

**ŞEKER PANCARI KÜSPESİ MODİFİYE  
ÜRÜNLERİYLE SULU ORTAMLARDAN  
BAZİK BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ**

**Nurdan BAHAR**

**Doktora Tezi  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof.Dr. Fikret TÜMEN  
NİSAN-2011**

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

**ŞEKER PANCARI KÜSPESİ MODİFİYE ÜRÜNLERİYLE  
SULU ORTAMLARDAN BAZİK BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Nurdan BAHAR**

**(04118201)**

**Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği  
Programı : Kimyasal Teknolojiler**

**Danışman: Prof.Dr. Fikret TÜMEN**

**NİSAN-2011**

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

**ŞEKER PANCARI KÜSPESİ MODİFİYE ÜRÜNLERİYLE  
SULU ORTAMLARDAN BAZİK BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Nurdan BAHAR**

**(04118201)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Mart 2011**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Nisan 2011**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Fikret TÜMEN (Fırat Üniv.)**  
**Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet EKMEKYAPAR (İnönü Üniv.)**  
**Prof.Dr. Ahmet ÖZER (Fırat Üniv.)**  
**Doç.Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN (Fırat Üniv.)**  
**Doç.Dr. Mehmet ERDEM (Fırat Üniv.)**

**NİSAN-2011**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca büyük yardımını gördüğüm, bana her konuda yol gösteren ve deneysel çalışmalarımda gerekli cihaz ve kimyasalların temini hususunda her türlü desteği sağlayan tez yöneticisi, sayın hocam Prof.Dr. Fikret TÜMEN'e teşekkür ederim. Ayrıca Kimya Mühendisliği Bölümü'nün imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın hocam Prof.Dr. Gülbeyi DURSUN'a ve Kimya Mühendisliği Bölümü eski başkanları sayın hocam Prof.Dr. Nurhan ARSLAN ve sayın hocam Prof.Dr. Ahmet ÖZER'e şükranlarımı sunarım.

Çalışmam sırasında bilimsel ve psikolojik desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bana yerine göre arkadaşlık, ağabeylik ve hatta babalık yapan çok kıymetli hocam sayın Doç.Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN'a teşekkürü büyük bir borç bilirim.

Deneysel çalışmam sırasında çeşitli vesilelerle yardımını gördüğüm Kimya Yüksek Mühendisi, Uzman Faruk GÜR'e, Laborant Atilla ASLAN ve Laborant Turgan BAKIR'a teşekkür ederim.

Manevi destekleri için Kazım DOĞAN'a ve Kimya Mühendisliği Bölüm hizmetlileri İmam KARAKAYA, Veysel BALBAL ve Osman DENİZ'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmanın yürütülmesinde maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonuna teşekkür ederim.

Beni, maddi ve manevi destekleriyle sürekli sarıp sarmalayan aileme, annem Makbule BAHAR'a, ablalarım Fatma BEHAR ERİŞTİ, Sevim BEHAR EMUCE ve Nilgün BAHAR DİĞER'e, ağabeylerim Recep BAHAR, Hasan BEHAR, Alaattin BEHAR ve Nazım BEHAR'a, ailemizi diğer üyeleri olan gelin, damat ve yeğenlerime sonsuz teşekkürler ediyorum. Ayrıca doktora çalışması sırasında Hakk'ın rahmetine yürüyen ağabeyim Merhum Ali BAHAR'ı da saygı ve rahmetle anıyorum.

Bu tez çalışmasını, ebedi alemde istirahatgahında olan, her geçen gün özlemi ve boşluğu içimde büyüyen sevgili babam Merhum Mehmet BAHAR'a ithaf ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR .....	I
İÇİNDEKİLER .....	II
ÖZET .....	VI
SUMMARY .....	VIII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	X
TABLolarIN LİSTESİ .....	XIII
EKLER .....	XVI
KISALTMALAR .....	XVIII
SEMBOLLERİN LİSTESİ .....	XIX
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. BOYARMADELER HAKKINDA BİLGİ .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Renk ve Renk Oluşum Teorileri .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri .....</b>	<b>8</b>
<b>2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....</b>	<b>8</b>
<b>2.3.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması .....</b>	<b>9</b>
<b>2.3.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması .....</b>	<b>9</b>
<b>2.3.2.1. Bazik ( katyonik) boyar maddeler .....</b>	<b>11</b>
<b>2.3.2.2. Asidik (anyonik) boyar maddeler .....</b>	<b>11</b>
<b>2.3.2.3. Direkt boyar maddeler .....</b>	<b>11</b>
<b>2.3.2.4. Reaktif boyar maddeler .....</b>	<b>12</b>
<b>2.3.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4. Boyar maddelerin Sulu Çözeltileri .....</b>	<b>14</b>
<b>3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1. Su İçerisindeki Rengin Kaynakları .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2. Tekstil Endüstrisinde Su Tüketimi .....</b>	<b>15</b>
<b>3.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri .....</b>	<b>16</b>
<b>3.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortam Üzerine Etkileri .....</b>	<b>20</b>
<b>4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINI ARITIM YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>22</b>

	<b><u>Sayfa No</u></b>
4.1.	Biyolojik Yöntemler ..... 22
4.1.1.	Aerobik yöntem ..... 25
4.1.2.	Anaerobik yöntem ..... 28
4.2.	Kimyasal Yöntemler ..... 29
4.2.1.	Oksidasyon yöntemleri ..... 29
4.2.1.1.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe(II) tuzları (Fenton ayıracağı) ..... 29
4.2.1.2.	Ozonla oksidasyon ..... 31
4.2.1.3.	Fotokimyasal yöntem (İleri oksidasyon yöntemleri) ..... 31
4.2.1.4.	Klorlü bileşikler ..... 33
4.2.1.5.	Elektrokimyasal yöntem ..... 33
4.2.2.	Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi ..... 34
4.2.3.	Cucurbituril ile arıtım ..... 34
4.3.	Fiziksel Yöntemler ..... 35
4.3.1.	Membran filtrasyonu ..... 35
4.3.2.	Adsorpsiyon ..... 36
4.2.3.	İyon değişimi ..... 36
5.	ADSORPSİYON ..... 37
5.1.	Adsorpsiyon Türleri ..... 37
5.1.1.	Fiziksel adsorpsiyon ..... 38
5.1.2.	Kimyasal adsorpsiyon ..... 38
5.2.	Adsorpsiyon Termodinamiği ..... 39
5.3.	Adsorpsiyon İzoterm Tipleri ..... 41
5.4.	Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri ..... 44
5.5.	Adsorpsiyon Kinetiği ..... 46
5.6.	Sürekli Sistemde Adsorpsiyon ..... 49
6.	ŞEKER PANCARI KÜSPESİ HAKKINDA BİLGİ ..... 53
6.1.	Şeker Pancarının Bileşimi ..... 53
6.2.	Şeker Fabrikasyonu ve Şeker Pancarı Küspesinin Eldesi ..... 54
6.3.	Şeker Pancarı Küspesinin Bileşimi ve Yapısı ..... 55
6.4.	Şeker Pancarı Küspesinin Değerlendirilmesi Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar ..... 57

	<b><u>Sayfa No</u></b>
7.	KONUNUN LİTERATÜRDEKİ YERİ ..... 65
8.	MATERYAL VE METOT..... 92
8.1.	Şeker Pancarı Küspesi ..... 92
8.1.1.	Şeker pancarı küspesinin temini ve deneylere hazırlanması ..... 92
8.1.2.	Şeker pancarı küspesinin modifikasyonu ..... 92
8.1.2.1.	Sodyum hidroksit çözeltisiyle etkileştirme (saponifikasyon) işlemi ... 93
8.1.2.2.	Formaldehit ile modifikasyon ..... 94
8.1.2.3.	Epiklorohidrin ile modifikasyon ..... 94
8.1.2.4.	Sitrik asit ile modifikasyon ..... 95
8.1.2.3.	Fosforik asit ile modifikasyon ..... 95
8.2.	Boyar Maddeler ..... 96
8.3.	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler ..... 96
8.3.1.	Şeker pancarı küspesinin modifikasyonunda kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler ..... 96
8.3.2.	ŞPK ve modifiye ürünlerin karakterizasyonunda kullanılan çözeltiler 99
8.3.3.	Stok boyar madde çözeltilerinin hazırlanması ..... 102
8.3.4.	Desorpsiyon çözeltilerinin hazırlanması ..... 103
8.4.	Şeker Pancarı Küspesi ve Modifiye Ürünlerine Uygulanan Analizler 103
8.5.	DeneySEL ÇALIŞMA ..... 109
8.5.1.	Boyar maddeler için farklı pH ve dalga boylarında absorpsiyon değeri tayini ..... 110
8.5.2.	Kalibrasyon grafiklerinin hazırlanması ve boyar madde çözeltilerinin analizi ..... 110
8.5.3.	Kesikli sistem deneyleri ..... 111
8.5.4.	Sürekli sistem deneyleri ..... 112
8.5.5.	Desorpsiyon deneyleri ..... 114
8.5.5.1.	Boyar madde adsorplanmış malzemelerin hazırlanması ..... 114
8.5.5.2.	Kesikli sistemde desorpsiyon ..... 114
8.5.5.3.	Sürekli sistemde desorpsiyon ..... 115
9.	SONUÇ VE TARTIŞMA ..... 116
9.1.	Şeker Pancarı Küspesi ve Modifikasyon Ürünlerinin Karakteristikleri 116

	<b><u>Sayfa No</u></b>
9.2.	Şeker Pancarı Küşpesinin Modifikasyon Çalışmaları ..... 123
9.3.	Çözelti Rengine pH'nin Etkisi ..... 127
9.4.	Ön Denemeler ..... 129
9.5.	Başlangıç Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi ..... 135
9.6.	Sürenin Etkisi ..... 137
9.7.	İzoterm Çalışması ..... 157
9.8.	Termodinamik Parametreler ..... 171
9.9.	Sürekli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları ve Bohart-Adams Parametreleri ..... 173
9.10.	Desorpsiyon Çalışmaları ..... 180
9.10.1.	Kesikli sistemde desorpsiyon ..... 181
9.10.2.	Sürekli sistemde desorpsiyon ..... 182
10.	SONUÇLAR ..... 185
	KAYNAKLAR ..... 194
	EKLER ..... 212
	ÖZGEÇMİŞ ..... 235

## ÖZET

Tekstil endüstrisi atıksuları, suların kirlenmesine yolaçan önemli kirlilik kaynaklarından biridir. Boyar madde içerikli atıksular, estetik görünümün bozulmasına neden oldukları gibi bazı boyar maddelerin su ekosistemindeki degradasyon ara ürünleri toksik, mutajenik ve/veya kanserojeniktir. Bu nedenle boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması önem arz etmektedir. Tekstil atıksularının arıtımında adsorpsiyon yöntemlerinin kullanılabilmesi için tarımsal artıklardan yararlanılarak ucuz ve etkin adsorbentler yapımı üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada, önce, şeker pancarı küspesi (ŞPK) sodyum hidroksit çözeltisi ile etkileştirilerek saponifikasyon ürünü (SŞPK) elde edilmiştir. Takiben, saponifiye şeker pancarı küspesinin formaldehit, epiklorohidrin, sitrik asit ve fosforik asit ile etkileştirilmesiyle değişik modifiye ürünler (sırasıyla SŞPK-F, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA) elde edilmiştir. Daha sonra, modifiye ürünlerin bazı fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal özellikleri belirlenerek karakterizasyonu yapılmıştır. ŞPK modifiye ürünlerinin şişme kapasitesi ve su tutma kapasitesi gibi hidrasyon özelliklerinin, ham şeker pancarı küspesine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, modifiye ürünlerin suda ve asitte çözünmesinin çıkış maddesine göre daha az olduğu ve katyon değiştirme kapasitesinin de önemli derecede arttığı bulunmuştur. Şeker pancarı küspesi modifiye edilmekle sulu çözeltilere karşı daha kararlı ve katyon tutma yönüyle etkin bir adsorbent haline gelmektedir.

Modifiye ürünlerin karakteristikleri ve bunlarla gerçekleştirilen pH, adsorbent dozu ve adsorbent türü belirleme denemelerinin sonuçları dikkate alınarak sistematik çalışma için epiklorohidrin modifiye ürünü (SŞPK-EKH) ve sitrik asit modifiye ürünü (SŞPK-SA) seçilmiştir. Bu modifiye ürünler kullanılarak sulu çözeltilerden Basic Red 46 (BR46) ve Basic Violet 7 (BV7) boyar maddelerinin giderilme özelliklerini belirlemek üzere kesikli sistemde adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve boyar madde giderilmesi üzerine boyar madde başlangıç konsantrasyonu, süre ve sıcaklık parametrelerinin etkileri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonda çok kullanılan kinetik ve izoterm modellerine uygulanmıştır. Ayrıca, sabit yataklı kolonda gerçekleştirilen deneylerle de sürekli sistemdeki bazik boya giderilme karakteristikleri belirlenmiştir. Diğer taraftan, kesikli ve sürekli sistemlerde destile su ve değişik çözeltilerle gerçekleştirilen testlerle boyar madde yüklenmiş adsorbentlerin boyar madde desorpsiyon yetenekleri saptanmıştır.

Kesikli çalışmada, SŞPK-EKH ve SŞPK-SA modifiye ürünleriyle nötral ortamda boyar madde giderilmesinin 2 g/L adsorbent dozu ile 25°C'de, 360 dakikada dengeye ulaştığı bulunmuştur. Kinetik verilerin çeşitli modellere uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar, kesikli adsorpsiyon prosesi için en uygun modelin yalancı ikinci derece kinetik model olduğunu

göstermiştir. Bu modelden elde edilen hız sabitleri kullanılarak Arrhenius eşitliğinden hesaplanan aktivasyon enerjilerinin 10.82-17.27 kJ/mol arasında değiştiği bulunmuştur. Deneysel denge verileri çeşitli izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiş ve modifiye ürünlerle bazik boyar madde adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin en iyi uyumu sağladığı bulunmuştur. 25-55°C arasındaki sıcaklıklar için SŞPK-EKH ve SŞPK-SA'nın Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin 0.447-0.511 mmol/g arasında olduğu belirlenmiştir. Langmuir enerji sabiti kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmış ve adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu bulunmuştur. SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 giderilmesi için  $\Delta H^\circ$  değerleri sırasıyla 18.11 ve 20.57 kJ/mol, BV7 için ilgili değerler sırasıyla 17.15 ve 22.86 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Serbest enerji değişimlerinin ( $\Delta G^\circ$ ) negatif olması boya giderme prosesinin kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Entropi değişimleri ( $\Delta S^\circ$ ) yaklaşık 0.15 kJ/mol.K olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi, adsorpsiyon entalpisi ve Dubinin-Radushkevich enerji sabiti dikkate alınarak yapılan değerlendirmelerde adsorpsiyon prosesindeki baskın mekanizmaların fiziksel adsorpsiyon ve iyon değişimi olduğu sonucuna varılmıştır.

BR46 ve BV7'nin sürekli sistemdeki adsorpsiyonu SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile dolgulanmış kolonlarda incelenmiştir. SŞPK-SA için belirlenen kırılma noktasına ( $C/C_0 = 0.1$ ) ulaşıncaya kadar artılabilen boyar madde çözelti hacmi SŞPK-EKH için belirlenen değerlerden daha büyük olarak bulunmuştur. Diğer taraftan, doyma noktasına ( $C/C_0 = 0.9$ ) ulaşıncaya kadar SŞPK-SA ile artılabilen çözelti hacmi SŞPK-EKH için elde edilen değerlerden daha küçüktür. Sürekli sistemde her iki boyar madde için belirlenen adsorpsiyon yoğunlukları, kesikli sistemde elde edilen değerlerinden daha düşüktür. Sürekli sistemde kolonun performansını belirlemek amacıyla Bohart-Adams eşitliğinden kolon adsorpsiyon yoğunlukları da hesaplanmıştır. SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile gerçekleştirilen BR46 adsorpsiyon işlemi için Bohart-Adams eşitliğinden hesaplanan adsorpsiyon yoğunlukları sırasıyla 88.09 ve 91.63 mmol/(L-yatak hacmi), BV7 için ise sırasıyla 86.59 ve 78.91 mmol/(L-yatak hacmi)'dir.

Destile su ve 0.001 N konsantrasyonundaki  $C_6H_8O_7$ , HCl, NaOH çözeltileri ile kesikli ve sürekli sistemde desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kesikli ve sürekli sistemde HCl çözeltisi ile elde edilen desorpsiyon verimlerinin diğer vasıtalara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, şeker pancarı küspesinin basit kimyasal maddelerle ılımlı şartlarda gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri ile bazik boyar maddeler için etkin sayılabilecek özelliklerde adsorbentler yapılabilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Tarımsal artıklar; Modifikasyon; Boyar madde giderilmesi; Bazik boyar maddeler; Adsorpsiyon; Desorpsiyon; Kolon çalışması.

## SUMMARY

### **BASIC DYES REMOVAL FROM AQUEOUS MEDIA BY MODIFIED PRODUCTS OF SUGAR BEET PULP**

Textile industry wastewaters, leading to water pollution are one of the major sources of pollution. Wastewaters containing dyes cause aesthetic problems, further, degradation intermediates of some dyes, which are formed in the water ecosystem are toxic, mutagenic and/or carcinogenic. Therefore, the removal of dyes from wastewaters is of great importance. To use adsorption methods in the treatment of textile wastewaters, intensive investigations onto the manufacture of cheap and effective adsorbents by using agricultural wastes have been done.

In this study, firstly, saponification product has been obtained by treating the sugar beet pulp (ŞPK) with sodium hydroxide solution. Following, various modified products of SŞPK-F, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA have been prepared by reacting the saponified sugar beet pulp (SŞPK) with formaldehyde, epichlorohydrine, citric acid and phosphoric acid, respectively. After that, modified products have been characterized by determining some physical, physicochemical and chemical properties. Hydration properties such as swelling capacity and water retention capacity of modified products have been found much lower than those of raw sugar beet pulp. Additionally, it has been found that the solubility in water and acid solution of modified products are both lower than those of precursor. But their cation exchange capacities are much higher compared to raw sugar beet pulp. By modifying, sugar beet pulp has become more stable against to aqueous solution and more efficient adsorbent with respect to cation binding.

By taking into account the results of the preliminary studies dealing with the determination of pH, adsorbent dosage and adsorbent type, epichlorohydrine and citric acid modification products (SŞPK-EKH, SŞPK-SA) have been selected for systematic study. In order to determine the effect of removing characteristics of the Basic Red 46 (BR46) and Basic Violet 7 (BV7) dyestuffs, batch adsorption experiments have been carried out by using these modified products and the effects of initial dye concentration, contact time and temperature on dye removal have been investigated. The results obtained have been applied to the kinetic and isotherm equations that are widely used for adsorption models. In addition, basic dye removal characteristics have been identified by conducting the fixed-bed column experiments in the continuous system. On the other hand, dye desorption ability of pregnant adsorbents have been tested by using distilled water and various solutions in batch and continuous systems.

In batch study, it has been found that dye removal attains within 360 min in almost neutral medium by using SŞPK-EKH and SŞPK-SA modified products under the conditions of

adsorbent dosage= 2 g/L and temperature= 25°C. The results of applying the kinetic data to various models have revealed that the most appropriate model for the adsorption process is the pseudo second order kinetic model. Activation energies calculated from Arrhenius equation by using rate constants obtained from this model, have been found to be in the range of 10.82-17.27 kJ/mol. The experimental equilibrium data have been analyzed using various isotherm models and the Langmuir isotherm have been found to provide the best fit for the basic dye adsorption on selected modified products. For the temperatures in the range of 25-55°C, Langmuir adsorption capacities of the modified products of SŞPK-EKH ve SŞPK-SA have been estimated as in the range of 0.447 to 0.511 mmol/g. Thermodynamic parameters have been calculated using Langmuir energy constant and it has been found that the adsorption process is endothermic. For the removal of B46 by the modified products of SŞPK-EKH and SŞPK-SA, the  $\Delta H^\circ$  values have been calculated as 18.11 and 20.57 kJ/mol, respectively, while those are 17.15 and 22.86 kJ/mol for BV7 removal. The negative value of free energy change ( $\Delta G^\circ$ ) indicates the process of dye removal to be spontaneous. Entropy changes ( $\Delta S^\circ$ ) have been found as about 0.15 kJ/mol.K. Based on the values of activation energy, enthalpy change and Dubinin-Radushkevich energy constant, it has been concluded that the predominant mechanisms took place in adsorption process are physical adsorption and ion exchange.

Adsorption of BR46 and BV7 has been investigated in a continuous system by using columns packed with SŞPK-EKH and SŞPK-SA. It has been found that the treated dye solution volumes up to determined breaking point ( $C/C_0= 0.1$ ) for SŞPK-SA are bigger than those of SŞPK-EKH. On the other hand, treated dye solution volumes up to saturation point ( $C/C_0= 0.9$ ) for SŞPK-SA are lesser than those of SŞPK-EKH. Adsorption densities determined for both dyes in continuous system are lower than those of batch system. Adsorption densities for continuous column studies have been calculated to determine the column performance by using Bohart-Adams equation. These values calculated by Bohart-Adams equation for SŞPK-EKH and SŞPK-SA are 88.09 and 91.63 mmol/(L-bed volume) for BR46 and 86.59 and 78.91 mmol/(L-bed volume) for BV7, respectively.

