması ile q_d değerlerinin arttığı buna karşın k_2 değerlerinin azaldığı hesaplanmıştır. Böylelikle, yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasitesinin arttığı buna karşın bu kapasiteye ulaşma hızının yavaşladığı belirlenmiştir. Sıcaklık kontrollü deneylerde MM boyar maddesinde sıcaklık artarken k_2 değerleri azalmış, q_d değerleri artmıştır. RB boyarında ise sıcaklıkla beraber k_2 ve q_d değerlerinde artma gözlemlenmiştir. Bu iki boyarmadde arasındaki reaksiyon kinetiğindeki davranış farkı daha önceden de belirtildiği gibi MM ve RB'nin farklı termodinamik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sulardaki pH çalışmalarında MM boyarmaddesinde pH arttıkça ikinci derece hız sabiti (k_2) azalmış, q_d değerleri artmış, RB boyarında ise k_2 değerleriyle beraber q_d değerleri azalmıştır.

5. GENEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Elbistan yöresinden temin edilen leonardit numunesinin boyar madde giderimine olan etkisinin araştırıldığı bu tez çalışması aşağıda özetlenmiştir.

1. MM ve RB giderim oranları başlangıç konsantrasyonları fazlalaştıkça azalmıştır. q_d değerleri konsantrasyonun fazlalaşması ile artarak belirli bir derişimde maksimum değere ulaşmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 2184 μM (816mg/L) için maksimum q değeri 264 $\mu\text{mol/g}$ (98mg/g) ve giderim ise %37,5 olmuştur.

2. Çözeltinin pH değeri yükseldikçe sudan MM giderimleri ve birim leonardit üzerine adsorplanan miktarları fazlalaşmaktadır. pH 2'de MM giderimi %67 iken pH 9'da %97 olmuştur. Paralel olarak q_d değerleri 164 $\mu\text{mol/g}$ 'dan 255 $\mu\text{mol/g}$ 'a yükselmiştir. Rhodamine b'de ise pH yükseldikçe sudan RB giderimleri ve birim leonardit üzerine adsorplanan miktarları azalmaktadır. Giderim oranı pH=2 için % 89 olarak bulunurken bu değer pH=9'da % 57'e düşmüştür. Bunu destekleyecek şekilde q_d değerleri asidik ortamdan bazik ortama geçerken 28 $\mu\text{mol/g}$ 'dan 17 $\mu\text{mol/g}$ 'a azalmıştır.

3. MM ve RB adsorpsiyonları ikinci derece kinetik model ile ifade edilmiştir. Bu model kullanılarak hesaplanan q_d 'ler, deneysel q_q 'lerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Başlangıç konsantrasyonlarının arttırılmasıyla her iki boyarmadde q_d değerleri artmış, k_2 değerleri azalmıştır. Suların pH değerleri arttıkça k_2 değerleri azalmakta, sıcaklık artışıyla MM'de hız sabitleri azalmakta ise de RB'de artmaktadır.

4. MM'de ve RB'de adsorpsiyon izotermi olarak Langmuir denge modeli kullanarak tanımlanmış ve bu model kullanarak MM'de " Q^0 " 256 $\mu\text{mol/g}$, enerji sabiti olan " b " 0,077 L/ μmol , RB için " Q^0 " 26 $\mu\text{mol/g}$, enerji sabiti olan " b " 0,0331 L/ μmol bulunmuştur.

6. ÖNERİLER

Leonarditin bazik boyar madde etkisi ham leonardit ile incelenmiştir. Giderimin diğer boyar madde sınıfları üzerindeki etkisi incelenebilir. Sistemin giderim verimliliği, kullanılan leonarditin yüzey alanını arttırıcı fiziksel veya kimyasal aktivasyon işlemlerine tabi tutularak incelenebilir. Ayrıca değişik işletme koşulları için kolon çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Al- Ghouti M., Khraisheh, M.N.M. Ahmad, S.Allen, 2005, Thermodynamic Behavior And The Efect of Temperature On The Removal Of Dyes From Aqueous Solution Using Modified Diatomite: A Kinetic Study, Journal Of Colloid and Interface Science, 287, 5-6
- Al-Ghouti M. ,Khraishes M.A.M. ,Ahmad M.N.M. ,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.
- Al-Ghouti M.A., Khraishes M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N, 2003, The removal of dyes from textile wastewater: a study of the phsyical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, Journal of Environmental Management 69, 229-238
- Atun G., Hisarlı G., 2003, Adsorption of Carminic Acid, a Dye onto Glass Powder, Chemical Engineering Journal, 95, 241-249
- Buckley C.A., 1992, Mebrane Tecnology For The Treatment Of Dyehouse Effluents. Water Sci. and techn., 25, 10.
- Banat I.M., Nigam P., Singh D., Marchant R., 1996, Microbial decolourization of textile dyes containing effluents: a review, Bio. Res. Technol, 58, 217-227.
- Başer İ., İnanıcı Y., 1990, Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniv. Yayın No:482
- Cavani L., Ciavatta C., Gessa C., 2003, Identification of Oganic Matter from Peat, Leonardite and Lignite Fertilisers Using Humification Parameters and Elektrofocussing, Bioresource Technology, 86, 45-52
- Cheung C. W., Chan C. K., Porter J. F., Mckay G., 2000, Film-Pore Diffusion Control fort he Batch Sorption of Cadmium Lons from Effluent onto Bone Char, Journal of Colloid and Interface Science, 234, 328-336
- Cheung C. W., Chan C. K., Porter J. F., Mckay G.,2001, CoMMined Diffusion Model for the Sorption o Cadmium, Copper, and Zinc Lons onto Bone Char, Enviroment Scince and Technology, 35, 1511-1522

- Chiou M.S. and Li H.Y. , 2003, Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical crosslinked chitosan beads, *Chemosphere* 50, 1095-1105
- Daneshvar N., Ashassi-Sorkhabi H., Tizpar A., 2003, Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Separation and Purification Technology*, 31, 153-162.
- Das S. , Bhowal j., Das A. R., Guha A. K., 2006, Adsorption Behavior of Rhodamine B on *Rhizopus Oryzae* Biomass, *Langmuir* Volume, 22, 7265-7272
- Doğan M. and Alkan M. , 2003, Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, *Journal of Colloid and Interface Science* 267, 32-41
- Doğan M., Alkan M., Türkyılmaz A., Özdemir Y, 2004, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *Journal of Hazardous Materials B* 109, 141-148
- Doğan M., Özdemir Y., Alkan M., 2006, Adsorption Kinetics and Mechanism of Cationic Methyl Violet and Methylene Blue Dyes onto Sepiolite, *Dyes And Pigments*, 75, 701-713
- Faria P. C. C., Orfao J. J. M., Pereira M. F. R., 2004, Adsorption of Anionic and Cationic Dyes on activated Carbons With Different Surface Chemistries, *Water Research*, 38, 2043-2052
- Forgacs E., Cserhati T., Oros G., 2004, Removal of Synthetic Dyes From Wastewaters: a Review, *Environment International*, 30, 953-971
- Garg V.K., Kumar, R., Gupta, R., 2004, Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*, *Dyes and Pigments*, 62, 1–10.
- Gayathri, K., M. Phil., Dissertation, 1996, Adsorption of dyes on to modified as an adsorbent, Bharathiar University, Coimbatore.
- Gemeay, A.H., Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., ZakiA.B., 2003, Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193, 109-120.