Some desorption tests have been carried out in batch and continuous systems by using distilled water and 0.001 N  $C_6H_8O_7$ , HCl, NaOH solutions. It has been determined that the desorption efficiencies obtained by using HCl solution are higher than other reagents in both systems.

As a result, it can be stated that effective adsorbents could be obtained from sugar beet pulp by some modification treatments by using simple chemical substances under mildly conditions.

**Key Words:** Agricultural waste; Modification; Dye removal; Basic dye; Adsorption; Desorption; Column study.

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>Şekil 4.1.</b> Tekstil atıksularının arıtım yöntemleri .....	23
<b>Şekil 4.2.</b> Endüstriyel atıksuların kimyasal-biyolojik arıtım akım şeması...	26
<b>Şekil 4.3.</b> Endüstriyel atıksuların anaerobik-biyolojik arıtım akım şeması..	27
<b>Şekil 5.1.</b> Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerji eğrileri .	39
<b>Şekil 5.2.</b> Karakteristik adsorpsiyon izoterm şekilleri .....	42
<b>Şekil 5.3.</b> Giles'e göre sıvı fazda adsorpsiyon için izoterm tipleri .....	43
<b>Şekil 5.4.</b> Kırılma noktası ve adsorpsiyon bölgeleri arasındaki ilişki .....	49
<b>Şekil 5.5.</b> Kırılma eğrisi ve adsorbent verimliliği arasındaki ilişki .....	50
<b>Şekil 6.1.</b> Şeker pancarı küspesinin endüstriyel kullanım alanları .....	57
<b>Şekil 6.2.</b> Şeker pancarı küspesinde bulunan pektin, selüloz ve lignin maddelerine ait yapı gösterimleri .....	58
<b>Şekil 8.1.</b> Şeker pancarı küspesi ve şeker pancarı küspesi modifikasyon ürünlerinin hazırlanmasına ait akım şeması .....	97
<b>Şekil 8.2.</b> C.I. Basic Red 46 (BR46) boyar maddesinin kimyasal yapısı ...	98
<b>Şekil 8.3.</b> C.I. Basic Violet 7 (BV7) boyar maddesinin kimyasal yapısı ...	98
<b>Şekil 8.4.</b> Sürekli deneylerin gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi	113
<b>Şekil 9.1.</b> Şeker pancarı küspesi ve modifiye ürünlerinin katyon değiştirme, bakır tutma ve metilen mavisi tutma kapasiteleri ....	118
<b>Şekil 9.2.</b> Şeker pancarı küspesi ve modifiye ürünlerin FTIR spektrumları	120
<b>Şekil 9.3.</b> Şeker pancarı küspesinin NaOH ve formaldehit ile modifikasyonu sırasında meydana gelmesi muhtemel reaksiyonlar .....	125
<b>Şekil 9.4.</b> Şeker pancarı küspesinin epiklorohidrin, sitrik asit ve fosforik asit ile modifikasyonu sırasında meydana gelmesi muhtemel reaksiyonlar .....	126
<b>Şekil 9.5.</b> Farklı pH'daki BR46 ve BV7 çözeltilerinin maksimum pik verdikleri dalga boyları .....	128

<b>Şekil 9.6.</b>	BR46 ve BV7 çözeltilerinin maksimum pik verdiği dalga boyundaki pH ile absorbansın değişimi .....	129
<b>Şekil 9.7.</b>	ŞPK ve ŞPKmodifiye ürünleri ile BR46 giderilmesi üzerine $pH_b$ ve dozun etkisi .....	130
<b>Şekil 9.8.</b>	Destile su ile yapılan çalkalama testlerinde başlangıç ve son pH'lar arasındaki ilişki .....	133
<b>Şekil 9.9.</b>	ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile BV7 giderilmesi üzerine $pH_b$ ve dozun etkisi .....	134
<b>Şekil 9.10.</b>	SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 giderilmesine sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi .....	136
<b>Şekil 9.11.</b>	BR46'nın SŞPK-EKH ile giderilmesine sürenin etkisi .....	139
<b>Şekil 9.12.</b>	BR46'nın SŞPK-EKH ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları .....	141
<b>Şekil 9.13.</b>	BR46'nın SŞPK-SA ile giderilmesine sürenin etkisi .....	144
<b>Şekil 9.14.</b>	BR46'nın SŞPK-SA ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları .....	146
<b>Şekil 9.15.</b>	BV7'nin SŞPK-EKH ile giderilmesine sürenin etkisi .....	148
<b>Şekil 9.16.</b>	BV7'nin SŞPK-EKH ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları .....	149
<b>Şekil 9.17.</b>	BV7'nin SŞPK-SA ile giderilmesine sürenin etkisi .....	151
<b>Şekil 9.18.</b>	BV7'nin SŞPK-SA ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları .....	152
<b>Şekil 9.19.</b>	SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 adsorpsiyonu için Arrhenius grafikleri .....	156
<b>Şekil 9.20.</b>	SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile B46 ve BV7 adsorpsiyonu için denge konsantrasyonu ile denge adsorpsiyon yoğunluğu arasındaki ilişki .....	157
<b>Şekil 9.21.</b>	SŞPK-EKH ile BR46 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm doğruları .....	160
<b>Şekil 9.22.</b>	SŞPK-SA ile BR46 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm doğruları .....	161

	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>Şekil 9.23.</b> SŞPK-EKH ile BV7 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm doğruları .....	165
<b>Şekil 9.24.</b> SŞPK-SA ile BV7 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm doğruları .....	166
<b>Şekil 9.25.</b> SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 boyar maddelerinin giderilmesi için $1/T-\ln b$ grafiği .....	172
<b>Şekil 9.26.</b> BR46 çözeltilerinin kolon sisteminde adsorpsiyonu için kırılma eğrileri .....	174
<b>Şekil 9.27.</b> BV7 çözeltilerinin kolon sisteminde adsorpsiyonu için kırılma eğrileri .....	175
<b>Şekil 9.28.</b> Boyar madde adsorpsiyonu için Bohart-Adam eşitliği doğruları	179
<b>Şekil 9.29.</b> BR46 ve BV7 için sürekli sistem % kümülatif desorpsiyon miktarları .....	183

## TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 2.1.</b> Kromofor ve oksokrom gruplar .....	7
<b>Tablo 2.2.</b> Çözünürlüklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılmaları.....	9
<b>Tablo 2.3.</b> Tekstil boyar maddelerinin uygulama metoduna göre sınıflandırılması .....	10
<b>Tablo 3.1.</b> Pamuklu tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimi ve atıksuyunun karakterizasyonu .....	16
<b>Tablo 3.2.</b> Yünlü tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimi .....	16
<b>Tablo 3.3.</b> Tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasal maddeler ve fonksiyonları .....	18
<b>Tablo 3.4</b> Boyama atıksularının karakteristikleri .....	19
<b>Tablo 4.1</b> Endüstriyel atıksulardan boyar maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerin avantajları ve dezavantajları .....	24
<b>Tablo 4.2.</b> Tekstil atıksularının arıtımında kullanarak yöntemlerinin değerlendirilmesi .....	25
<b>Tablo 4.3.</b> Çeşitli oksitleyici elemanlarının oksidasyon potansiyelleri .....	30
<b>Tablo 5.1.</b> Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon parametreleri .....	39
<b>Tablo 5.2.</b> Bazı izoterm eşitlikleri ve lineerleştirilmiş formları .....	45
<b>Tablo 5.3.</b> Bazı kinetik model eşitlikleri ve lineerleştirilmiş formları .....	48
<b>Tablo 5.4.</b> Sürekli sistem performans eşitlikleri .....	51
<b>Tablo 6.1.</b> Şeker pancarının tipik bileşimi .....	53
<b>Tablo 6.2.</b> Şeker pancarı küspesinin yaklaşık bileşimi .....	56
<b>Tablo 7.1.</b> Tarım kaynaklı olmayan adsorbentler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları .....	71
<b>Tablo 7.2.</b> Tarımsal atık, artık veya yan ürünler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları .....	83
<b>Tablo 8.1</b> Deneysel olarak kullanılan boyar maddelerin bazı özellikleri .....	98
<b>Tablo 9.1.</b> Şeker pancarı küspesinden elde edilen modifiye ürünlerin miktarları .....	116
<b>Tablo 9.2.</b> Şeker pancarı küspesi ve modifiye ürünlerin bazı özellikleri .....	117

	<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 9.3.</b> Selüloz, hemiselüloz ve ligninin temel fonksiyonel grupları ve bu grupların gözlendiği FTIR spektrum dalga sayıları .....	121
<b>Tablo 9.4.</b> Şeker pancarı küspesinin epiklorohidrin ile modifikasyonundan elde edilen % ürün miktarları .....	124
<b>Tablo 9.5.</b> SŞPK-EKH ile BR46 giderilmesi için belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik model sabitleri .....	142
<b>Tablo 9.6.</b> SŞPK-SA ile BR46 giderilmesi için belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik model sabitleri .....	146
<b>Tablo 9.7.</b> SŞPK-EKH ile BV7 giderilmesi için belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik model sabitleri .....	150
<b>Tablo 9.8.</b> SŞPK-SA ile BV7 giderilmesi için belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik model sabitleri .....	153
<b>Tablo 9.9.</b> SŞPK -EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 adsorpsiyonu için Arrhenius grafiklerinden hesaplanan aktivasyon enerjileri .....	157
<b>Tablo 9.10.</b> SPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm sabitleri .....	162
<b>Tablo 9.11.</b> SPK-EKH ve SŞPK-SA ile BV7 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm sabitleri .....	167
<b>Tablo 9.12.</b> Literatürde mevcut bazı tarımsal kaynaklı atık, artık ve modifiye ürünler ile bazik boyar maddelerin giderilmesi çalışmalarından belirlenen maksimum adsorpsiyon yoğunlukları .....	169
<b>Tablo 9.13.</b> Belirli bir denge konsantrasyonda boyar madde çözeltisi elde etmek için Langmuir izoterminden belirlenen gerekli modifiye ürün miktarları .....	170
<b>Tablo 9.14.</b> Boyar madde giderilmesi için hesaplanan termodinamik parametreler .....	172
<b>Tablo 9.15.</b> BR46 ve BV7 için kırılma ve doyma noktasına ulaşılması için kolondan geçen çözelti hacmi ve servis zamanı .....	176

	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>Tablo 9.16.</b> Sürekli sistemde elde edilen kolon adsorpsiyon yoğunlukları .....	178
<b>Tablo 9.17.</b> Boyar madde adsorpsiyonu için Bohart-Adam eşitlik parametreleri .....	180
<b>Tablo 9.18.</b> Kesikli sistem % desorpsiyon miktarları .....	182
<b>Tablo 9.19.</b> Sürekli sistemde kümülatif % desorpsiyon .....	184

## EKLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Ek 1.1.</b> Boyar maddelerin % bileşimi .....	212
<b>Ek 1.2.</b> Bakır için kalibrasyon grafiği .....	213
<b>Ek 1.3.</b> Metilen mavisi için kalibrasyon grafiği .....	213
<b>Ek 1.4.</b> BR46 ve BV7 için kalibrasyon grafikleri .....	214
<b>Ek 1.5.</b> Kalibrasyon grafik değerleri .....	214
<b>Ek 1.6.</b> Boyar madde absorbans değerinin pH ile değişimi .....	215
<b>Ek 1.7.</b> Destile su için pH <sub>b</sub> 'nin pH <sub>s</sub> üzerine etkisi .....	216
<b>Ek 2.1.</b> ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile BR46 adsorpsiyonu üzerine pH <sub>b</sub> ve dozun etkisi .....	217
<b>Ek 2.2.</b> ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile BV7 adsorpsiyonu üzerine pH <sub>b</sub> ve dozun etkisi .....	218
<b>Ek 2.3.</b> BR46'nın SŞPK-EKH ile adsorpsiyonuna sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin etkisi .....	219
<b>Ek 2.4.</b> BR46'nın SŞPK-SA ile adsorpsiyonuna sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin etkisi .....	220
<b>Ek 2.5.</b> BV7'nin SŞPK-EKH ile adsorpsiyonuna sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin etkisi .....	221
<b>Ek 2.6.</b> BV7'nin SŞPK-SA ile adsorpsiyonuna sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin etkisi .....	222
<b>Ek 2.7.</b> BR46 ve BV7'nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için denge konsantrasyonları ve denge adsorpsiyon yoğunlukları arasındaki ilişki .....	223
<b>Ek 2.8.</b> Kolon çalışmasında 5.3, 10.6, 15.9 ve 21.2 cm boyundaki kolanlara yüklenen adsorbent kütlesi .....	223
<b>Ek 2.9.</b> BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 5.3 ve 10.6 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri .....	224

	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>Ek 2.10.</b> BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 15.9 ve 21.2 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri .....	226
<b>Ek 2.11</b> BV7'nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 5.3 ve 10.6 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri .....	228
<b>Ek 2.12.</b> BV7'nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 15.9 ve 21.2 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri .....	230
<b>Ek 2.13.</b> Sürekli sistem desorpsiyonu için kolona yüklenen boyar madde adsorplamış adsorbent kütlesi ve kolona yüklenen boyar madde kütlesi .....	231
<b>Ek 2.14.</b> BR46 ve BV7 için desorpsiyon deney sonuçları .....	232

**KISALTMALAR**

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi

AKM: Askıda katı madde

AOP: Advanced oxidation processes

BDST: Bed depth service time

BOİ: Biyolojik oksijen ihtiyacı

Bm: Boyar madde

BR46: Basic red 46

BV7: Basic violet 7

CAS No: Chemical abstracts service numarası

CI No: Colour index numarası

ÇKM: Çözünmüş katı madde

IR: Infrared (kızıl ötesi)

KOİ: Kimyasal oksijen ihtiyacı

KDK: Katyon değiştirme kapasitesi

PET: Polietilen tereftalat

ŞPK: Şeker pancarı küspesi

SŞPK: Saponifiye şeker pancarı küspesi

SŞPK-EKH: Saponifiye şeker pancarı küspesi epiklorohidrin modifiye ürünü

SŞPK-F: Saponifiye şeker pancarı küspesi formaldehit modifiye ürünü

SŞPK-FA: Saponifiye şeker pancarı küspesi fosforik asit modifiye ürünü

SŞPK-SA: Saponifiye şeker pancarı küspesi sitrik asit modifiye ürünü

TOK: Toplam organik karbon

UV: Ultra viole

YDSZ: Yatak derinliğine bağlı servis zamanı

## SEMBOLLERİN LİSTESİ

A	: Bölüm 5’da Clark sabiti; Bölüm 9’da Frumkin izoterm sabiti
A (%)	: Bölüm 8’de % asitte çözünen madde miktarı
a	: Frumkin izoterm sabiti
$a_T$ (L/g)	: Temkin izoterm sabiti
B (meş/g)	: Bakır tutma kapasitesi
b (L/mol)	: Langmuir sabiti
$b_T$ (J/mol)	: Temkin izoterm sabiti
BYTS (dk)	: Boş yatak temas süresi
C (mol/L)	: Çözelti konsantrasyonu
$C^o$ (mol/L)	: Doygun çözeltinin konsantrasyonu veya çözünürlük
$C_o$ ; $C_1$ ; $C_i$ (mmol/L)	: Çözelti başlangıçtaki konsantrasyonu; Bakır tutma testinde çözeltinin son konsantrasyonu; Kolon deneylerinde her bir örneğin konsantrasyonu
$C_{Ac}$ ; $C_{Sc}$ (mmol/L)	: Adsorbent yüzeyinin konsantrasyonu; Çözeltinin denge konsantrasyonunu
$C_b$ (mmol/L)	: Kırılma noktası konsantrasyonu
$C_D$ ; $C_{Di}$ (mmol/L)	: Desorpsiyon sonrası çözelti konsantrasyonu; Sürekli sistem desorpsiyonu için her bir örneğin konsantrasyonu
$C_d$ (meş/g)	: Kuru üzerinden katyon değiştirme kapasitesi
$C_e^*$ ; $C_e$ ; $C_k$ ; $C_n$ , (mmol/L)	: Boş kab blank deneyi denge konsantrasyonu; Adsorbentin denge konsantrasyonu; Polietilen kabın adsorpladığı boyar madde konsantrasyonu; Sürekli sistemde her bir örneğin konsantrasyonu
Ç (%)	: Suda çözünen madde miktarı
D; $D_{min}$ (cm)	: Bohart-Adams eşitliği için yatak derinliği; Sıfır zaman da çıkış konsantrasyonunun istenilen kırılma noktası konsantrasyonunu aşmaması için gerekli minimum yatak derinliğidir
d (g/L)	: Adsorbent dozu
$E_o$ (kJ/mol)	: Dubinin-Radushkevich izotermi enerji parametresi
$E_a$ (kJ/mol)	: Aktivasyon enerjisi
$E_s$ (g)	: Eşdeğer ağırlık

$f$ (mL)	: Titrasyonda harcanan 0.1 N HCl çözeltisinin hacmi
$h$ (mmol/g.dk)	: Yalancı ikinci merteye kinetik model için adsorpsiyonun başlama hızı
$K; K_1; K_2$	: Denge sabiti; Birinci durumdaki denge sabiti; İkinci durumdaki denge sabiti (5. bölüm)
$K$ (L/mol.dk)	: Bölüm 5 ve 9'da Bohart-Adams adsorpsiyon hız sabiti
$k$	: Bölüm 5'te Frumkin izoterm sabiti
$k_o$ (L <sup>2</sup> /g)	: Bangham kinetik hız sabiti
$k_1$ (l/dk)	: Yalancı birinci merteye hız sabiti
$k_2$ (g/mol.dk)	: Yalancı birinci merteye hız sabiti
$k_{ads}$	: Arrhenius eşitliği adsorpsiyon hız sabiti
$Kc$ (L/mol.dk)	: Clark hız sabiti
$k_E$ (L/mol)	: Elovich izoterm sabiti
$k_F$ (mol/g)	: Freundlich izoterm sabiti
$k_{int}$	: Molekül içi difüzyon hız sabiti
(mol/g.dk <sup>-1/2</sup> )	
$k_{mF}$ (L/g.dk)	: Modifiye Freundlich kinetik model hız sabiti
KOİ (mg-O <sub>2</sub> /L)	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
$K_T$	: Temkin izoterm sabiti
$k_T$ ,	: Bölüm 5'te Thomas modeli hız sabiti
([mg.dk/cm <sup>3</sup> ] <sup>-1</sup> )	
KÜL (%)	: Kül miktarı
$m$ (g)	: Adsorbentin kütlesi
$m_o; m_Ç; m_N;$	: Başlangıçtaki adsorbent kütlesi; Suda çözünme sonrası adsorbent
$m_K; m_S; m_A$	kütlesi; 105 °C'de sabit tartıma getirilmiş adsorbent kütlesi; 900 °C'de
(g)	sabit tartıma getirilmiş adsorbent kütlesi; Su tutma kapasitesi tayininde
	su tutmuş adsorbentin kütlesi; Asitte çözünen madde miktarı tayini için
	asitte çözünme sonrası adsorbent kütlesi
$M_A$ (g/gmol)	: Molekül ağırlığı
$m_{KL}$	: Kuo-Lutso sabiti
$m_S$ (g)	: Normalite belirlemede standart maddenin kütlesi
$N$ (N)	: Çözelti normalitesi
$N; N_2$ (N)	: Bölüm 9'da KOİ analizi için demir amonyum sülfat çözeltisinin
	normalitesi; Kullanılan K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> normalitesi

$n$ (mol/g)	: Adsorplanan madde miktarı
$n$	: Sürekli sistem deneylerinde alınan örnek sayısı
$N_o$ (mol/L)	: Bölüm 5 ve 9'da Bohart-Adams eşitliği birim yatak hacmi başına ortalama değişim kapasitesi
$N_A; N_B$ (N)	: Asitin normalitesi; Bazın normalitesi
NEM (%)	: % Nem miktarı
$n_F$ (g/L)	: Freundlich izotermi adsorpsiyon derecesi
$P; P^o$ , (atm, bar)	: Basınç; doymuş buhar basıncı
$R$ (J/mol.K)	: İdeal gaz sabiti
$r$	: Clark sabiti
$R_L$	: Langmuir izotermi için ayırma faktörü
$S$ (%)	: Su tutma kapasitesi
$\text{Ş}$ (%)	: Şişme kapasitesi
$T; T_1; T_2$ (K veya °C)	: Sıcaklık; Birinci durumun sıcaklığı; İkinci durumun sıcaklığı
$t; t_o$ (st, dk, sn)	: Süre; Elovich kinetik modelinde adsorpsiyonun başlaması için gerekli süre
$t_b; t_d$ (dk)	: % 10'lük kırılma noktası konsantrasyonuna ulaşılması için geçen süre; % 90'luk doyma noktasına ulaşılması için geçen süre
$T_d$	: Tesir değeri
$Q$ (L/dk)	: Hacimsel akış hızı
$q; q_e; q_m; q_{DRm}; q_{Em}$ (mol/g)	: $t$ zamanındaki adsorpsiyon yoğunluğu; Denge anında adsorpsiyon yoğunluğu; Langmuir izotermi maksimum adsorpsiyon yoğunluğu; Dubinin-Radushkevich izotermi adsorpsiyon yoğunluğu; Elovich izotermi adsorpsiyon yoğunluğu
$q_D$ (mmol/g)	: Desorpsiyon deneyleri için boyar madde yüklü adsorbent adsorpsiyon yoğunluğu
$q_{iz}$ , kJ/mol	: İzosterik adsorpsiyon ısı
$q_k$ (mmol/g)	: Kolon adsorpsiyon kapasitesi
$U$ (m/st)	: Lineer akış hızı
$W$ (g)	: Yaş örnek kütlesi
$V$ (L)	: Çözeltisi hacmi

$V_o, V_1; V_2; V_n$ (L)	: KOİ analizi için şahit örneğin demir amonyum sülfat çözeltisi sarfiyatı; Örneğin demir amonyum sülfat sarfiyatı; Alınan $K_2Cr_2O_7$ hacmi; Alınan numune hacmi
$V_A$ (mL)	: Asit hacmi
$V_D; V_F; V_R$ (L)	: Desorpsiyon çözeltisi hacmi; Sürekli sistemde kolondan geçen toplam çözelti hacmi; Sabit yatak hacmi
$V_Ş; V_{Şo}$ (mL)	: Şişme kapasitesi tayininde şişmiş örneğin hacmi; Şişme kapasitesi tayininde başlangıçta alınan örneğin hacmi
YH (L)	: Yatak hacmi
Z; $Z_o$ (m)	: Dolgulu yatak yüksekliği; dinamik kütle transfer alanının yüksekliği
$Z_A$	: Arrhenius eşitliği frekans faktörü
$\alpha$ (1/dk)	: Bangham kinetik model sabiti
$\alpha_E$ (mol/g.dk)	: Elovich kinetik modelinde başlangıç adsorpsiyon hızı
$\beta$ (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> )	: Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti
$\beta_a$ (1/st)	: Dış kütle transferi için kinetik katsayı
$\beta_E$ (g/mol)	: Elovich kinetik modelinde kimyasal adsorpsiyon için yüzeyin örtünmesi ve aktivasyon enerjisi ile ilgili bir sabit
$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	: Adsorpsiyon serbest entalpisi (Gibbs serbest enerji)
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	: Entalpi değişimi
$\Delta H^+$	: Hidrojen iyon konsantrasyonu
$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	: Adsorpsiyon entropisi
$\epsilon$ , (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> )	: Polanyi adsorpsiyon potansiyeli (Polanyi sabiti)
$\mu^\circ, \mu_a, \mu$ , kJ/mol	: Standart fazın kimyasal potansiyeli, Adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli; Gaz fazının kimyasal potansiyeli
$\theta$	: Adsorplanan akışkan tarafından işgal edilen yüzey kesri

## 1. GİRİŞ

Dünyada üretilen boyar maddelerin önemli bir kısmı üretimleri esnasında ve tekstil, kağıt, deri işleme gibi çeşitli endüstri kollarında kullanılmaları sırasında sulara karışarak çevreyi kirletmektedir. Örneğin, tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin yaklaşık % 15'i boyama prosesi sırasında atıksulara karışarak kaybolmaktadır (Özkan vd., 2004). Tekstil ve diğer endüstrilerde kullanılan boyar maddeler ve yardımcı kimyasallar, büyük moleküllü organik bileşiklerden oluştuklarından, bunların atıksularla çevreye atılması, büyük bir çevresel sorun olarak görülmektedir.

Tekstil maddeleri üretiminde çeşitli işlemler sırasında büyük miktarlarda su kullanılır. Tekstil endüstrisinde organik ve inorganik yapıda ve basit kimyasallardan polimerik kimyasallara kadar çok geniş yelpazede kimyasal maddeler kullanıldığından, farklı kirleticileri içeren değişik bileşimde atıksular meydana gelir (Mishra ve Tripathy, 1993; Banat vd., 1996; Juang vd., 2006). Düşük konsantrasyonda bile sulara istenmeyen özellikler veren boyar madde kalıntıları, tekstil endüstrisi atıksularındaki en önemli kirletici grubunu oluşturur. Bazı boyar maddeler kanserojenik ve mutajenik etkiye sahip olduklarından sudaki yaşamı ve dolayısıyla insan yaşamını olumsuz yönde etkiler. Boyar maddelerin çevrede serbest kalması, görüntü kirliliği yanında, ötrofikasyon ve su fazında meydana gelebilecek oksidasyon, hidroliz ve diğer kimyasal reaksiyonların oluşmasına neden olur (Bianco-Preuot vd., 2001). Bu boyar maddelerin çoğu ışık, su ve çeşitli kimyasallar varlığında dahi rengini koruma özelliğine sahiptir (Poots vd., 1978). Bu nedenle, evsel atıksuların arıtıldığı biyolojik arıtım prosesleri, boyar madde içeren atıksuların arıtımında etkisiz kalmaktadır (Moran vd., 1997; Willmott vd., 1998; Won vd., 2006).

Ticari olarak bilinen yaklaşık 100000 boyar madde bulunmaktadır ve 1980'li yıllar itibariyle yılda 700000 ton boyar madde üretilmektedir (Zollinger, 1987). Üretilen bu boyar maddelerin büyük bölümü tekstil endüstrisinde kullanılır. Tekstil boyar maddelerini renk, kullanım yeri, ticari isim, kimyasal yapı, çözünürlük ve uygulama şekli gibi çeşitli faktörlere göre sınıflandırmak mümkündür. En yaygın sınıflandırma kimyasal ve iyonik yapılarına, çözünürlüklerine ve uygulama şekillerine göre yapılmaktadır. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler asidik, bazik, dispers, azo, diazo, antrakinon veya metal kompleksleri yapısında olabilirler. Tekstil boyar maddeleri iyonik yapılarına göre, anyonik, katyonik ve iyonik olmayan şeklinde sınıflandırılırlar (Mishra ve Tripathy, 1993).

Boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler, kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler olmak üzere üç kategoride toplanabilir. Kimyasal yöntemler boyar maddeleri ozon, hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit gibi yükseltgen maddelerle muamele etme, fotokimyasal yolla bozundurma, bazı spesifik polimerlerle reaksiyona sokma ve elektrokimyasal parçalama şeklinde uygulanmaktadır. Biyolojik prosesler ise klasik atıksu arıtımına uygulanan metotların boyar madde içeren sulara uygulanması şeklinde gerçekleştirilir. Çeşitli mantarlar, aerobik ve anaerobik bakteriler, mayalar ve mezofil ve termofil mikroorganizmalar ile boyar madde içeren atıksuların arıtımı için çok çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Prensipleri fizikokimyasal usullere dayanan adsorpsiyon, iyon değişimi, membranla ayırma ve elektrokinetik ayırma prosesleri ile de boyar madde giderilmesine dair çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak bu tekniklerin pahalı olmaları uygulamalarını kısıtlamaktadır.

Atıksulardan boyar maddelerin giderilmesi amacıyla fizikokimyasal esaslı arıtım yöntemleri olan adsorpsiyon ve iyon değişimi proseslerinin kullanılması, gelecekte de uygulama yönünden ümit verici olduklarından, üzerinde çalışma yapılan proseslerin başında gelmektedir. Diğer birçok kirleticinin su ortamından giderilmesinde olduğu gibi, boya maddelerinin giderilmesinde de en etkin adsorpsiyon vasıtası aktif karbondur. Ancak aktif karbonun pahalı olması ve belirli türleri hariç yeniden kullanılabilmesinin kısıtlı oluşu, uygulamasını zorlaştırmaktadır. Son zamanlarda gerek değişik yeni maddelerden adsorbent yapılması ve gerekse bilinenlerin maliyetlerinin düşürülmesi veya aktiveleştirilerek etkinliklerinin artırılması yönünde çalışmalar yapılmaktadır.

Tarımsal atık ve yan ürünlerin atıksu arıtımında kullanılması yakın zamanlarda üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir konudur. Ekserisi selüloz ve lignin içeren bu malzemelerin adsorpsiyonla bağlama özelliğine ilave olarak, içerdikleri asidik-bazik gruplar nedeniyle iyon değiştirme yoluyla da iyonik maddeleri tutmaya uygun oldukları belirtilmektedir. Birçok tarımsal atık ve tarımsal madde kullanan endüstrilerin artıkları veya ekonomik değerleri düşük yan ürünleri, oldukları gibi veya çeşitli yöntemlerle modifiye edilerek boya maddelerinin giderilmesinde kullanılmıştır (Poots vd, 1978; Nawar ve Doma, 1989; Lee vd., 1999; Cox vd., 1999; Morais vd., 1999; Walker ve Weatherley, 1998; Ravi Kumar, 2000; Kadirvelu vd., 2000; Toles vd., 2000; Namasivayam vd., 2001; Karcher vd., 2001; Robinson vd., 2001; Otero vd., 2003; Kadirvelu vd., 2003; Pereira vd., 2003).

Yapılan çalışmalarda şeker kamışı bagası (Abdullah vd., 2005), pirinç kabuğu (Abdel-Aal vd., 2006), pirinç samanı (Gong vd., 2006), fıstık kabuğu (Gong vd., 2005-b),

hindistan cevizi kabuğu (Namasivayam ve Sangeetha, 2006), palmye meyve çekirdeği zarı (Ofomaja, 2007), sedir talaşı (Hamdaoui, 2006), ayçiçeği çekirdeği kabuğu (Osma vd., 2007) işlem görmeksizin atıksulardan boyar maddeleri uzaklaştırmak amacıyla kullanılmıştır.

Literatürde, selüloz ve/veya pektin içeren maddelerden iyon değiştirici reçine elde etmek amacıyla çeşitli kimyasalların kullanıldığı bazı araştırmalar mevcuttur. Soya fasulyesi kabuğu, badem kabuğu, pirinç kabuğu, pekan cevizi kabuğu, mısır sapı, şeker kamışı bagası, siyah ceviz kabuğu ve İngiliz cevizi kabuğunun NaOH ile işleme sokulmasını müteakip sitrik asitle esterleştirilmesi Marshall vd., (2000) tarafından araştırılmıştır. Soya fasulyesi kabuğu (Marshall vd., 1999; Lehrfeld, 1997), soya fasulyesi ve mısır proteinlerinin modifiye ürünleri (Sessa ve Wing, 1998), yer fıstığı kabuğu (Wafwoyo vd., 1999), şeker pancarı küspesi (Dronnet vd., 1997; Lehrfeld, 1997), nişasta (Simkovic vd., 1996; Chan ve Fu., 1997; Xu vd., 2005; Delval vd., 2005), şeker kamışı bagası, mısır koçanı, yer fıstığı kabuğu, ceviz kabuğu, pamuk çekirdeği kabuğu (Clarke Garegg ve Robert, 1996), mısır kepeği, yulaf kabuğu, kağıt (Lehrfeld, 1997), hindistan cevizi kabuğu (Baes vd., 1997) çeşitli kimyasal maddelerle modifiye edilerek atıksu arıtımında kullanılmıştır.

Şeker pancarı, ülkemizi de içine alan ılıman iklimte sahip kuşakta yetiştirilmektedir. Şeker fabrikasyonunda şeker içerikli pancar kıyımlarından şekerin ekstraksiyonundan sonra bir yan ürün olarak elde edilen şeker pancarı küspesi, esas itibarıyla suda çözünürlüğü çok sınırlı olan selüloz, hemiselüloz ve pektin gibi karbonhidratlardan meydana gelmiştir. Kağıt, termoplastik, karton-sunta üretiminde kullanılan şeker pancar küspesinin en yaygın kullanılma alanı, hayvan yemi olarak değerlendirilmesidir. Ucuz ve bol bulunan bir malzeme olan şeker pancarı küspesinin değerlendirilmesi konusunda literatürde yapılmış bazı çalışmalar mevcuttur. Şeker pancarı küspesinden diyet lifi (Bertin vd., 1988; Michel vd., 1988) pektin (Ralet vd., 1991), arabinan (Broughton vd., 1995), ferulik asit (Oostervelt vd., 2000; Jankovska vd., 2001) ve deterjan (Petit vd., 1993) üretimi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, şeker pancarı küspesi kullanılarak atıksulardan özellikle ağır metallerin giderilmesi üzerine yapılmış bazı çalışmalar da mevcuttur (Sharma ve Forster, 1994; Özer, 1995; Dronnet vd., 1997; Özer vd., 1998; Gerente vd., 2000; Pehlivan vd., 2006; Pehlivan vd., 2008).

Yapılan bir çalışmada, sitrik asit ile esterleştirilmiş şeker pancarı küspesinin bakır tutma kapasitesinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir (Altundoğan vd., 2007-b). Şeker pancarı küspesinden elde edilen çeşitli modifiye ürünler ile şeker fabrikasyonunda oluşan

sulu şerbetteki katyonların ve rengin kısmen giderilebildiği tespit edilmiştir (Arslanoğlu, 2008). Bu ve benzeri çalışmalar ışığında, şeker pancarı küspesi ve onun modifikasyonu sonucu elde edilecek olan katyon değiştirme kapasitesi artırılarak etkinleştirilmiş adsorbentler ile sulu ortamda katyonik gruplara ayrılan bazı boyar maddelerin tutularak giderilmesinin mümkün olduğu düşünülerek bu tez çalışması gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında, şeker fabrikasyonunda bir yan ürün olarak açığa çıkan şeker pancarı küspesi, şeker pancarı küspesinin sodyum hidroksit ile saponifikasyon ürünü ve saponifiye şeker pancarı küspesinin formaldehit, epiklorohidrin, sitrik asit ve fosforik asit ile modifikasyonundan elde edilen ürünler ile sulu ortamdan boyar maddelerin uzaklaştırılması araştırılmıştır. Bu amaçla, şeker pancarı küspesinin ve küspenin modifikasyonu sonucunda elde edilen kararlılığı ve katyon değiştirme kapasitesi artırılmış adsorbentlerin C.I. Basic Red 46 ve C.I. Basic Violet 7 boyar maddelerini tutma etkinlikleri ve en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği şartlar belirlendi. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon kinetiğine, adsorpsiyon izotermelerinin özelliklerine ve adsorpsiyon termodinamiğine dair bilgiler ortaya konulmaya çalışıldı. Ayrıca, şeker pancarı küspesi modifiye ürünlerinin sürekli sistemdeki boyar madde giderilme etkinlikleri tespit edildi ve boyar madde adsorpsiyonları için kırılma eğrileri oluşturuldu. Sürekli sistem verilerinden yararlanılarak Bohart-Adams parametreleri hesaplandı. Son olarak kesikli ve sürekli sistemde, boyar madde yüklenmiş adsorbentlerden boyar maddelerin desorpsiyon özellikleri incelendi.

## 2. BOYAR MADDELER HAKKINDA BİLGİ

Malzemelerin kalıcı olarak renklendirilmesi işlemine boyama denir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995). Cisimlerin yüzeyi, cismi dış etkilere korumak veya güzel bir görünüm kazandırmak için renkli hale getirilir. Tarihin ilk çağlarından beri insanlar yün, pamuk gibi doğal elyafları ve günlük yaşamlarında kullandıkları araç ve gereçleri bitkilerden, hayvanlardan ve topraktan elde ettikleri maddeler ile boyamaktadırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Boya ve boyar madde sözcükleri çoğu kez birbiriyle karıştırılmaktadır. Boyalar, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya, bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır ve boyanan yüzey, boya bünyesinde bulunan yağın kuruması sonucunda kalın bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil, bir örtmedir. Boyalar, uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmaz ve kazımakla yüzeyden uzaklaştırılabilir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Kumaş, elyaf gibi materyalleri renkli hale getirmede kullanılan maddeler ise boyar maddelerdir. Bir reaksiyon sonucu veya afiniteleri sebebi ile kendiliğinden, muamele edildikleri materyallere renk kazandıran kimyasal bileşiklere boyar madde denir. Boyar maddeler ile yapılan renklendirme işleminde, boyar maddeler genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleri ile materyale uygulanır. Boyar maddeler, devamlı ve dayanıklı bir şekilde boyanacak cisimler ile birleşmek suretiyle cisimlerin rengini değiştirir. Boyar maddeler genellikle cisimlerin yüzeyi ile kimyasal bir etkileşime girer ve boyanan yüzey kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki rensiz durumuna geri dönmez (Başer ve İnanıcı, 1990).

1860'dan sonra başlayan sentetik boyar madde üretimine kadar, tekstilde tüm renklendirmeler doğal boyar maddelerle gerçekleştiriliyordu. Doğal boyar madde uygulamalarının ve araştırmalarının başlangıcı Çin ve Orta Asya'ya dayanmaktadır. Doğal boyar maddeler hayvansal, bitkisel ve mineral kökenli olmak üzere kendi içerisinde üç ana grupta incelenir. Başlıca bitkisel boyar maddeler fustik (sarı renk veren ağaç), sumak, cathechu ya da catch (hint helvası otu), henna, safran, logwool, indigo ve alizarindir. Bitkisel boyar maddeler uygulama güçlükleri nedeniyle endüstriyel anlamda önem taşımamaktadır. Hayvansal boyar maddeler ise, kırmızı böceği, mürekkep balığı, laka, iskelet moru gibi balık ve küçük böcek türlerinden elde edilir. Üçüncü grup olan mineral boyar maddeler ise, çözünürlüğü olmayan anorganik pigmentlerin doğal şekilde oluşumu

ile elde edilen renklerdir. Bunlara Prusya mavisi, krom sarısı ve demir kahverengisi gibi boyar maddeler örnek olarak verilebilir. Bu boyar maddeler birinci dünya savaşı sonuna kadar kullanılmış ve sonra yerini azo ve küpe boyar maddelere bırakmıştır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995). Doğal boyar maddeler artık çok miktarda kullanılmamakla birlikte, doğu ülkelerinde belirli bir oranda, halı boyacılığında ve dünyanın birçok yerinde ulusal zanaatlarda hala yaygın olarak kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

Sentetik boyar maddeler, doğal kaynaklardan elde edilmeyen, organik kimyasal hammaddelerden üretilmiş boyar maddelerdir. 1856 yılında Perkin'in kömür katranından ilk sentetik boyar maddeyi sentezlemesinden sonra, sentetik boyar maddelerin üretimi hız kazanmış ve kömür katranından yapılmış sayısız boyar madde bileşiği, doğal boyar maddelerin yerini almıştır. Kök boyanın temel boyar maddesi olan alizarin, 1868 yılında Grabe ve Lieberman tarafından sentezlenmiştir. Günümüzde sentetik boyar maddeler sürekli olarak renk üstünlüğü ve haslığı açısından geliştirilmektedir.

## 2.1. Renk ve Renk Oluşum Teorileri

Elektronlar, aktifleşmeleri için gerekli enerjiye tekabül eden ışınların belirli dalga boylarındaki bileşenlerini absorbe eder, geri kalan kısmı ise yansıtır. Yansıyan kısım renk olarak algılanır. Çift bağlardaki elektronlarının kolaylıkla aktifleşebilmeleri nedeniyle, görünür spektrum bölgesinde (400-700 nm) bir absorpsiyon için bileşikte çift bağların bulunması şarttır. Bugün kullanılan sentetik boyar maddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınları (ultraviyole) absorbe ederek aktifleştirmeleri nedeniyle, bu aromatik çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünür. İnsan gözünün bunların rengini fark edebilmesi ancak kromofor (renk meydana getirici) denilen ve aromatik çekirdekleri vasıtasıyla mor ötesi ışınlar bölgesindeki ışınları görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların moleküle bağlanması ile mümkündür. Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Kromofor gruplarının hepsi çift bağ içerir (-N=N-, azo grubu; -N=O-, nitro grubu; -N=O, nitrozo grubu; =C=O, karbonil grubu vs.). Kromofor içeren aromatik halkalı sistemlere kromojen denir. Bunlara, oksokrom denilen elektron verici hidroksil, amin, karboksil, sülfü gibi birinci dereceden sübstitüentlerin ve antioksochrom denilen karbonil, nitrozo gibi ikinci dereceden sübstitüentlerin bağlanmasıyla hem renk koyulaşır hem de renkli bileşik liflere

karşı bir afinite kazanarak boyar madde niteliği taşır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995). Tablo 2.1’de kromofor ve oksokrom grupları verilmiştir.

1868 yılında Graebe ve Lieberman organik bileşiklerin renkli olmasının, doymamış karakterde olmaları ile ilişkili olduğunu fark etmişler ve yaptıkları deneylerde renkli organik bileşiklere hidrojen katıldığında rengin kaybolduğunu, aynı bileşiklerden hidrojen çıkartıldığında ise rengin tekrar ortaya çıktığını görmüşlerdir. Denemeler sonunda ileri sürdükleri rengin, moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği tezi, başka görüşlerle birlikte günümüzde halen daha kabul gören bir görüştür (Başer ve İnanıcı, 1990).