- Gomez-Serrano V., Fernandez- Gozalez M. C., Cuerda- Correa, Macias- Garcias a., Alexandre- Franco M. F., Rojas- Cervantes M.L., 2004, Physico-Chemical Properties of Low- Rank Coals, Thermal and Demineralisation Effects, Powder Technology, 148, 38-42
- Guo Y., Zhao J., Zhang H., Yang S., Qi J., Wang Z., Xu H., 2005, Use of Rice Husk- Basd Porous Carbon for Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solutions, Dyes And Pigments, 66, 123-128
- Hajjaji M., Alami A, El Bouadili A., 2006, Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals, Journal of Hazardous Materials B135, 188-192
- Hajjaji M., Kacim S., Alami A., Bouadili A.E., Mountassir M.E., 2000, Chemical and Mineralogical Characterization Of A Clay Taken From The Moroccan Meseta And A Study Of The Interaction Between Its Fine Fraction And Methylene Blue, Applied Clay Science, 20,1-20
- Hao, O.J., Kim, H., Pen-Chi Chiang, 2000, Decolorization of Wastewater, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 30(4):449-505
- Ho Y. S., Mckay G., 1999, The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat, Water Research Volume, 34, 735-742
- Ho, Y-S, Chiang T-H, Hsueh Y-M, 2003, Removal Of Basic Dye From Aqueous solution Using Tree Fern As A Biosorbent, Process Biochemistry, 1-6
- IARC, 1987. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs, vol. 1–42(Suppl. 7).
- Iqbal M.J. and Ashiq M.N., 2007, Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, Journal of Hazardous Materials B139, 57-66
- Jain R., Mathur M., Sikarwar S., Mittal A., 2006, Removal of the Hazardous Dye Rhodamine B Trough Photocatalytic and adsorption Treatments, Journal of Environmental Management, 1-9
- Kadirvelu K., Karthika C., Vennilamani N., Pattabhi S., 2005, Activared Carbon from Industrial Solid as an Adsorbent fort he Removal of Rhodermine- B from aqueous Solution: Kinetic and Equilibrium Studies, Chemosphere, 60, 1009-1017

- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Patabhi, S., 2003, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 87, 129–132.
- Kanchana, N., M.Phil., Dissertation, 1991, Uptake of dyes from solution using banana pith, Bharathiar University, Coimbatore.
- Kang J., Yan J., Liu J., Qiu H., Yin X. B., Yang X., Wang E., 2005, Dynamic Coating for Resolving Rhodamine B adsorption to Poly(Dimethylsiloxane)/ Glass Hybrid Chip with Laser- Induced Fluorescence Detection, *Talanta*, 66, 1018-1024
- Karaca S., Gürses A., Bayrak R., 2004, Investigation of Applicability of the Various Adsorption Models of Methylene Blue Adsorption onto Lignite/ Water Interface, *Energy Conversion and Management*, 2-14.
- Khatri SD, Singh MK., 1999, Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorpt. Sci. Technol.* 17, 269-282.
- Khraisheh M.A.M., Al-Ghouti M.A., Allen S.J., Ahmad M.N., 2005, effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite, *Water Research* 39, 922-932
- Koçak E., 2004, Katı Su Karışımlarının Reolojik Davranışlarının İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kornbrust, D., Barfknecht, T., 1985. Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/DNA repair assays. *Environmental Mutagenesis*, 7, 101–120.
- Lao C., Zeledon Z, Gamisans X., Sole M., 2005, Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (leonardite), *Separation and Purification Technology* 45, 79-85
- Lao C., Zoledon Z., Gamisans X., Sole M., 2005, Sorption of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions by a Low- Rank Coal (Leonardite), *Separation and Purification Technology*, 45, 79,85

Lao, C., Zeled'on, Z., Gamisans, X., Sol'e, M., 2005, Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (leonardite), *Separation and Purification Technology*, 45, 79–85.

Leonardit, <http://healthyhomemall.com/leonardite.asp>

Lourenço, N.D., Novais, J.M., Pinheiro H.M., 2001, Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in sequential batch reactor, *Journal of Biotechnology*, 89, 163-174.

McGregor, D.B., Brown, A.G., Howgate, S., McBride, D., Riach, C., Caspary, W.J., 1991. Responses of the I5178y mouse lymphoma cell forward mutation assay. 5.27 coded chemicals. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 17, 196–219.

McKay G., Porter JF., Prasad GR., 1999, The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water Air Soil Pollut*, 114, 423-38.

Metilen Mavisi ve Rhodamine B, <http://stainsfile.info>

Mirsalis, J.C., Tyson, C.K., Steinmetz, K.L., Loh, E.K., Hamilton, C.M., Baleke, J.P., Spalding, J.W., 1989. Measurement of unscheduled dna synthesis and s-phase synthesis in rodent hepatocytes following in vivo treatment: testing of 24 compounds. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 14, 155–164.

Namasivayam, C., Muniaswamy, N., Gayathri, K., Rani, M., Ranganathan, K., 1996, Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Biores. Technol.* 57, 37-43.