Daha sonraları da renkliliğin oluşumu hakkında birçok görüş ortaya atılmıştır. 1876’da Witt ortaya koyduğu kromofor grup teorisi ile, bir bileşiğin renginin molekülde bulunan doymamış karakterdeki nitrozo veya nitro (-N=O), karbonil (=C=O), azo (-N=N-) gibi gruplar ile zayıf asidik veya bazik karakterdeki amino (-NH<sub>2</sub>), hidroksil (-OH) gibi grupların reaksiyonlarından ileri geldiği düşüncesini ortaya atmıştır. Bu teoriye göre, kromofor gruplar doymamış karakterdeki renk verici gruplardır ve bu grupların yanı sıra molekülde oksokrom adı verilen renk arttırıcı gruplar da yer almaktadır. Kromofor ve oksokrom grupları taşıyan bileşiklere de kromojen adı verilir. Fakat Witt’in teorisi tüm renk olaylarını açıklayamaz. Çünkü, bir grubun kromofor özellik gösterebilmesi için gerekli koşullar ile kromofor ve oksokrom gruplar arasındaki etkileşim ve ilişkiyi açıklayamamaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

**Tablo 2.1.** Kromofor ve oksokrom gruplar (Başer ve İnanıcı, 1990)

Kromofor Gruplar (Renk verici)		Oksokrom Gruplar (Renk arttırıcı)	
$-\bar{N}=\bar{N}-$	Azo	$-\text{NH}_2$	Amino
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	Karbonil	$-\text{NHR}$	Süstitüye amino
$-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \bar{\text{O}} \\ \diagdown \bar{\text{O}} \end{array}$	Nitro	$-\text{NR}_2$	
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	Etilen	$-\text{OH}$	Hidroksil
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \end{array}$	Karbamino	$-\text{SH}$	Tiyoalkol
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \end{array}$	Tiyokarbonil	$-\text{OCH}_3$	Metoksi
$-\text{N}=\text{O}$	Nitrozo	$-\text{SO}_3\text{H}$	Sülfonik asit
		$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	Fenolik

Bundan sonraki gelişmeler birbirinden tamamen farklı iki yoldan ilerlemiştir. Birincisi, Merkinoid teorisi, ikincisi ise Dilthey ve Winzinger'in koordinatif doymamışlık teorisidir. Dalga mekaniği ve kuantum teorisinin uygulamaları, spektroskopi yöntemindeki gelişmeler, ışığın niteliğinin anlaşılmasında yeni ufuklar açmıştır. Örneğin, spektroskopi yardımı ile bütün organik bileşiklerin moleküllerinde kromofor grup bulunsun veya bulunmasın belirli bir ışını absorpladıkları ispat edilmiştir. Bazı bileşiklerin renkli oluşu, bunların absorpsiyon bantlarının tesadüfen spektrumun gözle görünen bölgesinde olmasındandır. Böylece rengin genel bir olayın özel bir durumu olduğu belirlenmiştir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

## 2.2. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri

Tekstil boyar maddeleri, lif veya elyaf gibi materyallerin üzerine bir veya birkaç çeşit fiziksel bağla bağlanır. Bu fiziksel bağlar, hidrojen bağları, Van der Waals bağı, elektrostatik veya koordinatif bağlardır. Reaktif boyar maddelerde olduğu gibi bazı durumlarda ise boyar maddeler kovalent bağlarla kimyasal olarak bağlanır (Çiftçi ve Çiftçi, 1975). Boyar maddeler pasta, toz, granül ve sıvı şeklinde satılır. Boyar maddeler, uzmanlar tarafından geliştirilen bazı test prosedürlerine göre standartlaştırılmıştır. Bu parametreler aşağıda sıralanmıştır (Hunger, 2003);

1. Çözeltideki relatif renk şiddeti
2. Yansıma ölçülerine göre relatif renk şiddeti ve kalan renk farkları
3. Çözünürlük ve çözelti stabilitesi
4. Reaktif boyar maddeler için elektrolit stabilitesi
5. Sıvı boyar maddelerin viskozitesi
6. Dispersiyon davranışı ve özellikleri

## 2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeleri renk, kullanım yeri, ticari isim, kimyasal yapı, çözünürlük ve uygulama şekli gibi çok çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür fakat çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve uygulama şekillerine göre sınıflandırılmaları en yaygın olanıdır.

### 2.3.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler suda çözünen veya çözünmeyen boyar maddeler olmak üzere iki kısımda incelenir. Çözünürlüklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması Tablo 2.2’de görülmektedir.

### 2.3.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması

Genellikle boyar madde uygulayıcıları, boyar maddenin kimyasal yapısına değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakmaktadırlar. Bu nedenle boyama özelliğine göre sınıflandırma yapılmıştır. Tekstil boyar maddelerinin uygulama metoduna göre sınıflandırılması Tablo 2.3’de verilmiştir. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler, bazik, asidik, direkt, reaktif, kükürt, küpe, mordan, metal-kompleks, pigment ve dispers boyar maddeler olmak üzere çeşitli kısımlara ayrılır. Bu boyar maddelerden en yaygın olarak kullanılanları bazik, asidik, direkt ve reaktif boyar maddelerdir. Bu çalışmanın konusu açısından da önemli olmaları nedeniyle bu boyar madde türleri hakkında aşağıdaki kısımlarda bilgi verilecektir.

**Tablo 2.2.** Çözünürlüklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılmaları (Başer ve İnanıcı, 1990)

	<b>Türü</b>	<b>Yapısı ve kullanım alanları</b>
<b>Suda çözünen boyar maddeler</b>	Anyonik boyar maddeler	Suda çözünen grup olarak sülfonik, kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$ ).
	Katyonik boyar maddeler	Bazik grup ( $-\text{NH}_2$ ) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur.
	Zwitter iyon karakterli boyar maddeler	Hem asidik hem de bazik gruplar içerir. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar maddeler gibi davranış gösterir.
<b>Suda çözünmeyen boyar maddeler</b>	Substratta çözünen boyar maddeler	Sentetik elyafların boyanmasında kullanılır.
	Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler	Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılır.
	Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler	Çeşitli indirgen maddeler yardımı ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanır. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu gruba girer.
	Polikondensasyon boyar maddeleri	Birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Elyaf boyamada kullanılır.
	Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler	İki ayrı bileşenin elyaf içinde meydana gelen bir kimyasal reaksiyonla oluşturduğu boyar maddelerdir. Azo boyar maddeler ve fitalosiyanimler bu sınıfa girer.
	Pigmentler	Pigmentler süspansiyonlar halinde kuruyan yağ ve reçinelerle birlikte uygulanır.

**Tablo. 2.3.** Tekstil boyar maddelerinin uygulama metoduna göre sınıflandırılması (Hunger, 2003; Başer ve İnanıcı, 1990)

Sınıf	Uygulandığı Elyaf Sınıfı	Uygulama Metodu ve Özellikleri	Kimyasal Sınıfı	Atıksu İçerisindeki Bileşimi
<b>Bazik</b>	Modifiye, naylon, polyester	Renkli kısmı katyon olarak bulunduğu için katyonik boyar madde olarak da adlandırılır. Elyafın anyonik gruplarına iyonik bağlarla bağlanarak tuz oluşturur.	Siyanin, azo, azin, ksanten, oksazin, antrakinin	Boyar madde, sodyum asetat, sodyum karbonat, amonyum asetat, yüzey aktif madde
<b>Asit</b>	Naylon, yün, ipek, modifiye, akrilik	Organik asitlerin tuzlarıdır. Boyama, asidik banyolarda boyar madde ile elyafın iyonik bağ oluşturmasıyla gerçekleşir.	Azo, antrakinin, ksanten, nitro	Boyar madde, sodyum sülfat sulu, amonyum sülfat, asetik asit, sülfürik asit, yüzey aktif madde
<b>Direkt</b>	Pamuk, viskon, rayon, suni ipek, yün, naylon	Sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Ön işlem yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden elyafa direkt çekilir.	Azo, fitalosiyanın, oksazin	Boyar madde, sodyum sülfat sulu, tuz, sodyum karbonat, yüzey aktif madde
<b>Kükürt</b>	Pamuk, naylon, suni ipek	Sülfür içeren kompleks yapıları organik bileşiklerden oluşur. Çözünür hale geldikten sonra soydum sülfür çözeltisiyle birlikte elyafa aktarılır ve daha sonra tekrar oksidasyon işlemiyle suda çözünmeyen forma dönüşür.	Birçok yapı	Boyar madde, sodyum sülfid, sodyum asetat, sodyum sülfat sulu
<b>Naftol</b>	Pamuk, suni ipek, selüloz asetat, polyester, keten	Elyafa karşı afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir ve daha sonra ikinci bileşenle tepkimeye sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülür.	Azo	Boyar madde, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, sodyum nitrit, sodyum asetat, yüzey aktif madde
<b>Dispers</b>	Polyester, poliamit, naylon asetat, akrilik	Suda çok az çözünebildiği için dispersiyon şeklinde uygulanır. Boyama dispersiyon ortamından boyar maddenin elyaf üzerine difüzyon yoluyla çekilmesi ve elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir.	Azo, antrakinin, nitro	Boyar madde, taşıyıcı (çeşitli), hidrosülfid, yüzey aktif madde
<b>Reaktif</b>	Pamuk, yün, ipek, naylon	Boyama sıcaklık ve pH etkisi altında boyar maddedeki reaktif grubun elyaftaki fonksiyonel grupla kovalent bağ oluşturması ile gerçekleşir.	Azo, antrakinin, fitalosiyanın, oksazin	Boyar madde, sodyum hidroksit, sodyum fosfat, sodyum hidrokarbonat, sodyum sülfat sulu, üre, yüzey aktif madde
<b>Pigment</b>	Tüm elyaf çeşitleri	Boyar madde kimyasal bağ olmaksızın bağlayıcı madde ile elyaf yüzeyine bağlanır.	Azo, dioksazin, antrakinin	Pigment, amonyum, sodyum alginat, reçine, mineral yağlar
<b>Vat</b>	Pamuk, suni ipek, yün	Suda çözünmeyen fakat sodyum hidrojen sülfat ile indirgenerek çözdürülen boyar maddelerdir. Daha sonra elyaf üzerine çektirilir ve tekrar oksitlenir.	Antrakinin, indigo	Boyar madde, sodyum hidroksit, sodyum hidrosülfid, sodyum sülfat sulu, Türk kırmızı yağı

### 2.3.2.1. Bazik ( katyonik) boyar maddeler

Bazik boyar maddeler, organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon olup, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerir. Bazik boyar maddelerin sulu çözeltide bulunan boyar madde katyonu, elyafın anyonik grupları ile elyaf-boyar madde tuzunu oluşturur. Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetlerine sahip olmalarıdır. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Günümüzde, bazik boyar maddeler pamuk boyamada pek kullanılmaz. Çünkü reaktif boyar maddelerle pamuk üzerinde çok daha parlak renkler elde edilebilmektedir. Ancak bazik boyar maddeler, poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklılığı iyi olduğundan orlon boyanmasında geniş olarak kullanılır (Gezergen Asma, 1998).

### 2.3.2.2. Asidik (Anyonik) boyar maddeler

Asidik boyar maddeler moleküllerinde sülfonil ( $-SO_3H$ ) veya karboksilli asit ( $-COOH$ ) grupları içerir. Bu boyar maddeler yünün, ipeğin, poliamitin (nylon), katyonik modifiye akrilik elyafın, derinin ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asidik boyar maddeler genellikle  $60-80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de düşük pH veya nötr pH değerlerinde kullanılır (Gezergen Asma, 1998). Asidik boyar maddelerin hemen hemen hepsi organik asitlerin tuzlarıdır ve anyonik boyar maddeler grubuna girer. Sülfonik grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıdadır, fakat farklı yöntemlerle boyama yapmaları nedeni ile asidik boyar maddelerden ayrılır (Başer ve İnanıcı, 1990).

### 2.3.2.3. Direkt boyar maddeler

Direk boyar maddeler genellikle sülfonik asitlerin, bazı çeşitlerinde de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Yapı bakımından pek çoğu azo boyar maddeler grubuna girer ve boyar madde fonksiyonel grubu  $-SO_3^-Na^+$  genel formülüyle ifade edilir. Direkt boyar maddelerin selülozik elyafa bağlanabilmesi için, yani boyar maddenin elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlarındaki boyar madde konsantrasyonunun çok yüksek olması gerekir. Bu durum boyar madde kümelerinin oluşmasıyla mümkündür. Boyar madde molekülleri Van der

Waals ve hidrojen bağları sayesinde kümeleşir ve boyar maddeler, elyafın çok küçük olan kanallarına difüzlenir (Gezergen Asma, 1998). Direkt boyar maddeler, ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

#### **2.3.2.4. Reaktif boyar maddeler**

Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan reaktif boyar maddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamit boyamada yaygın olarak kullanılır. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturduklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkleri de çok parlaktır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995). Reaktif boyar maddeler sınıfının reaktif ismiyle anılmasının sebebi, doğal ve bazı kimyasal yapıları liflerdeki fonksiyonel gruplarla kuvvetli kovalent bağlar oluşturan -Cl, -F, -SO<sub>2</sub> ve -CH=CH<sub>2</sub> gibi atom veya atom gruplarını içermesindedir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

#### **2.3.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması**

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı dikkate alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Boyar maddeler, sentez ve pratik uygulamaları göz önüne alınarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

1. Azo boyar maddeler
2. Nitro ve nitrozo boyar maddeler
3. Polimetin boyar maddeler
4. Arilmetin boyar maddeler
5. Karbonil boyar maddeler
6. Aza (18) annulen boyar maddeler
7. Kükürt boyar maddeler
8. Aminoketon ve hidroksiketon boyar maddeler
9. Onyum boyar maddeler
10. Ftalosiyenin boyar maddeler
11. Kinolin boyar maddeler
12. Ksanten boyar maddeler

Organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyar maddelerinin sayısı, hemen hemen diğer bütün sınıflardaki boyar maddelerin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyar maddeleri dışında kalan ve diğer bütün boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grupları mevcuttur. Bu gruptaki azot atomları  $sp^2$  hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalin ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir.

Kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte -OH, -NR<sub>2</sub> gibi elektron verici gruplar içeren boyar maddelere nitro veya nitrozo boyar maddeler denir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Polimetin boyar maddeler, renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Heterosiklik grupların geniş seçim olanakları, polimetin zincirinin uzunluğu ve süstitüent türleri nedeniyle, bu boyar maddelerin sentezini ayrıntılı olarak tanımlamak mümkün değildir (Gezergen Asma, 1998).

Arilmetin boyar maddeleri genel olarak Ar-X=Ar şeklinde gösterilmektedir. Burada X, -CH veya -N olabilir. Arilmetin boyar maddelerinin çok sayıda karakteristik reaksiyonu mevcuttur. Bu özellik, arilmetin boyar maddelerinin elektrofilik özelliğinden kaynaklanmaktadır (Gezergen Asma, 1998).

Molekül yapısında konjuge çiftte bağlar ve bu bağlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren boyar maddelere karbonil boyar maddeler denir. İndigo ve antrakinin olmak üzere iki alt sınıfa ayrılır (Başer ve İnanıcı, 1990).

Aza (18) annulen boyar maddeler, 18  $\pi$  elektronlu ve konjuge durumda çift bağlar içeren siklik bir renk verici yapıya sahip boyar maddelerdir. Bu tip boyar maddelere yeşil yapraklarda bulunan boyar maddeler ve ftalosiyenin boyar maddeleri örnek olarak verilebilir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Aromatik aminlerin ve fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromoleküler yapıları ve renkli organik bileşikler kükürt boyar maddeler olarak adlandırılır. Kükürt boyar maddeler, Bm boyar maddeyi temsil etmek üzere, Bm-S-S-Bm şeklinde sembolize edilebilir (Gezergen Asma, 1998).

Aminoketon boyar maddeler, esasen, az sayıda sülfonik asit içeren küpe boyar maddeler, dispers ve mordan tipleridir. Aminoketon boyar maddelerde kromofor grup

olarak karbonil, oksokrom grup olarak da amino yada süstitüye amino grubu veya hidroksil grubu bulunur (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Onyum boyar maddeleri, çabuk değişen, amonyum, sülfonyum, fosfonyum ya da oksonyum yerine geçen bir kimyasal madde ile çözünen ve fiksaj sırasında ayrışarak, elyafta renk oluşturan katyonik boyar maddelerdir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Ftalosiyanın türevli boyar maddeler hiç metal içermeyebilirler veya dört merkezi azot atomu ile koordine olmuş metal içerebilir. Bu grubun en önemli üyeleri suda çözünmeyen pigmentlerdir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Kinolin boyar maddeler, 2-4 metilkinolin türevleri ve benzerlerinin ftalik anhidrit ve benzeri maddelerle kondense edilmesiyle elde edilir. Bu tür boyar maddeler, solvent ve bazik tip boyar maddelerle sarı ve kırmızı renk verir ve sülfone edildiklerinde de önemli asit boyar maddelerini oluşturur (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Ksanten boyar maddeler, ksantenin amino, aminohidroksi ve hidroksi türevleridir. Ksanten boyar maddeler genelde bazik boyar maddelerdir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

#### **2.4. Boyar Maddelerin Sulu Çözeltileri**

Boyar maddeler, genellikle moleküllerinde suda çözünmeyi sağlayan gruplar içerir. Suda çözünmeyi sağlayan gruplar içermediği durumlarda da boyama işleminin sırasında çözünmeyi sağlayan gruplar oluşabilir. Anyonik boyar maddelerde çözünmeyi sağlayan  $-SO_3H$  ( $-SO_3Na$ ),  $-OS_3H$  ( $-OS_3Na$ ),  $-COOH$  ( $-COONa$ ) ve  $-OH$  ( $-ONa$ ) gruplarıdır. Katyonik boyar maddelerde ise çözünmeyi amino ve süstitüye olmuş amino grupları sağlamaktadır. Bunlar amonyum veya amonyum tuzları halinde bulunurlar. Boyar maddelerin çözünlüğü üzerine boyar madde molekülünün büyüklüğü önemli derecede etki etmektedir. Molekül ne kadar büyük olursa çözünlüğü de o kadar azalır. Boyar maddeler (Bm), suda veya sulu ortamlarda  $[Bm-NH_3]^+Cl^-$ ,  $[Bm-SO_3]^-Na^+$  gibi iyonlarına ayrılmış halde bulunur. Boyar madde iyonu karşıt iyonu ile birlikte boyar madde tuzunu oluşturur. Çoğunlukla boyar madde molekülleri veya iyonları çözelti içerisinde yalnız tek başlarına olmayıp, kısmen de birkaç molekülün bir araya gelmesiyle oluşan topaklar halinde bulunur ve tek moleküller ile çeşitli büyüklükteki topaklar arasında dinamik bir denge vardır (Gezergen Asma, 1998).

### **3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI**

#### **3.1. Su İçerisindeki Rengin Kaynakları**

Toksik etkisi nedeni ile canlı hayatı için zararlı olması yanında suda oluşturduğu bulanıklılık ile de estetik açıdan kirliliğe neden olan renk, yüzey sularındaki en önemli kirlilik parametrelerinden birisidir. Suyun kendisi renksizdir fakat, doğal renklendirici maddelerle temas sonucunda veya boyar madde içeren atıksuların deşarj edilmesi sebebi ile renkli hale gelir. Suda doğal renklilik yaprak, çam iğnesi ve ağaç gibi maddelerin çürümeleri sırasında meydana gelen organik parçacıklar ile suyun temasından oluştuğu gibi demir ve mangan benzeri tabii metalik iyonlar, humus, plankton ve yeşil bitkilerden de kaynaklanmaktadır. Özellikle demirin bazı bileşikleri çok kuvvetli renk meydana getirir. Doğal hayattan gelen renklendirici maddeleri içeren suların zararlı ve toksik maddeler içermesi beklenmez. Bu renklendiriciler suya kahverengimsi sarımsı bir renk verir ve suda özellikle negatif yüklü kolloidal partiküller halinde bulunur. Doğal yollarla oluşan rengi bertaraf etmek için alüminyum ve demir gibi üç değerlikli metal iyonları içeren tuzlar ile koagülasyon yapılır (Şengül ve Müezzinoğlu, 1997). Su ortamında bulunan boyar maddeler ise üç kaynaktan gelmektedir. Bunlar (Holme, 1984);

1. Boyar madde üreticileri,
2. Boyar madde kullanıcıları (tekstil endüstrisi, kağıt endüstrisi vb.),
3. Boyar madde içeren üründen sızan evsel kökenli deşarjlardır.

Tekstil, kağıt, plastik, deri, gıda ve kozmetik gibi birçok sanayi dalında ürünleri boyamak için boyar madde kullanıldığından bu endüstri atıksuları boyar madde içerir. Bu atıksulardan en önemlilerinden ve boyar madde miktarı en yüksek olanlarından biri de tekstil endüstrisi atıksularıdır (Robinson vd., 2001).

#### **3.2. Tekstil Endüstrisinde Su Tüketimi**

Tekstil endüstrisi, ıslak süreçlerde en çok su tüketen endüstri olması yanında, en çok atıksu oluşturan endüstriler arasında ilk sıralarda yer almaktadır (Ramakrishna ve

Viraraghavan, 1996). Su, tekstil endüstrisindeki kasar, boyama ve baskı işlemlerinin temel sıvı maddesidir. Tekstil fabrikalarında ve özellikle terbiye dairelerinde suyun önemi büyüktür. Su, çok iyi bir çözücü olması nedeniyle, tekstil terbiyesinde boyar maddelerin, apre maddelerinin ve tekstil yardımcı maddelerinin çözülmesinde kullanılır. 1 kg pamuklu kumaş için terbiye dairelerinde tüketilen su miktarının 200-250 litre olduğu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinde suyun ne kadar önemli olduğu daha açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995). Tablo 3.1’de Pamuklu tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimi ve atıksuyun karakterizasyonu ve Tablo 3.2’de ise yünlü tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimi görülmektedir. Rakamlar bir fikir vermek üzere verilmiş olup, teknoloji, süreç ve ürün cinsine göre değişiklik göstermektedir.

### 3.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri

Yılda ortalama 700000 tonun üzerinde ve yaklaşık 10000 farklı boyar madde üretilmekte ve üretilen bu boyar maddeler boya, baskı ve tekstil endüstrilerinde bir şekilde

**Tablo 3.1.** Pamuklu tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimi ve işletme atıksuyunun karakterizasyonu (Yakartepe ve Yakartepe, 1995; Kanlıoğlu, 2000)

İşlem Çeşidi	Su Tüketimi (m <sup>3</sup> /ton)	pH	BOİ (mg/L)	Toplam Katı Madde (mg/L)
Haşılama	0.5-8	-	-	-
Haşıl Sökme	2.5-20	4-8	1700-5200	16000-32000
Yıkama	2.5-42	-	-	-
Merserizasyon	17-300	9-12	45-100	600-1900
Ağartma	2.5-125	9-11	90-1700	2300-14400
Boyama	40-250	6-12	80-500	2000-20000
Baskı	12.5-30	6-11	100-600	500-1000
Apre	12.5	-	-	-

**Tablo 3.2.** Yünlü tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimi (Yakartepe ve Yakartepe, 1995)

İşlem Çeşidi	Su Tüketimi (m <sup>3</sup> /ton)
Yıkama	17-100
Dinkleme	330-830
Karbonize ve Yıkama	100-130
Ağartma	2.5-22
Boyama	16-22

kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi toplam üretilen boyar maddenin yaklaşık % 67'lik kısmını tüketmektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin yaklaşık % 50'si boyama ve boyama sonrası yıkama prosesleri ile atıksulara geçmekte ve alıcı ortamların kirlenmesine neden olmaktadır (Sponza vd., 2000).

Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek hacimli, alkali özellikte, işlenen boyar maddenin hakim olduğu renkte ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atıksulardır. Boyar maddeli atıksuların karakterizasyonu, sabit bir bileşime sahip olmamalarından dolayı oldukça zordur. Tablo 3.3'de tekstil endüstrisinde kullanılan bazı kimyasal maddeler ve bu kimyasal maddelerin kullanım amaçları verilmiştir. Tablo 3.3, boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin bulunduğunu göstermektedir. Bu atıksuların bileşiminin çok değişken olmasına yol açan faktörler;

1. İşlenen ham madde,
2. Kullanılan kimyasal maddeler,
3. Gerçekleştirilen işlemlerinin farklılığı,
4. Her işlem için uygulanan teknolojinin çeşitliliği,
5. Su kullanımındaki farklılıklar

şeklinde sıralanabilir.

Tekstil endüstrisindeki boyama işlemlerinde, kompleks yapıları atıksuların oluşmasına yol açan en önemli sebep, farklı kimyasal sınıflardan çok sayıda boyar madde ve yardımcı maddelerin kullanılmasıdır. Tek bir boyama işlemi sırasında dahi farklı kimyasal sınıftaki boyar maddelerin birlikte kullanılabilir olması, çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Boyama prosesi çıkış sularındaki kimyasal yük, prosesin kimyasının yanı sıra, boyama işleminin kesikli yada sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir.

Boyama işleminde kullanılacak boyar maddelerin ve yardımcı kimyasal maddelerin belirlenmesinde en önemli etkenlerden biri boyanacak tekstil materyalinin türüdür. Örneğin, siyah boyanmış kot üretimi sırasında kullanılan kimyasal maddeler sebebi ile arıtılması oldukça zor olan koyu renkli atıksular oluşmaktadır. Moda da, tekstil atıksularının bileşiminde önemli rol oynamaktadır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995). Boyar madde türüne etki eden bir diğer önemli faktör ise, teknik ve ekonomik şartlardır. Tekstil ürünleri, güneş ışığı, su, sabun, ağartıcı, ter ve zaman gibi parametrelerle renklerini kaybetmemeleri gerekir. Tekstil ürünleri, yapılarını ve renklerini koruyabilmeleri için

**Tablo 3.3.** Tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasal maddeler ve fonksiyonları (Correia vd.,1994; Gezerger Asma, 1998)

<b>Kimyasal Maddenin Sınıfı</b>	<b>Örnek Kimyasal Maddeler</b>	<b>Tekstil Endüstrisindeki Fonksiyonları</b>
<b>Tuzlar</b>	Sodyum klorür Sodyum sülfat Magnezyum sülfat	Boyar maddenin tekstil materyaline geçirilmesi, Tekstil materyalinin zeta potansiyelini nötralize etmek, Yavaşlatıcı.
<b>Mineral asitler</b>	Hidroklorik asit Sülfürik asit Fosforik asit Borik asit	pH kontrolü, Nötralizasyon, Reçine artıklarının temizlenmesi, Arta kalan boyar maddenin temizlenmesi.
<b>Organik asitler</b>	Formik asit Asetik asit Oksalik asit Sitrik asit	pH kontrolü, Reçine küründe katalizör.
<b>Alkaliler</b>	Kostik Soda külü Trisodyum fosfat Sodyum bikarbonat Amonyak Sodyum metasilikat Potasyum ortosilikat Boraks Disodyum fosfat	pH kontrolü, Peroksit ile kasarda aktivatör görevi görür, Reaktif boyar maddeler ile boyanan tekstil materyali için aktivatör, Nötralizasyon, Mersevizasyon.
<b>Tampon çözeltiler</b>	Monosodyum fosfat	pH kontrolü
<b>Ayıraçlar</b>	Etilendiamin tetraasetik asit	Kompleks sertlik sağlama, Yavaşlatıcı, Boyar maddenin tekstil materyaline uygulanmasını düzenleme.
<b>Dispers ediciler ve yüzey aktif maddeler</b>		Dispers boyar maddelerde, Yumuşatıcı olarak, Boyar maddenin materyale uygulanmasını düzenleme.
<b>Yükseltgenler</b>	Peroksit Klorür Hipoklorit Perkarbonat Perborat Permanganat Dikromat	Kasar, Arta kalan boyar maddelerin çıkarılması.
<b>İndirgenler</b>	Hidrosülfid Bisülfid Tiyosülfat Tiyüüre dioksit	Vat ve kükürt boyar maddelerinin çözündürülmesi, Arta kalan boyar maddelerin giderilmesi.
<b>Taşıyıcılar</b>	Fenil fenoller Klorlü benzenler	Absorpsiyon artırıcı.
<b>Ağır metaller</b>	Bakır Krom Kobalt	Boyar maddenin tekstil materyaline tutunmasını artırmak.
<b>Bükücü yağlar</b>	Çeşitli	Bükülme proseslerine ilave edilir.
<b>Boyar maddeler</b>	Çeşitli	Tekstil materyalini boyamak için.

oldukça yüksek kimyasal ve fotolitik kararlılığa sahip olmalıdırlar. Tekstil materyaline bu vasıfların kazandırılabilmesi amacıyla tekstil materyali farklı teknikler ile çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak işlenir.

Tekstil endüstrisi atıksularının en önemli kirlilik parametreleri; kimyasal oksijen ihtiyacı, yüksek pH, sıcaklık, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler, yağ-gres, kükürt içerikli maddeler, askıda katı madde ve alkalinitedir. Ortalama büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için nişastalı atıklar, toplam atıksu hacminin % 16'sını, biyolojik oksijen ihtiyacının (BOİ) % 53 'ünü, toplam katıların % 36'sını ve alkalinitenin % 6'sını teşkil etmektedir. Kostik sodalı atıksular, toplam atık su hacminin % 19'unu, BOİ'nin % 37'sini, toplam katıların % 43'ünü ve toplam alkalinitenin % 60'ını oluşturmaktadır. Yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları, kompozit atık hacminin % 65'ini, BOİ'nin % 10'unu, toplam katı maddenin % 2'sini ve toplam alkalinitenin ise % 34'ünü oluşturmaktadır (Correia vd., 1994). Bir fikir vermesi amacıyla Tablo 3.4'de bazı boyama atıksularının tipik karakteristikleri verilmiştir. Boyama atık sularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir (Lin ve Peng, 1994).

Tekstil atıksuları boyama proseslerinde değişik türlerde boyar madde kullanılması nedeniyle çok düşük ve çok yüksek pH değerlerine sahiptir ve pH değeri 2-12 arasında değişebilmektedir. Büyük pH değişimleri tekstil atıksularının kimyasal arıtma ve aktif çamur prosesleri gibi sınırlandırılmış pH değerlerinde uygulanan arıtım yöntemleri ile arıtımında sıkıntı yaratır. Bu nedenle boyar madde atıksularının pH'sının makul bir değere getirilmesi gerekmektedir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

**Tablo 3.4.** Boyama atıksularının karakteristikleri (Correia vd., 1994)

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk (ADMI)	BOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	AKM (mg/L)	ÇKM (mg/L)	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1/2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif	Kesikli pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif	Sürekli pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers	Yüksek sıcaklıkta polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

ADMI: American Dye Manufacturers Institute (Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi)

BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

TOK: Toplam Organik Karbon

AKM: Askıda Katı Madde

ÇKM: Çözünmüş Katı Madde

Tekstil endüstrisi atıksuları, kimyasal maddeler haricinde çeşitli safsızlıklar da içerir. Örneğin, yün atıksularında, saman, diken, toprak, kum, alkali maddeler, organik asitler, yağ, H<sub>2</sub>S, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Bu atıksular koyu renkli, bulanık ve kuvvetli alkalidir. Ayrıca, yüksek miktarda askıda katı madde içerir.

Tekstil endüstrisinde kükürt içeren boyar maddelerin ve sodyum sülfat, sodyum sülfid, sodyum hidrosülfid gibi kimyasal maddelerin oldukça fazla miktarda kullanılması nedeniyle tekstil atıksularında kükürt oranı oldukça yüksektir. Tekstil atıksularındaki sülfat, boyama esnasında kullanılan sodyum sülfattan kaynaklanmaktadır. Sülfürlerin kaynağı ise kükürtlü boyama banyolarıdır.

Tekstil endüstrisinde yağ ve gresin en önemli kaynakları, yüzey aktif madde içeren boyar maddeler ve beraberinde kullanılan yağlar ve doğal elyaflardır. Özellikle yünün işlenmesi sırasında, elyafı kayganlaştırmak ve ipliklerin birbirine yapışmasını önlemek için çeşitli yağlar kullanılmaktadır. Bu amaçla, birinci sınıf yünler için zeytin ve yer fıstığı yağı, ikinci kalite yünler için olein yağı kullanılmaktadır. Pamuklu tekstil üretiminde yağ ve gres kullanımı düşük fakat yünlü tekstil üretiminde oldukça yüksektir. Tekstil endüstrisi atıksularında yağ ve gres konsantrasyonu 12-6000 mg/L arasında değişebilmektedir (Nas, 2006).

Tekstil endüstrisi atıksularının sıcaklığı yüksektir. Boyama prosesi sırasında çeşitli kademelerde kullanılan durulama suyu sıcaklıklarının 90 °C'nin üzerinde olmasından dolayı, bu atıksuların sıcaklıkları 40 °C'ye kadar varmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksuları, bu özellikleri nedeniyle atıksu arıtma tesislerinde çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH'da, sıcaklıkta ve ağır metallerde aşırılık, hidrolik akış hızında değişiklikler gibi sorunlara sebep olmaktadır (Buckley, 1992).

Tekstil boyar maddelerinin kalitesi, boyar madde üretim teknolojilerinin gelişmesine bağlı olarak yıldan yıla artmaktadır. Buna bağlı olarak, boyar madde üretimi konusundaki araştırmalar da çevreye duyarlılık ön plana çıkmaya başlamıştır. Boyar madde üretiminde daha az yardımcı kimyasal madde kullanılması, tekstil endüstrisi atıksu çıkışlarında özellikle tuz miktarının azaltılması ve bunun sonucunda çevresel zararların azaltılması konusunda başarılı çalışmalar yapılmaktadır (Nas, 2006).

### **3.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortam Üzerine Etkileri**

Tekstil endüstrisi atıksularındaki boyar maddelerin birçoğu oldukça karışık polimer yapılara sahip, biyolojik arıtmaya dirençli toksik maddelerdir (Bali vd., 2004). Boyama

sonucu oluşan renkli sular alıcı ortamlarda hem estetik bozukluğa neden olmakta hem de ışık geçirgenliğini engelleyerek biyolojik aktiviteleri (fotosentez) azaltmakta veya engellemektedirler. Özellikle boyar maddelerden kaynaklanan toksik bileşikler (kromatlar, sülfürler, hidrojen peroksit gibi) biyolojik proseslerde olumsuzluklara neden olmakta ve hatta mikroorganizmalara tesir ederek biyolojik sistemin çökmesine sebep olmaktadır. Ayrıca boyar maddeler, içerdikleri metal ve klorlü iyonlar sebebiyle suda yaşayan canlılar için zehirli etkiye sahiptir (Figueiredo vd., 2000). Boyar maddelerde bulunan fenol gibi organik maddeler ise alıcı ortamlarda tat ve koku oluşturur. Bazı anilin boyar maddeleri düşük konsantrasyonlarda olsalar bile balık organizmalarında birikirler ve balık eti üzerinde belirgin renk oluşturur.

Azo boyar maddeleri tekstil endüstrisinde yaygın kullanılan boyar maddeler olup biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde toksik etki oluşturmaları nedeniyle atıksu arıtımında sorun yaratmaktadır. 10-50 mg/L gibi çok düşük derişimlerde dahi, azo boyar maddeleri atık suya renk vererek alıcı ortamlarda estetik görünümün bozulmasına ve suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olur. Azo grubundaki boyar maddelerin bir kısmı havasız ortamda kendini oluşturan benzidin gibi insanlar üzerinde toksik etkisi bilinen aromatik aminlere dönüşmektedir (Sponza vd., 2000) .

Tekstil endüstrisi atıkları ile renklenmiş alıcı sular, diğer sanayiler için su temininde kullanılamaz. Yüksek konsantrasyonda çözülmüş inorganik tuzların bulunması, alıcı ortamdaki suyun endüstriyel veya diğer amaçlar için kullanılmasını zorlaştırır. Tekstil fabrikası atıksularının nehirler ve akarsulara verilmesi yüzeysel suların biyokimyasal ve biyolojik durumunu önemli ölçüde bozabilir. Alkalinite ve yüksek organik madde konsantrasyonuna sahip tekstil atıksuları, nehirlerdeki çözülmüş oksijeni hızlı bir şekilde tüketir. Bu oksijen tüketimi dipte toplanan atıkların bozunması ile hızlanır. Ayrıca, hidrojen sülfür ve çözülmüş oksijenin hızla harcanmasıyla birlikte yavaş anaerobik bozunma meydana gelir. Suyun fiziksel özellikleri bozulur, renkli ve kokulu bir hal alır. Bu olayın hızı atıksu debisi, seyrelme oranı ve su sıcaklığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Gezergen Asma, 1998).

Sonuç olarak, tekstil endüstrisi atıksuyunun karakterizasyonu, boyanacak kumaş türü, kullanılacak boyar madde ve yardımcı kimyasal maddelere ve uygulanacak boyama prosesine göre farklılık arz eder. Atıksu içeriğine bağlı olarak kullanılacak arıtım yöntemleri ve elde edilecek verim de farklılık göstermektedir.

#### 4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINI ARITIM YÖNTEMLERİ

Tekstil ve diğer endüstrilerde kullanılan boyar maddeler ve kimyasallar, büyük moleküllü organik bileşiklerden oluştuklarından, bunların atıksularla çevreye atılması, büyük bir çevresel sorun olarak görülmektedir. Bazı boyar maddeler kanserojenik ve mutajenik etkiye sahip olduklarından sudaki yaşamı ve insan yaşamını olumsuz etkiler. Bu tür renkli maddelerin çevrede serbest kalması görüntü kirliliği yanında, ötrofikasyon ve su akış fazında meydana gelebilecek oksidasyon, hidroliz ve diğer bazı kimyasal reaksiyonların oluşmasına neden olur (Bianco-Preuot vd., 2001).

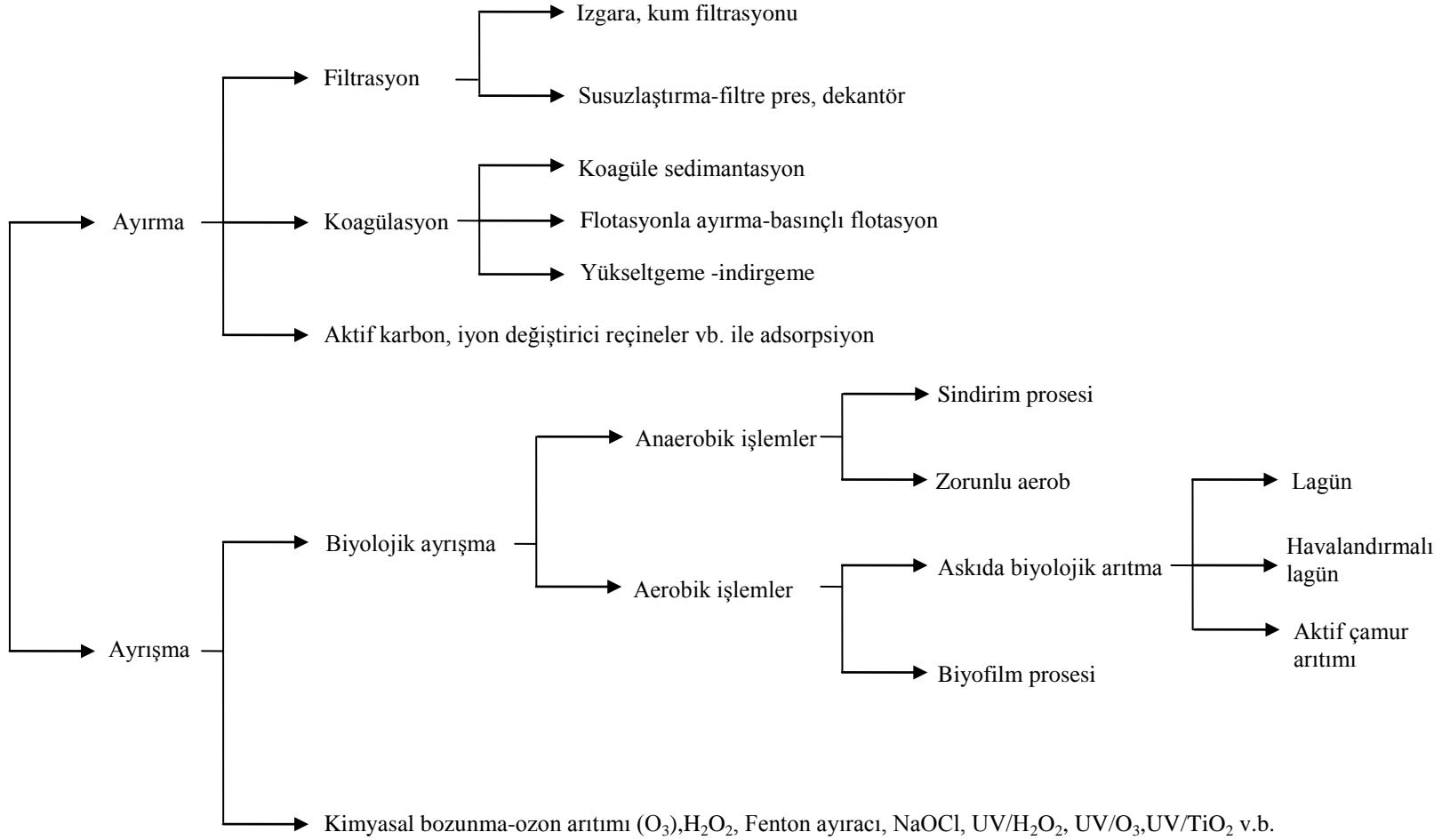
Tekstil boyama işlemlerinde farklı özellik ve kimyasal yapıda boyar maddeler kullanılmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle güneş ışığı, su, sabun, ağartıcı, ter gibi parametrelere karşı çok uzun süre dayanıklılık gösteren, yüksek derecede kimyasal ve fotokatalitik kararlılığa sahip boyar maddeler üreilmeye başlanmıştır (Crini, 2003). Bunun sonucunda da çok kompleks, biyolojik olarak ayrışabilirliği az ve arıtımı zor atıksular ortaya çıkmaktadır. Boyar madde içeren atıksuların arıtımı için çok değişik yöntemler kullanılmaktadır. Şekil 4.1'de tekstil atıksularının arıtım yöntemleri, Tablo 4.1'de endüstriyel atıksulardan boyar maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerin avantajları ve dezavantajları ve Tablo 4.2'de ise tekstil atıksularının arıtımında kullanılan yöntemlerinin değerlendirilmesi verilmektedir.