Namasivayam, C., Radhika, R., Suba, S., 2001, Uptake of dyes by a promising locally available agriculture solid waste:Coir Pith. *Waste Managt.* 21, 381-387.

Önal Y. , Akmil-Başar C. , Eren D. , Sarıcı-Özdemir Ç. , Depci T. , 2006, Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite, *Journal of Hazardous Materials B128*, 150-157

Petrolekas P. D., and Maggenakis G., 2007, Kinetic Studies of the Liquid- Phase Adsorption of a Reactive Dye onto activated Lignite, *American Chemical Society*, 46, 1326- 1332

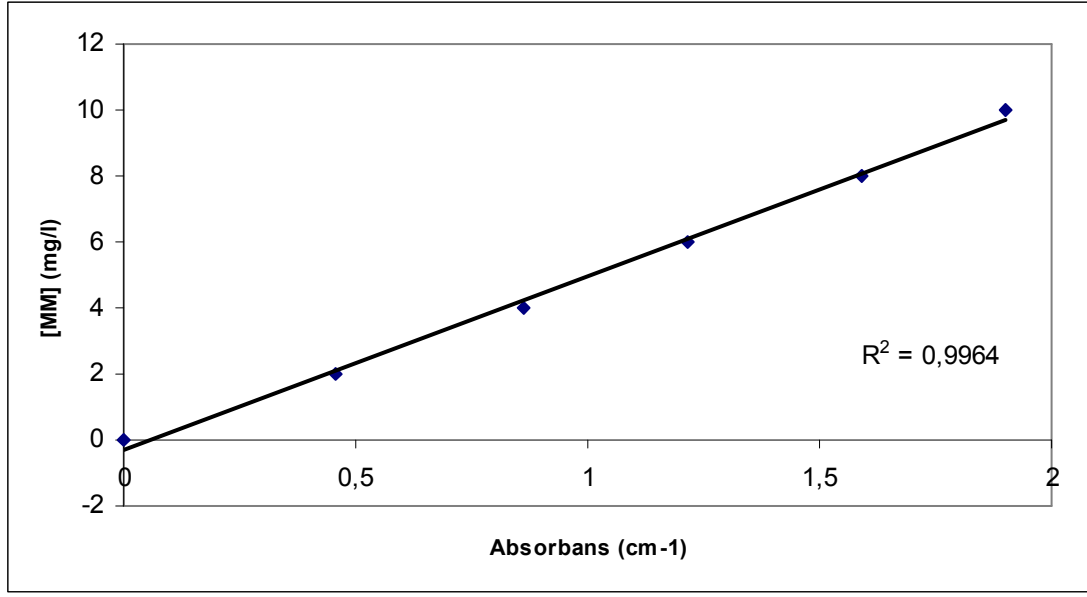
- Radhika, M., Kadirvelu, K., Shanthi, K., Pattbhi, S., 2001, Adsorptive removal of Rhodamine-B from aqueous solution onto activated carbon prepared from low cost material. In: Proceedings of ENVIRO 2001, National Conference on Control of Industrial Pollution and Enviromental Degradation, Coimbatore, India.
- Richardson, S.D., Wilson, C.S., Rusch, K.A., 2004, use of rhodamine water tracer in the marshlandupwelling system. *Ground Water*, 42, 677-688.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Sakkayawong N., Thiravetyan P., Nakbanpote W., 2005, Adsorption Mechanism of Synthetic Reactive Dye Wastewater by Chitsan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 36-42
- Shimada, T., Yamazaki, H., Mimura, M., Inui, Y., Guengerich, F.P., 1994. Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens, toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese, 30 Caucasians. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapy* 270, 414–423.
- Şişmanoğlu T., Pura S., 2000, Adsorption of Aqueous Nitrophenols on Clinoptilolite, *Colloids and Surfaces*, 180, 1-6
- Toksit, <http://www.pesticideinfo.org>
- The EFSA Journal, 2005. Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food on a request from the commission to review the toxicology of a nuMMer of dyes illegally present in food in the EU, vol. 263, pp. 1–71
http://www.efsa.eu.int/science/afc/catindex_en.htmlS.
- Uzun İ., Güzel F., 2004, Kinetics And Thermodynamics of the Adsorption of some Dyestuffs and P- Nitrophenol By Chitosan and MCM-Chitosan from Aqueous Solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 398-412