Atıksularda boyar maddelerin düşük konsantrasyonda bulunması dahi istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle, bu atıksuların deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Şekil 4.2'de endüstriyel atıksuların kimyasal-biyolojik arıtım akım şeması, Şekil 4.3'de ise endüstriyel atıksuların anaerobik-biyolojik arıtım akım şeması genel olarak verilmiştir.

Yüksek derecede boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler aşağıdaki kısımlarda özetlenmiştir.

##### 4.1. Biyolojik Yöntemler

Tekstil atıksularının arıtımında biyoproses olarak en yaygın kullanılan yöntem aktif çamur yöntemidir (Slokar and Marechal, 1998). Boyar maddelerin biyolojik olarak ayrıştırılması amacı ile çeşitli mikroorganizmalar da kullanılmaktadır. Kimyasal maddelerin, mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi



Şekil 4.1. Tekstil atıksularının arıtım yöntemleri (Inoue, 2000).

**Tablo 4.1.** Endüstriyel atıksulardan boyar maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerin avantajları ve dezavantajları (Robinson vd., 2001)

<b>Fiziksel/Kimyasal Yöntem</b>	<b>Avantajları</b>	<b>Dezavantajları</b>
<b>Fenton prosesi</b>	Çözünebilen ve çözünemeyen boyar maddelerde etkili renksizleştirme	Çamur oluşumu
<b>Ozonlama</b>	Gaz halinde uygulama, hacim değişimi olmaz	Kısa uygulama zamanı (20 dk)
<b>Fotokimyasal Yöntemler</b>	Çamur ürün yok	Yan ürün oluşumu
<b>NaOCl</b>	Azo bağların hızlı parçalanması	Aromatik aminlerin serbest kalması
<b>Cucurbituril</b>	Çeşitli boyar maddeler için iyi adsorpsiyon yoğunluğu	Yüksek maliyet
<b>Elektrokimyasal bozunma</b>	Bozunma ürünleri zararlı değil	Yüksek elektrik maliyeti
<b>Aktif karbon</b>	Birçok boyar madde için iyi giderim	Yüksek maliyet
<b>Turba</b>	Hücresel yapılardan dolayı iyi adsorbent	Aktif karbona göre adsorpsiyon için daha spesifik yüzey alanların varlığı
<b>Odun talaşı</b>	Asidik boyar maddeler için iyi adsorpsiyon yoğunluğu	Uzun temas süresi gerekliliği
<b>Silika jel</b>	Bazik boyar maddelerin giderimi için etkili	Yan reaksiyonlar ticari uygulamalarını engelliyor
<b>Membran filtrasyonu</b>	Tüm boyar madde türleri için etkin giderim	Konsantre çamur ürün oluşumu
<b>İyon değişimi</b>	Rejenerasyon, adsorbent kaybı yok	Her boyar maddeler için etkili değil
<b>İrradyasyon-ışınma</b>	Laboratuvar ölçekte etkili yükseltgeme	Yüksek miktarda çözünmüş oksijen ihtiyacı
<b>Elektrokinetik koagülasyon</b>	Ekonomik olarak uygun	Yüksek miktarda çamur oluşumu

biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Boyar maddelerin mikroorganizmalarla olan etkileşimleri, boyar maddelerin ve mikrobiyal kütlelerin spesifik kimyasına bağlıdır. Bu nedenle, kullanılan mikroorganizma ve boyar madde türüne bağlı olarak farklı verimler, bağlanma hızları ve adsorpsiyon yoğunlukları söz konusudur (Robinson vd., 2001).

Önceleri, boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler rengin giderilmesinde yetersiz kalmaktaydı. Birçok boyar madde türünü atıksulardan adsorplama yeteneğine sahip mikroorganizmaların varlığının ortaya çıkmasından sonra ve boyar maddeleri parçalayabilen aerobik-anaerobik bakteriler ve white-rot fungi türlerinin izole edilmesiyle, boyar maddelerin biyolojik arıtım verimliliği artmıştır. Biyolojik arıtma sistemleri, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması ve alıcı ortamlar için zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi avantajlara sahiptir (Kocaer ve Alkan, 2002).

**Tablo 4.2.** Tekstil atıksularının arıtımında kullanarak yöntemlerin değerlendirilmesi (Kocaer ve Alkan, 2002)

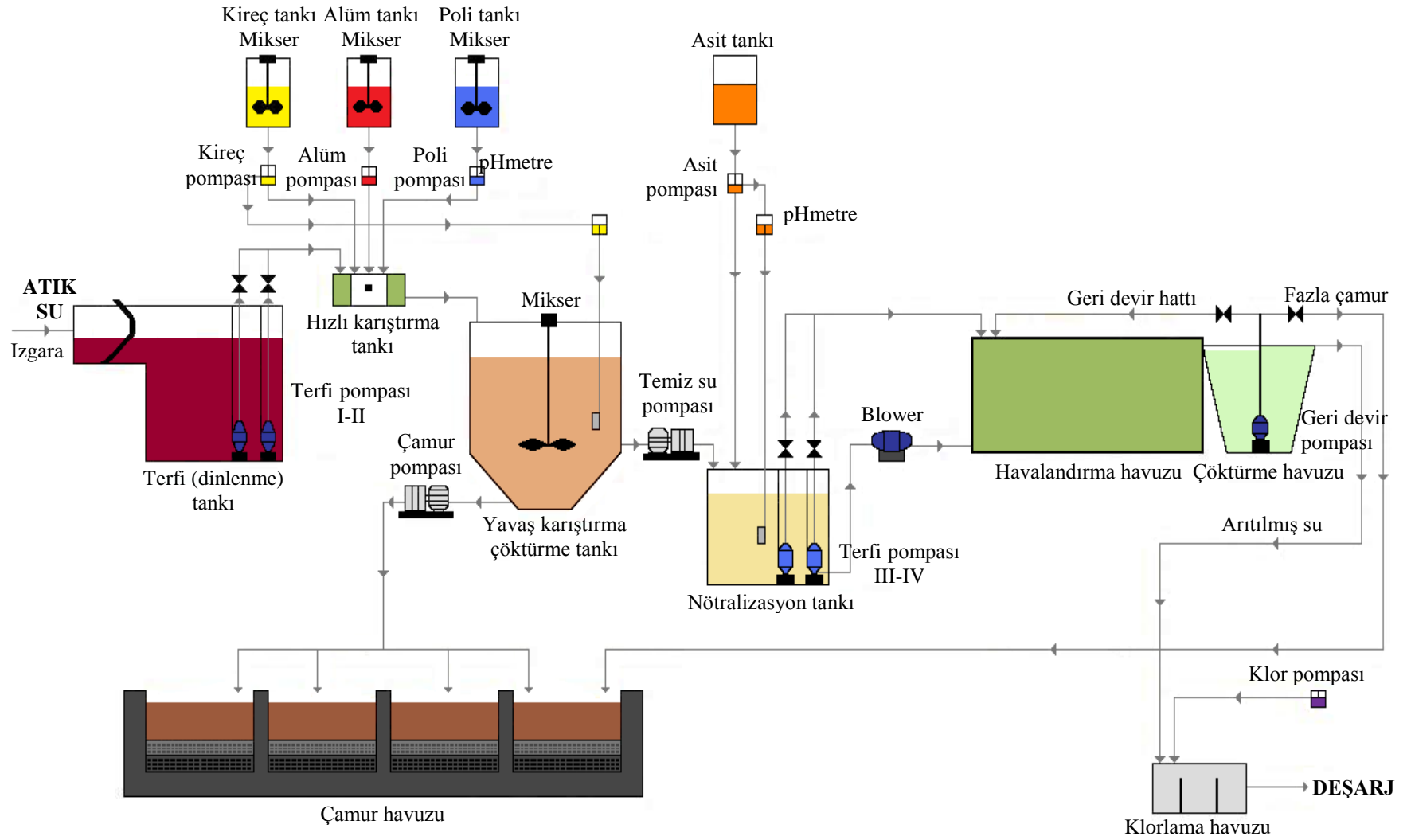
Proses	Kademe	Durum	Performans	Sınırlamalar
<b>Fenton oksidasyonu</b>	Ön arıtma	Güney Afrikada birçok tam ölçekli, Kurumlarda	Tam renk giderimi	-
<b>Elektroliz</b>	Ön arıtma	Pilot ölçekli	Tam renk giderimi, ucuz	-
<b>Köpük flotasyonu</b>	Ön arıtma	Laboratuvar ölçekli	% 90 renk giderimi	Köpüklenme
<b>Filtrasyon</b>	Asıl arıtma	Güney Afrikada kullanılıyor	Yüksek performans	-
<b>Biodegradasyon</b>	-	Genellikle kullanılır	-	-
<b>Mayalanmış çamur</b>	Asıl arıtma	-	COD ve N giderimi	Arta kalan
<b>Sıralı anaerobik/aerobik</b>	Asıl arıtma	Çok az çalışmada	Daha iyi COD giderimi	Arta kalan
<b>Sabitlenmiş yatak</b>	Asıl arıtma	Çin'de bazı pilot ölçekli sistemde	COD, renk giderimi	-
<b>Fungi/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Asıl arıtma	Laboratuvar ölçekte	Tam renk giderimi	-
<b>Koagülasyon Flokülasyon</b>	Ön-asıl arıtma	Büyük ölçekte	Tam renk giderimi	Çamur
<b>O<sub>3</sub></b>	Ara arıtma	Büyük ölçekte	Tam renk giderimi	Pahalı
<b>Adsorpsiyon</b>	İlk veya ara arıtma	Laboratuvar veya büyük ölçekte	Suyun yeniden kullanımı	Yüksek maliyet
<b>Fotokataliz</b>	Ara arıtma	Pilot ölçekte	Tam renk giderimi	-

#### 4.1.1. Aerobik yöntem

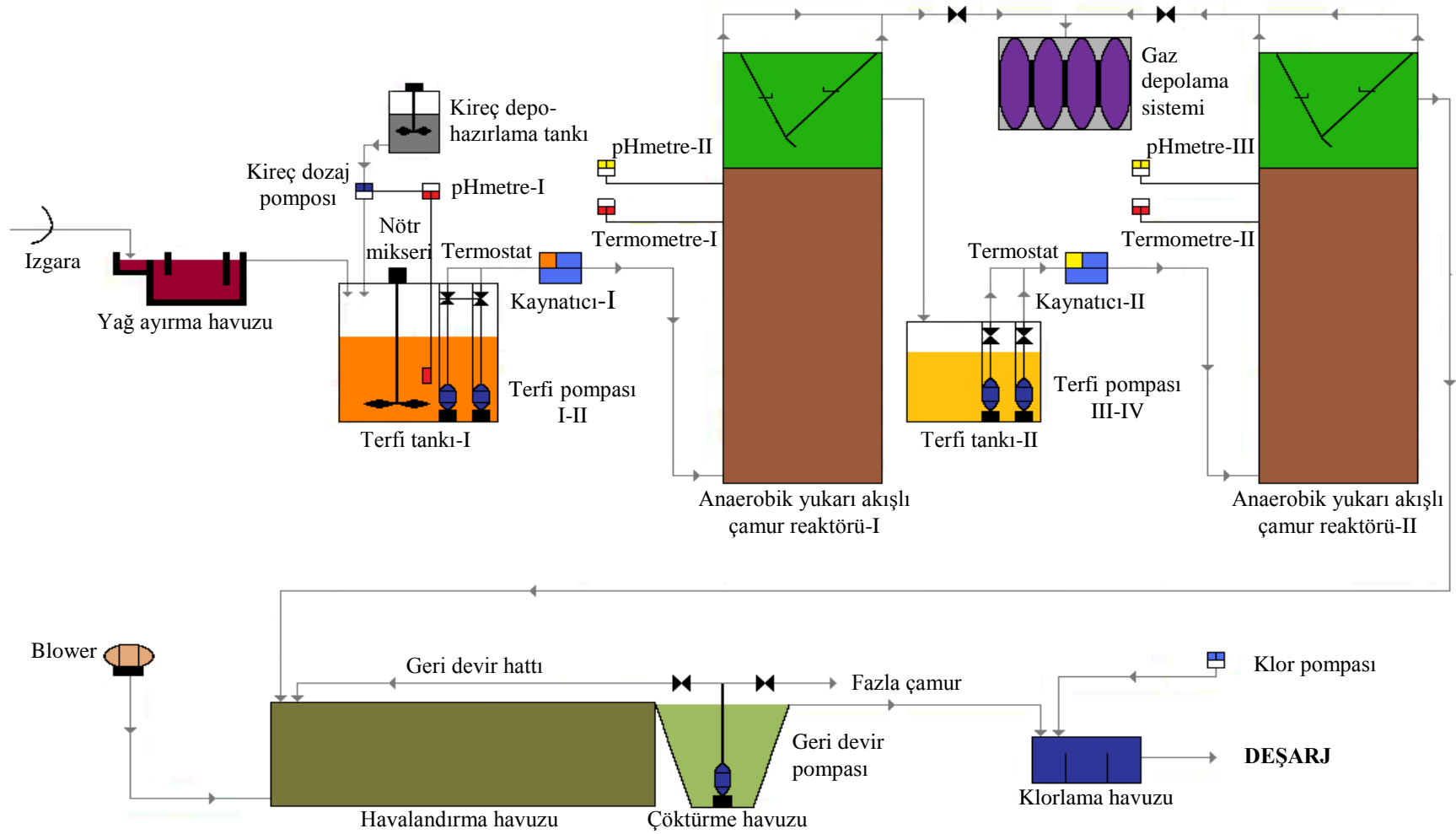
pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtım prosesleri ile tekstil atıksularının arıtımında çeşitli zorluklarla karşılaşılır. Endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur prosesleri ile tekstil atıksularında bulunan birçok boyar maddeyi biyolojik olarak indirgemek zordur. Azo boyar maddelerin aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmalarının nedenleri (Willmott vd., 1998);

1. Boyar maddelerin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleri,
2. Molekül ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olması

şeklinde sıralanabilir.



Şekil 4.2. Endüstriyel atıksuların kimyasal-biyolojik arıtım akım şeması (URL-1)



Şekil 4.3. Endüstriyel atıksuların anaerobik-biyolojik arıtım akım şeması (URL-1)

Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boyar maddeleri içeren atıksuların mikroorganizmalar ile arıtımı sırasında, mikroorganizmalar bu tür bileşikleriyolojik olarak indirgeyemeseler dahi boyar maddenin bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini giderir. Diğer bir değişle, mikroorganizmalar ile yapılan boyar madde giderilme işlemi sırasında hem ayrışma hem de adsorpsiyon meydana gelir. Yapılan bir çalışmada, atıksulardaki azo boyar maddelerin yaklaşık % 10'unun aerobik biyokütleye adsorbe olduğunu, geri kalanının kısmının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiği belirlenmiş ve azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtımının yetersiz olduğu vurgulanmıştır (O'Neill vd., 2000). Bazı boyar maddeleri aerobik olarak parçalayabilen çeşitli mikroorganizmalar mevcuttur. Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması konusunda yapılan çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*, lignin peroksidaz, mangana bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabilmektedir (Robinson vd., 2001, Forgacs vd., 2004).

#### 4.1.2. Anaerobik yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler, karbonhidrat, yağ veya protein gibi büyük molekülü organik maddeleri parçalayarak düşük molekülü ara ürünlere dönüştürür. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak, metanojenik bakteriler asetat ve karbon dioksiti metana indirger. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirlemek amacıyla kullanılır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlar içeren azot halkasına sahip bu boyar maddelerin aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın bir ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak rengin giderilebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon, metan ve karbondioksite dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden, son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyar maddeye taşınmakta ve boyar madde ile reaksiyona girerek

azo bağı indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boyar madde atıklarını renksizleştirmek için ilk adım, azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik arıtım olmalıdır (Robinson vd., 2001).

Ayrıca, azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler oluşabilmektedir. Boyar maddeler, normalde mutajenik veya kanserojenik özelliklere sahip değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle de anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

## **4.2. Kimyasal Yöntemler**

Tekstil atıksularının arıtımında çok uzun zamandan beri kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler, oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve cucurbituril ile arıtmadır.

### **4.2.1. Oksidasyon yöntemleri**

Oksidasyon, kimyasal yöntemler içinde yaygın olarak kullanılan renk bertaraf etme yöntemidir. Bunun en önemli nedeni, uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu, boyar madde molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksuyun arıtılması sağlanır. Tablo 4.3'de çeşitli oksitleyici maddelerin elektrot potansiyelleri verilmektedir.

#### **4.2.1.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II) tuzları (Fenton ayırıcı)**

Fenton metodu, 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından keşfedilmiştir. Hidrojen peroksit-Fe(II) iyonu sistemi Fenton reaktifi olarak bilinmektedir. Fe(II) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) arasındaki zincirleme reaksiyonlar sonucunda hidroksil radikalleri (OH<sup>•</sup>) meydana gelir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptir ve bunlar toksik atıksuların oksidasyonunu sağlar.

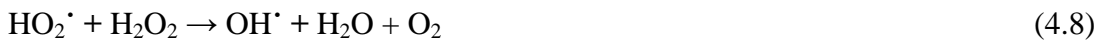
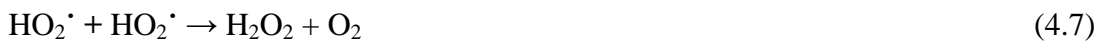
Atıksuların Fenton ayırıcı ile arıtılmasıyla renk yok edildiği gibi adsorbe olabilen organohalojen bileşikler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyar maddelerden kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon

**Tablo.4.3.** Çeşitli oksitleyici elemanlarının oksidasyon potansiyelleri  
(Water Quality Association, Ozon Task Force, 1997)

Oksitleyici Eleman	Oksidasyon Potansiyeli, eV
Hidroksil Radikali	2.84
Ozon	2.07
Hidrojen Peroksit	1.78
Hipoklorit	1.48
Klor	1.36
Hipobromit	1.33
Klor dioksit	0.95

\* Klor (=1.00) baz alınarak hazırlanmıştır.

basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma, sadece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı görülmektedir (Robinson vd., 2001). Fenton oksidasyon prosesleri 4 aşamada meydana gelir. Bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon ve koagülasyon-çöktürmedir. Pignatello ve arkadaşlarına göre (2006) proses esnasında meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir (Hermosilla vd., 2009);



Yüksek aktiviteye sahip hidroksil radikalleri sulu ortamda bulunan organik maddeler ile aşağıdaki reaksiyonları verir (Hermosilla vd., 2009);



Oluşan hidroksil radikalleri, doymamış boyar madde molekülünü parçalayarak molekülündeki kromofor veya kromojen yapıyı yok eder. Böylece boyar maddeler kimyasal olarak bozunarak renksiz hale gelir.

#### 4.2.1.2. Ozonla oksidasyon

Ozon ( $O_3$ ), oksijenin allotropu olup normal şartlarda gazdır. Ozonun kendine has bir kokusu ve mavimsi bir rengi vardır. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, sıcaklığa, pH'ya ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Ozonun elde edilme reaksiyonları 4.11 ve 4.12'de görülmektedir.



Ozon oksidasyonu ile elde edilen renk giderilmesi, boyar maddenin cinsine göre farklılık göstermektedir. Boyama banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi, su tasarrufu sağlamak ve atıksu arıtma tesisinin yükünü azaltmaktadır. Ayrıca ozonla oksidasyon, atıksulara tekstil ya da proseslerinden gelen yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi kirleticilerin de giderilmesine yardımcı olur (Perkins vd., 1995). Atıksuya uygulanan ozon dozajı, toplam renge bağlıdır ve sonuçta bir kalıntı, çamur veya toksik ara ürün oluşmaz. Boyar maddelerdeki kromofor gruplar genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar farklı yöntemlerle kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ancak, bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumu önlemesi ozonla oksidasyonun bir avantajıdır. Yarı ömrünün kısa olması ve sürekli oksidasyonu gerektirdiği için maliyetin yüksek olması yöntemin en büyük dezavantajlarıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunma hızı arttığı için atıksuyun pH'sı sürekli izlenmelidir (Robinson vd., 2001).

#### 4.2.1.3. Fotokimyasal yöntem (İleri oksidasyon yöntemleri)

Bir ışık kaynağı varlığında, güçlü oksidasyon elemanlarının ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ) ve/veya katalizörlerin (Fe, Mn,  $TiO_2$ ) kullanıldığı sistemler ileri oksidasyon prosesleri (AOP: Advanced Oxidation Processes) olarak adlandırılırlar. İleri oksidasyon prosesleri farklı reaktifler kullanmalarına karşı hidroksil radikali üretebilen proseslerdir. Hidroksil radikalleri organik moleküllerin üzerine hücum ederler. Bu atak sırasında seçici davranmamaları, hidroksil radikallerinin atıksu artımında ve atıksulardan kirliliklerin

giderilmesi amacıyla kullanılmasını sağlamaktadır. OH<sup>-</sup> üreten fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri aşağıdaki gibidir (Munter, 2001);

1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>) / UV (Foto-Fenton),
2. TiO<sub>2</sub> / UV/O<sub>2</sub> (Fotokataliz),
3. O<sub>3</sub> (Yüksek pH'ta ozonla oksidasyon pH >8.5),
4. O<sub>3</sub> / UV,
5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV,
6. O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV,
7. Sonofotokatalitik oksidasyon.

İleri oksidasyon prosesleri genellikle, ayrışmaya karşı dirençli ve tehlikeli kirleticileri içeren yeraltı sularının, yüzey sularının ve endüstriyel atıksuların arıtımı için çok güçlü ve seçici olmayan oksitleyici elemanların (hidroksil radikalleri) oluşumunu kapsar. Bu yöntem, boyar madde moleküllerini hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürür. Boyar madde içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azalmasıdır (Alaton vd., 2002).

UV ile hidrojen peroksitin parçalanması sonucu yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikalleri meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar. Bu reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Boyar maddenin giderilme hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'ya, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun bileşimine bağlıdır (Robinson vd., 2001). Boyama banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten daha büyük olan indirgen maddeler içermediğinde ve yeterli miktarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında, pH ~ 7'de yüksek şiddetteki UV etkisi altında iyi bir boyar madde giderilmesi söz konusudur (Slokar ve Marechal, 1998).

Işın altında gerçekleşen Fenton reaksiyonları, Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. Foto-Fenton prosesinde daha fazla hidroksil radikali oluşması nedeni ile gerekli olan

reaksiyon süresi daha kısa olup, reaksiyon koşullarının optimize edilebilmesi daha kolaydır (Forgacs vd., 2004). Foto-Fenton prosesinin esası, UV ışını altında Fe(II) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in reaksiyona girmesi sonucu hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. UV radyasyonu ile gerçekleşen Foto-Fenton prosesinin reaksiyonu şöyledir;



Foto-Fenton reaksiyonu sonucu oluşan OH<sup>•</sup> yanında, yükseltgeme kabiliyeti fazla olan Fe(III) de organik maddelerin parçalanmasında etkilidir.

#### 4.2.1.4. Klorlu bileşikler

Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı, boyar madde giderilmesi için klor kullanımı azalmakla beraber halihazırda klor, hem dezanfektan, hem de yükseltgen özellik taşıması nedeniyle organik maddelerin yükseltgenmesinde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde rengin giderilmesinde Cl<sub>2</sub> ve NaOCl gibi klorlu bileşikler kullanılmaktadır. Klorlu bileşik, boyar madde molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderilmesi de artar. NaOCl'ün sudaki reaksiyonları aşağıdaki gibidir (Kocaer ve Alkan, 2002);



#### 4.2.1.5. Elektrokimyasal yöntem <sup>1</sup>

Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör, bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük, reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler, türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar.

<sup>1</sup> Bu bölüm Kocaer ve Alkan, 2002'den özetlenmiştir.

Önceleri anot olarak sıklıkla grafit kullanılmaktaydı ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum gibi) kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Boyar madde uzaklaştırmada etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem, bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur. Çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili bir boyar madde giderilmesi sağlar. Renk giderilmesi ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Yöntem sırasında tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığı, yüksek akım hızlarının rengin giderilmesinde doğrudan bir etkiye sahip olması nedeniyle elektrik maliyetinin yüksek olması, önemli dezavantajlarıdır.

#### **4.2.2. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi**

Koagülasyon-flokülasyon işlemi, suya kimyasal madde ilavesiyle suda bulunan askıda ve çözülmüş maddelerin sudan uzaklaştırılmasını amaçlar. Koagülasyon-flokülasyon, su arıtımında bulanıklık giderilmesinde, endüstriyel atıksu arıtımında ve askıda katı madde, organik madde, renk, metal iyonu giderilmesinde kullanılır. Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme, kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. En çok kullanılan kimyasallar arasında,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  ve kireç sayılabilir. Kimyasal çöktürme işleminde kullanılan doza bağlı olarak orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderilmesi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alümin nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde, tesis masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

#### **4.2.3. Cucurbituril ile arıtım**

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Yapılan çalışmalar, bu bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyar maddeleri için iyi bir adsorpsiyon yoğunluğuna sahip olduğunu göstermiştir. Robinson ve arkadaşları (2001), giderilme mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boyar madde-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığını ileri sürmüşlerdir. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir cucurbituril prosesi için sabit yataklı adsorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Çoğu kimyasal yöntemde olduğu gibi bu yöntemin de en büyük dezavantajı maliyetidir (Kocaer ve Alkan, 2002).

### 4.3. Fiziksel Yöntemler

#### 4.3.1. Membran filtrasyonu

Membran iki fazı birbirinden ayıran ve özel bir şekilde kimyasal veya organik bileşiklerin transferini sınırlayan bir filtrasyon aracıdır. Membran ayırma prosesleri son yıllarda oldukça geliştirilmiştir. Bu sistemler (Babuşcu, 2007);

1. Termal ayırma sistemlerine göre daha az enerjiye ihtiyaç göstermeleri,
2. Proses suyunun geri devrettirilmesi,
3. Sıvıdaki değerli maddelerin geri kazanılabilmesi,
4. Diğer sürekli proseslere uyum sağlaması,
5. Geniş pH ve sıcaklık değerlerinde çalışılabilmesi

özelliklerine sahip olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Membran ayırma teknikleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodializ olmak üzere dörde ayrılmaktadır. Membranlar, çok ince olmakla beraber yoğunluklarına bağlı olarak sahip oldukları boşluk yapısına göre, organik veya inorganik yapıdaki iyon veya moleküllere geçiş sağlar veya sağlamaz. Membran sistemlerin çalışma prensibi, farklı iyon konsantrasyonuna sahip olan ve aralarında yarı geçirgen (bazı maddelerin geçişine izin verirken, bazılarını izin vermeyen) membran bulunan iki çözeltinin osmotik basınç vasıtasıyla iyon konsantrasyonlarının eşitlenmesinden ibarettir. Bu yöntemle, boyar maddelerin atıksulardan kazanılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi tekrar kullanılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, ortam bileşiminin beklenmedik değişimine ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ayrıca, boyama banyosu çıkış sularındaki boyar maddeler ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ters ozmoz kullanılması durumunda, osmotik basınç farklılıkları uygulamayı sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları, negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidir. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulur. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyar madde içeren atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal maddeler membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1998). Bu da membranların en önemli bir dezavantajıdır. Ayrıca, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın

bertaraf problemleri, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajları da mevcuttur.

#### **4.3.2. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon yöntemleri, kirleticilerin giderilmesinde diğer atıksu arıtım metotlarına göre daha iyi sonuçlar vermektedir. Adsorpsiyon, ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve atıksudan boyar madde uzaklaştırma verimi yüksektir. Adsorpsiyonla rengin giderilmesinde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla rengin giderilmesi özellikle katyonik, mordan ve asidik boyar maddeler için etkilidir. Bununla beraber, bu yöntemle dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyar maddeler için daha az bir renk giderilmesi elde edilir (Kocaer ve Alkan, 2002). Aktif karbon haricinde kullanılan adsorbentler aktif kömür, silika jel, boksit, odun, selüloz türevleri, zeolit, bentonit ve odun külü gibi kolay elde edilen ve ucuz olan adsorbentlerdir. İlk yatırım maliyeti yüksek olan adsorbsiyon proseslerinde, adsorbentin sürekli olarak rejenere edilmesi gerekir. Bu da prosesin işletme maliyetinin yükselmesine sebep olmaktadır. Renk giderilmesinde doğal kil, mısır koçanı ve pirinç kabuğu gibi maddeler de kullanılabilir. Bu maddeler rejenerasyon gerektirmeyecek kadar ucuzdur (Robinson vd., 2001). Adsorpsiyon konusu Bölüm 5'te ayrıntılı olarak incelenecektir.

#### **4.2.3. İyon değişimi**

Boyar madde içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boyar madde sınıfının kısıtlı olmasıdır. Yöntemde atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyar maddeler uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyon sayesinde adsorbent kaybının olmaması ve çözünebilir boyar maddelerin etkin bir şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyar maddeler için pek etkili değildir (Robinson vd., 2001).

## 5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon terimi, bir katının yüzeyine, onu kuşatan akışkan fazdaki atom, iyon ve moleküllerin tutunması eğilimi olarak tanımlanır. Başka bir deyişle adsorpsiyon, akışkan fazda bulunan bileşenlerin, bir katı yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen bir olaydır. Katı üzerinde adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katıya ise adsorbent ya da adsorban denir (Kirk-Othmer, 2001).

Adsorpsiyon olayı, maddenin sahip olduğu moleküller arası çekim kuvvetinden kaynaklanan, maddenin temel özelliklerinin bir sonucu olarak meydana gelir. Katı örgüsü içinde bulunan atomlar/iyonlar, çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, akışkan fazdaki maddeleri katı yüzeyine doğru çeker ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözültideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Katı yüzeyin etrafında düşük potansiyel enerjili bir bölgenin oluşması sonucu, yüzeye yakın yerlerdeki moleküler yoğunluk genel olarak yığın fazdakinden daha fazladır. Ayrıca, çok bileşenli bir sistemde bu yüzeye yakın tabakaların bileşimi genellikle, yüzeye adsorplanan bileşenlerin farklı afiniteye sahip olmaları nedeni ile yığın fazın bileşiminden farklıdır (Kirk-Othmer, 2001).

Adsorpsiyon sıvı ve gaz fazından meydana gelebilir. Katı faz üzerinde gaz adsorplanıyorsa basınç, sıvı adsorplanıyorsa konsantrasyon değişir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa, genellikle sorpsiyon olarak nitelendirilir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Kirk-Othmer, 2001).

### 5.1. Adsorpsiyon Türleri<sup>2</sup>

Adsorpsiyon iki boyutlu bir tutunmadır. Adsorpsiyon, yüzey kuvvetlerinin yapısına bağlı olarak kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilir. Fiziksel adsorpsiyonda başlıca Van der Waals bağları etkili olmakla beraber bazı durumlarda dipol veya kuadrupol etkileşmesine uğramış alanların elektrostatik katkıları da söz konusudur. Tersine, kimyasal adsorpsiyonda katı yüzey ve adsorbat arasındaki elektron alış-veriş

<sup>2</sup> Bu bölüm Kirk-Othmer, 2001'den özetlenerek alınmıştır.

sonucu oluşan kimyasal bağlar önemlidir. Eğer akışkan veya katının yapısı polar ise elektrostatik kuvvetler de görülür.

### 5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış moleküller adsorbent yüzeyine Van der Waals çekim kuvvetleri ile bağlanır. Bu adsorpsiyon polar ve polar olmayan yüzeylerde meydana geldiği için kimyasal adsorpsiyona göre çok daha zayıf bağlar oluşur. Fiziksel adsorpsiyonda katı-katı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-sıvı, katı-gaz olmak üzere 5 tip ara yüzey oluşur. Bunlardan en önemlisi katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeyleridir. Bir gazın bir katı yüzeyde tutunması ile oluşan bir fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon kuvveti, yerçekimi kuvvetinden büyük ancak kimyasal kuvvetten oldukça küçüktür. Fiziksel kuvvetle tutunan molekül, yüzeyde belli konumlara bağlanmaz ve bu nedenle adsorbe olmuş tanecığın yüzeyden ayrılması kolaydır. Bu ayrılma, diğer bir molekülün adsorbe olmuş molekülün yerini alması ile olur. Bu da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farktır.

### 5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

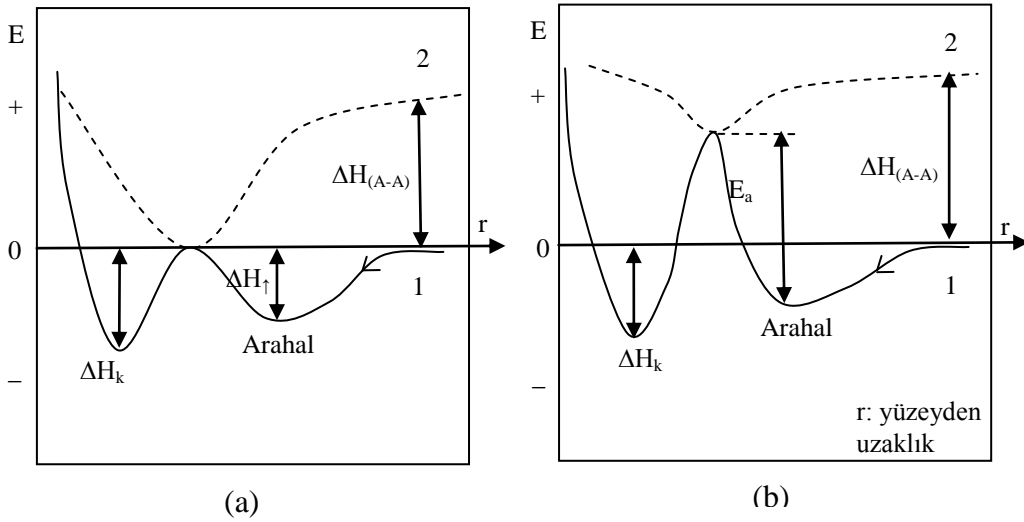
Adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Bir molekül kimyasal olarak adsorplandığında, adsorbentin bir kısmı ile molekülün bir kısmı elektron alışverişi ile birbirine bağlanır. Kimyasal adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür ve bu tür adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetli bir etkileşime sahiptir. Bir yüzey, kimyasal etkileşime uğramış tek molekül tabakası ile kaplanmış ise, bundan sonra adsorbat fiziksel olarak adsorbe olur. Kimyasal adsorpsiyon, düşük gaz basınçlarında olur. Kimyasal olarak adsorplanmış molekülleri uzaklaştırmak genellikle çok güçtür. Bunun için, sistem çok yüksek sıcaklığa kadar (bazen katının hemen hemen erime noktasına kadar) ısıtılmalıdır. Yani, kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülün yüzeyden koparılması için büyük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Bu işlem, adsorbentin deformasyonu veya bozunması ile sonuçlanabilir. Kimyasal adsorpsiyon, en çok katı-gaz, katı-sıvı ikili sistemlerinde görülür. Tablo 5.1'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sistemlerinin genel özellikleri ve aralarındaki temel farklılıklar ve Şekil 5.1'de kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrileri verilmiştir.

**Tablo 5.1.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon parametreleri (Kirk-Othmer, 2001)

PARAMETRE	FİZİKSEL ADSORPSİYON	KİMYASAL ADSORPSİYON
Adsorpsiyon ısı ( $\Delta H^\circ$ )	Düşük, buharlaşma gizli ısısından 2 veya 3 kat daha küçük	Yüksek, buharlaşma gizli ısısından 2 veya 3 kat daha yüksek
Seçiciliği	Seçici değil	Önemli derecede seçici
Adsorplanmış fazın yapısı	Adsorplanmış madde disosiasyona uğramadığı için tek veya çok tabaka	Adsorplanmış madde disosiasyona uğradığı için tek tabaka
Sıcaklık aralığı	Nispeten düşük sıcaklıklar	Geniş sıcaklık aralığı
Adsorpsiyon kuvvetleri	Adsorplayıcı polarize olduğu için elektron transferi olmaz	Adsorbat ve yüzey arasında eletron transferi ile bağ oluşumu
Geri dönüşümlülük	Hızlı, aktifleşmiş, tersinir	Hızlı, aktifleşmiş, tersinmez

## 5.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi, entropi, serbest enerji değişimleri ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi;



**Şekil 5.1.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerji eğrileri: a) Aktiflenmemiş kimyasal adsorpsiyon, b) Aktiflenmiş kimyasal adsorpsiyon, (Kirk-Otmer, 2001).

şeklinde yazılabilir. Sabit basınç ve sıcaklıkta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli ( $\mu_a$ ), gazın kimyasal potansiyeline ( $\mu = \mu^\circ + RT \ln[P/P^\circ]$ ) eşit olacağından sırasıyla,

$$\mu_a = \mu^\circ + RT \ln(P/P^\circ) \quad (5.2)$$

$$\ln(P/P^\circ) = \frac{\mu_a - \mu^\circ}{RT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (5.3)$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln(P/P^\circ) = RT \ln(K) \quad (5.4)$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada,  $\mu^\circ$ ,  $\mu_a$  ve  $\mu$  sırasıyla kJ/mol cinsinden standart fazın, adsorplanmış fazın ve gaz fazının kimyasal potansiyelleri; P ve  $P^\circ$  sırasıyla bar cinsinden denge anındaki basınç ve doymuş buhar basıncı; R (8.314 J/mol.K), ideal gaz sabiti; T (K), mutlak sıcaklık;  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol), serbest enerji değişimi ve K denge sabitidir. Adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında  $K = P^\circ/P$  ilişkisi vardır. Sulu fazdan adsorpsiyon söz konusu olduğu durumda ise adsorpsiyon denge sabiti  $K = C_{Ae}/C_{Se}$  şeklinde tanımlanmaktadır (Doğan ve Alkan, 2003). Burada  $C_{Ae}$  ve  $C_{Se}$  sırasıyla mol/L cinsinden adsorbent yüzeyinin ve çözeltinin denge konsantrasyonunu ifade etmektedir. Eşitlik 5.3 ve 5.4 kullanılarak,

$$\left( \frac{\delta \ln K}{\delta T} \right)_n = - \left( \frac{\delta \ln P}{\delta T} \right)_n = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = \frac{q_{iz}}{RT^2} \quad (5.5)$$

şeklinde Van't Hoff eşitliği yazılabilir. Burada,  $\Delta H^\circ$  ve  $q_{iz}$ , kJ/mol cinsinden adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini temsil etmektedir. Eşitlik 5.5'in farklı sıcaklık ve denge sabitlerinde integrali alınır, aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (5.6)$$

Burada,  $K_1$  ve  $K_2$  birinci ve ikinci durumdaki denge sabitlerini,  $T_1$  ve  $T_2$  birinci ve ikinci durumdaki mutlak sıcaklıkları ve  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) ise entalpi değişimini temsil etmektedir. Eşitlik 5.6'ya göre;  $1/T$  'ye karşı, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen

adsorpsiyon işlemlerinden elde edilen izoterm sabilerinin (Langmuir izoterm sabiti,  $b = K'$ ) logaritması grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ) bulunabilir.

Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma ısısı çıkarılarak bulunur. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entalpisi arasındaki ilişki,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5.7)$$

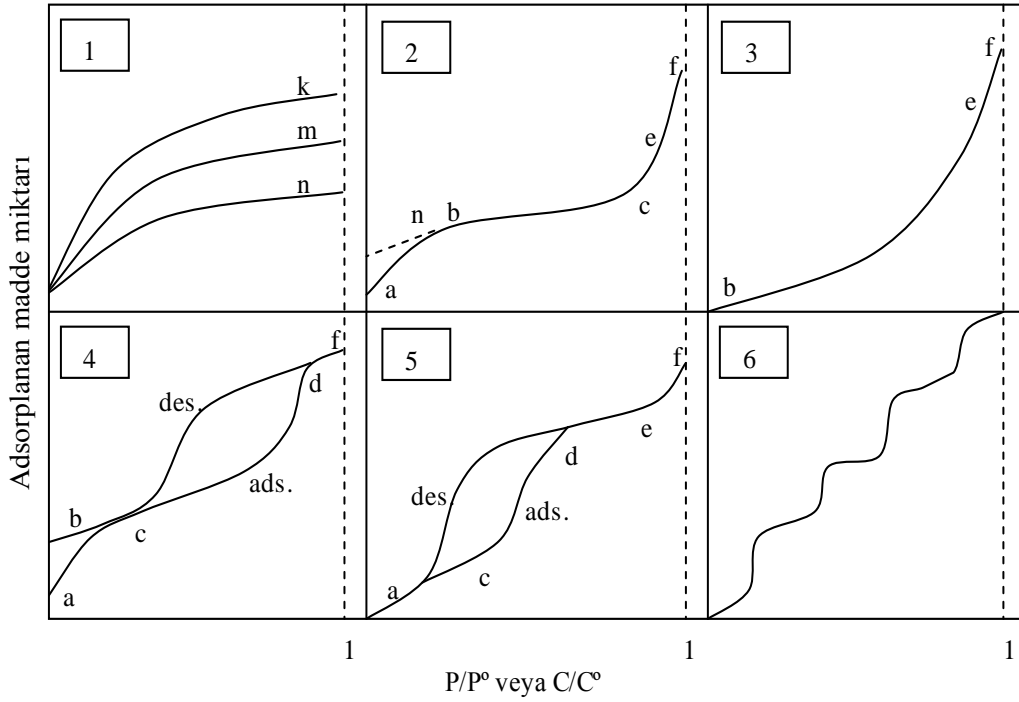
eşitliği ile verilir ve bu ilişkiden adsorpsiyon entropisi bulunur (Sarıkaya, 2000). Burada,  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol), adsorpsiyon serbest entalpisi,  $\Delta S^\circ$  (kJ/mol.K), adsorpsiyon entropisi ve T (K) ise mutlak sıcaklıktır.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleşen adsorpsiyon sırasında  $\Delta G^\circ$  daima eksi işaretlidir. Diğer yandan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden  $\Delta S^\circ$  daima eksi işaretlidir.