- Verma, P., Baldrian, P., Nerud F., 2003, Decolorization of structurally different synthetic dyes using cobalt(II)/ascorbic acid/hydrogen peroxide system, *Chemosphere*, 50, 975–979.
- Vinod V.P., Anirudhan T.S., 2003, Adsorption Behavior Of Basic Dyes On The Humic Acid Immobilized Pillared Clay, *Water, air and Soil Pollution*, 150, 193- 217
- Weber W.J., 1972, *Physicochemical processes for water quality control*, John Wiley and Sons, New York, 199-259.
- Zeledon-Toruno Z.C. , Lao-Luque C., de las Heras F.X.C. ,Solé-sardans M.,2007, Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite), *Chemosphere* 67, 505-512
- Zeledon-Toruño Z.C., Lao, C, Solé-Sardans, M., 2005, Nickel and copper removal from aqueous solution by an immature coal (leonardite): effect of pH, contact time and water hardness, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80, 649-656.
- Zollinger H., 1987, *Colour chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. New York: VCH Publishers.

EKLER DİZİNİ

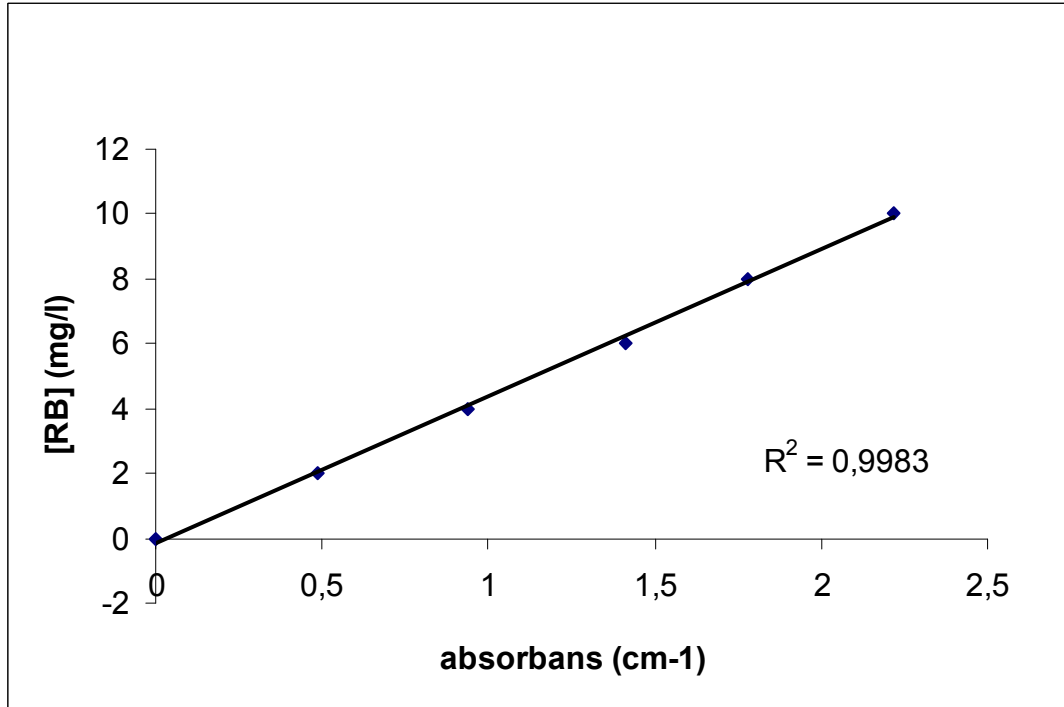
EK 1. Kullanılan boyar maddelerin konsantrasyon tayini için kalibrasyon eğrisi.

Ek 1. MM'nin Derişimi Tayini İçin Kalibrasyon Eğrisi



Şekil E.1. MM konsantrasyonu tayini için kalibrasyon eğrisi (Dalga boyu, 665 nm)

Ek 2. RB'nin Derişimi Tayini İçin Kalibrasyon Eğrisi



Şekil E.2. RB konsantrasyonu tayini için kalibrasyon eğrisi (Dalga boyu, 554 nm)