### 5.3. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Sabit sıcaklıkta adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Şekil 5.2'de tipik adsorpsiyon izotermi görülmektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözüldüden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki  $P/P^\circ$  bağıl denge basıncını,  $C/C^\circ$  ise bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Buradaki  $P^\circ$  doymuş buharın basıncını,  $C^\circ$  ise doymuş çözüldünün konsantrasyonunu yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermi  $P/P^\circ$  yerine P denge basıncı,  $C/C^\circ$  yerine C denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki  $P/P^\circ = 1$  ya da  $C/C^\circ = 1$  değerlerinde adsorbat yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselen noktaya gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Şekilde verilen 6 tip izoterm özellikleri aşağıdaki gibidir (Sarıkaya, 2000);

1. Tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Mikrogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine benzemektedir. Adsorplama kabiliyeti yüksek olan



Şekil 5.2. Karakteristik adsorpsiyon izoterm şekilleri (Baysal, 1956; Sarıkaya, 2000).

mikrogözeneklerin yüzeyleri tek tabaka olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k, n, m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından  $n_m$  tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak belirlenebilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorbat sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden  $n_m$  tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.

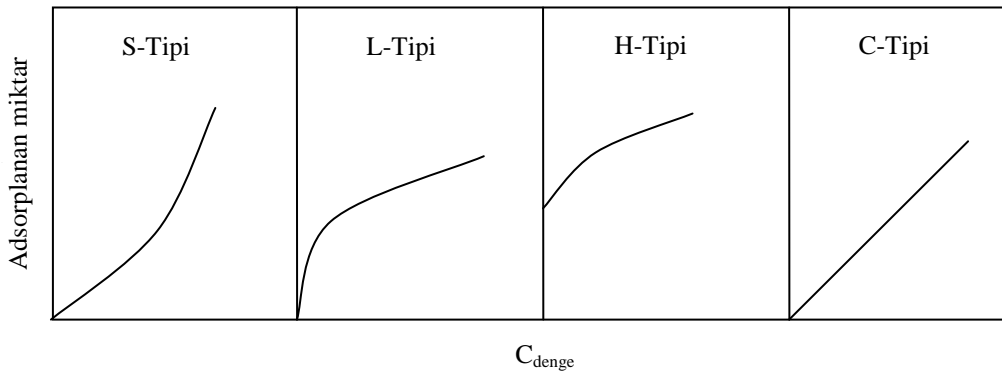
4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerезisi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş

ağızlarından boşalması ile açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı veya çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve sıvı fazdan adsorpsiyonu dört gruba ayırmıştır. Bunlar; L-, S-, H-, ve C- tipleridir. Bu gruplamanın temeli, izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanır (Kipling, 1965, Günhan, 2006'dan). Giles'e göre sıvı fazdan adsorpsiyon için izoterm tipleri Şekil 5.3'de görülmektedir. L-tipi izoterm, Langmuir izotermi olarak adlandırılır. Bu tipte başlangıç eğimi, çözeltildeki madde konsantrasyonu ile artmaz. İzoterm derişim eksenine konkavdır. S-tipi izoterm, katı içindeki çözeltilinin konsantrasyonun artması ile artan bir başlangıç eğimiyle karakterize edilir. H-tipi izoterm, L- tipi izotermin aşırı uç şeklindedir. Aşırı seyreltik çözeltilde bile adsorbent ile adsorbat arasında çok yüksek bir ilgi vardır. Bu izotermde, başlangıç eğimi çok büyüktür. C-tipi ise, mümkün olan maksimum adsorpsiyona kadar, katı yüzeyindeki çözeltili konsantrasyonundan bağımsız ve sabit kalan eğim ile karakterize edilir. Bu tip



Şekil 5.3. Giles'e göre sıvı fazda adsorpsiyon için izoterm tipleri (Günhan, 2006)

izoterm, maddenin ara yüzey ile ara yüzeyin yakınındaki çözelti arasında sabit dağılım ile veya adsorbatın yüzey fazlarının artışı ile adsorpsiyon yüzeyinin orantılı olarak artmasından elde edilir.

#### 5.4. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Adsorpsiyon denge durumunu açıklamak için pek çok adsorpsiyon izoterm eşitliği geliştirilmiştir. Tablo 5.2’de sıkça kullanılan bazı adsorpsiyon izoterm eşitlikleri ve bu eşitliklerin lineerleştirilmiş halleri verilmiştir.

Irving Langmuir tarafından tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözülden adsorpsiyon için Langmuir eşitliği türetilmiştir. Langmuir eşitliği için şu varsayımlar yapılmıştır;

1. Adsorbentin bütün yüzeyi eşit aktiviteye sahiptir.
2. Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
3. Bütün adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir.
4. Yüzeyin her noktası aynı özelliktedir.
5. Moleküller yüzeye sadece tek tabaka halinde adsorbe olurlar.
6. Adsorpsiyonun başlangıcında yüzeye çarpan her molekül yüzeye tutunabilirken adsorpsiyon ilerledikçe sadece yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorbe olabilir.
7. Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir izotermi ayırma faktörü ( $R_L$ ), adsorpsiyon izoterm tipi hakkında bilgi verir.  $R_L$ ,  $C_o$  (mmol/L), en yüksek başlangıç konsantrasyonu ve  $b$  (L/mmol), Langmuir sabiti olmak üzere aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (5.8)$$

Buna göre,  $R_L = 0$  ise adsorpsiyon izotermi tersinmezdir;  $0 < R_L < 1$  ise adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir;  $R_L = 1$  ise adsorpsiyon izotermi doğrusaldır;  $R_L > 1$  durumu ise izotermin uygun olmadığını gösterir (Ferrero, 2007).

**Tablo 5.2.** Bazı izoterm eşitlikleri ve lineerleştirilmiş formları

Eşitlik	İzoterm Eşitliği	Lineerleştirilmiş Eşitlik	Kaynak
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$ (5.9)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m}$ (5.10)	Langmuir, 1916
<b>Freundlich</b>	$q_e = k_F \cdot C_e^{n_F}$ (5.11)	$\ln[q_e] = \ln[k_F] + \frac{1}{n_F} \ln[C_e]$ (5.12)	Freundlich, 1906
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$q_e = q_{DR_m} \cdot \exp\left[-\frac{R \cdot T}{\beta \cdot E_o} \ln \frac{C_e}{C_s}\right]$ (5.13)	$\ln[q_e] = \ln[q_{DR_m}] - \beta \cdot \varepsilon^2$ (5.14)	Dubinin ve Radushkevich, 1947
<b>Frumkin*</b>	$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a \cdot \theta} = k \cdot C_e$ (5.15)	$\ln \frac{\theta}{(1-\theta)C_e} = \ln[k] + 2a \cdot \theta$ (5.16)	O'Hanlon ve Forster, 2000
<b>Temkin</b>	$q_e = K_T \cdot \ln[a_T \cdot C_e]$ (5.17)	$q_e = K_T \cdot \ln[a_T] + K_T \cdot \ln[C_e]$ (5.18)	Temkin ve Pyzhev, 1940
<b>Elovich</b>	$\frac{q_e}{q_{Em}} = k_E \cdot C_e \cdot \exp\left[-\frac{q_e}{q_{Em}}\right]$ (5.19)	$\ln\left[\frac{q_e}{C_e}\right] = \ln[q_{Em} \cdot k_E] - \frac{q_e}{q_{Em}}$ (5.20)	Elovich ve Larinov, 1962

(Bu tabloda kullanılan sembollerin açıklaması ve birimleri semboller listesinde verilmiştir.)

\*Frumkin eşitliğinde  $\theta = q/q_m$ 'dir.

Çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılan fakat gazların adsorpsiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılan Freundlich izotermi, Langmuir eşitliğinden türetilmiş ve ideal olarak temiz ve homojen katı yüzeylerindeki adsorpsiyon için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından geliştirilmiş bir ifadedir (Sarıkaya, 2000).

Dubinin ve Radushkevich, Polanyi karakteristik eğrisinin mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Dubinin-Radushkevich eşitliği, aktif karbon ve diğer mikrogözenekli adsorbentlerde yaygın olarak uygulanabilmektedir. Dubinin-Radushkevich eşitliği sıvı fazdan adsorpsiyon için  $\epsilon$  Polanyi sabiti;

$$\epsilon = \left[ RT \ln \left( \frac{1}{C_e} + 1 \right) \right] \quad (5.21)$$

ifadesiyle verilir. Adsorpsiyonda iyon değişiminin baskın olup olmadığını gösteren enerji ifadesi ( $E_o$ );

$$E_o = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (5.22)$$

şeklinde tanımlanır ve  $E_o$ 'nin 8-16 kJ/mol aralığında olması adsorpsiyonda iyon değişiminin etkin olduğunu gösterir. Eşitlik 5.21 ve 5.22'de,  $C_e$  (mmol/L), dengedeki çözelti konsantrasyonu;  $T$  (K), mutlak sıcaklığı;  $R$  (8.314 J/mol.K), ideal gaz sabitini;  $\beta$  ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ), adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti ve  $E_o$  (J/mol) ise serbest enerjiyi göstermektedir.

Kimyasal adsorpsiyon için türetilen Temkin eşitliği, tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermine göre adsorpsiyon ısısının sıcaklığa bağlılığı Freundlich eşitliğindeki gibi logaritmik değil, lineerdir.

## 5.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sırasında, akışkan fazdaki maddelerin adsorbent tarafından adsorplanması aşağıda verilen 4 ana basamakta gerçekleşir;

1. Gaz ya da sıvı fazından adsorpsiyonda, adsorbat adsorbent etrafında bir film tabakası oluşturacak şekilde yayılır. Akışkan fazın karıştırılması durumunda, oluşan bu film tabakasının kalınlığı azalır ve bu nedenle karıştırma durumunda bu basamak genel olarak ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler.
3. Bu basamakta adsorbat, adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son olarak, adsorbat adsorbentin gözenek yüzeyine tutunur.

Adsorpsiyon hızını en yavaş basamak belirler. Adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise yani karıştırmanın olmadığı durum söz konusu ise, en yavaş basamak 1. basamaktır ve adsorpsiyon hızını bu basamak belirler. Son basamak, ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan bu basamak hız belirleyici bir basamak değildir. Yani, iyi bir karıştırma olduğu düşünüldüğünde adsorpsiyon hızını 2. ve 3. basamaklar belirler. 2. basamak, adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir (Ho ve McKay, 1998-a; Ho ve McKay, 1998-b).

Mikrogözenekli katıların adsorpsiyon kinetiği farklılıklar arz eder. Adsorbatın mikrogözeneklere girebilmesi için önce yüzey bariyerlerini geçmesi gerekir. Moleküler elek gibi çok gözenekli katılarda difüzyon olayı aktifleşmiş difüzyondan dolayı daha karmaşıktır. Bu gibi nedenlerden dolayı, gözeneksiz ve mikrogözenekli katılarda gözenek içine difüzyon ihmal edilebilir. Bu durumda adsorpsiyon kinetiği, dışarıya doğru difüzyon ve moleküler adsorpsiyon-desorpsiyon prosesleri vasıtasıyla belirlenebilir.

Adsorpsiyonun zamanla nasıl bir tutum sergilediğini belirlemek amacıyla adsorpsiyon kinetik modelleri geliştirilmiştir. Çokça kullanılan bazı adsorpsiyon kinetik model eşitlikleri ve lineerleştirilmiş formları Tablo 5.3'te verilmiştir.

Por difüzyonu kinetik modeli kullanılarak adsorpsiyon difüzyon hız sabiti, sınır tabaka kalınlığı ve adsorpsiyonun kütle transfer kontrollü olup olmadığı hakkında bilgi edinilebilir.

Kuo ve Lotse (1973) tarafından geliştirilen modifiye Freundlich kinetik modeli yüzey yükünün ve iyonik şiddetin adsorpsiyon üzerine etkisini değerlendirmek için kullanılmaktadır.

**Tablo 5.3.** Bazı kinetik model eşitlikleri ve lineerleştirilmiş formları (Önal, 2006)

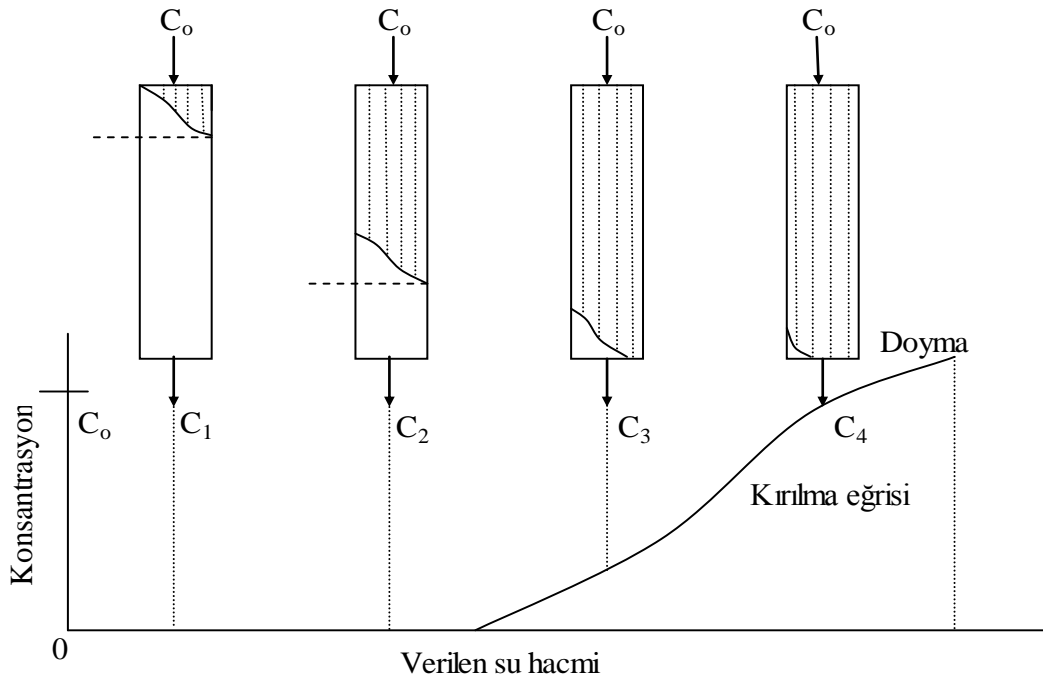
<b>Kinetik Model</b>	<b>Kinetik Eşitlik</b>	<b>Lineerleştirilmiş Eşitlik</b>	<b>Kaynak</b>
<b>Yalancı birinci mertebe</b>	$\frac{dq}{dt} = k_1[q_e - q]$ (5.23)	$\log[q_e - q] = \log[q_e] - \frac{k_1}{2.303} t$ (5.24)	Barrett vd., 1951
<b>Yalancı ikinci mertebe</b>	$\frac{dq}{dt} = k_2[q_e - q]^2$ (5.25)	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (5.26)	Ho ve McKay, 1998-a
<b>Elovich</b>	$\frac{dq}{dt} = \alpha_E \cdot e^{-\beta_E q}$ (5.27)	$q = \frac{1}{\beta_E} \ln[\alpha_E \beta_E] + \frac{1}{\beta_E} \ln[t]$ (5.28)	Cheung vd., 2000
<b>Por difüzyonu</b>	$q = k_{int} \cdot t^{1/2} + C$ (5.29)	$q = k_{int} \cdot t^{1/2} + C$ (5.30)	Weber ve Moris, 1963
<b>Modifiye Freundlich</b>	$q = k_{mF} \cdot C_o \cdot t^{1/m_{KL}}$ (5.31)	$\ln[q] = \ln[k_{mF} \cdot C_o] + \frac{1}{m_{KL}} \ln[t]$ (5.32)	Kuo ve Lotse, 1973
<b>Bangham</b>	$\log\left[\frac{C_o}{C_o - q \cdot m}\right] = \frac{k_o \cdot m}{2.303 \cdot V} + t^\alpha$ (5.33)	$\log\left[\log\left(\frac{C_o}{C_o - q \cdot m}\right)\right] = \log\left(\frac{k_o \cdot m}{2.303 \cdot V}\right) + \alpha \cdot \log[t]$ (5.34)	Aharoni ve Ungarish, 1977

(Bu tabloda kullanılan sembollerin açıklaması ve birimleri semboller listesinde verilmiştir.)

## 5.6. Sürekli Sistemde Adsorpsiyon

Kesikli sistemde yapılan adsorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyonun gidişatı hakkında yararlı bilgiler sağlar fakat, pratikte uygulanması pek kullanışlı değildir. Sürekli akışlı sabit yataklı kolon sistemleri, yüksek kalitede çıkış akımı elde edilebilmesi sebebiyle pratikte oldukça sık kullanılır.

Sürekli akışlı sabit yataklı sistemlerde, arıtılan atıksuyun kolon çıkışındaki kirletici madde konsantrasyonu zamanla artar. Aşağı akışlı kolonlar ele alınırsa, kolona beslenen atıksu ilk olarak kolon yatağındaki üst tabaka ile temasa girer; kolon içerisinde ilerleyen atıksuyun kirlilik konsantrasyonu sürekli artarak giderilir ve neticede çıkış akımında madde konsantrasyonu sıfır olarak çıkar. Sürekli akış ile kolondaki adsorpsiyon bölgesi aşağıya doğru inmeye başlar. Adsorpsiyonun gerçekleştiği bölgenin kolonun alt kısmına doğru yaklaşmasıyla çıkış akımında belirli bir konsantrasyon oluşur. Bu noktaya kırılma eğrisi noktası denir. Adsorpsiyon bölgesinin kolonun en alt kısmında gerçekleşmesiyle çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna ulaşana kadar yükselir. Bu noktaya doyma noktası denir. Kırılma noktası ve adsorpsiyon bölgeleri arasındaki ilişki Şekil 5.4’de verilmiştir. Kırılma noktasına ulaşılması için geçen süre (Balcı, 2007);



Şekil 5.4. Kırılma noktası ve adsorpsiyon bölgeleri arasındaki ilişki (Balcı, 2007).

1. Yatak derinliğinin azalmasıyla,
2. Adsorbent partikül çapının artmasıyla,
3. Giriş debisinin artmasıyla,
4. Giriş konsantrasyonunun artmasıyla

düşer.

Sürekli akışlı kolonlarda tasarım ve teori kırılma eğrisi üzerine kuruludur. Şekil 5.5’de kırılma eğrisi ve adsorbent verimliliği arasındaki ilişki verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kırılma eğrisinin üzerindeki bölge kullanılmış adsorbenti, altında kalan bölge ise henüz daha kullanılmamış adsorbenti gösterir. Birim yatak hacmi başına artılan atıksu miktarı (YH, L);

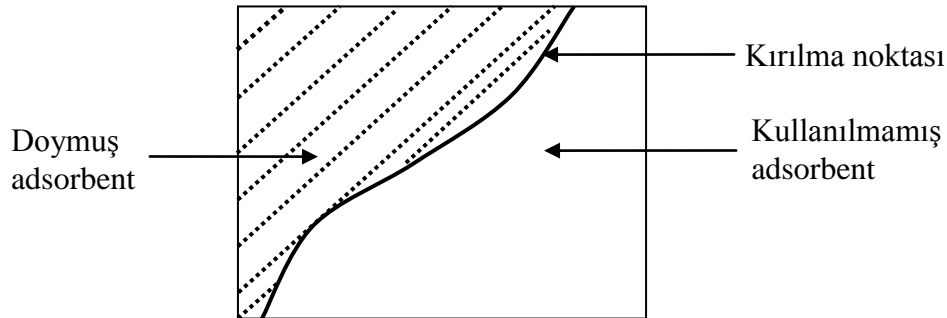
$$YH = \frac{V_F}{V_R} = \frac{Q \cdot t}{V_R} \quad (5.35)$$

$$\frac{YH}{t} = \frac{Q}{V_R} \quad (5.36)$$

şeklinde hesaplanır. Boş yatak temas zamanı (BYTZ) ve adsorpsiyon süresi (t) sırasıyla aşağıdaki eşitliklerden bulunur (Balcı, 2007);

$$BYTZ = \frac{V_R}{Q} \quad (5.37)$$

$$t = \frac{V_F}{Q} = YH \cdot BYTZ \quad (5.38)$$



Şekil 5.5. Kırılma eğrisi ve adsorbent verimliliği arasındaki ilişki (Droste, 1997; Balcı, 2007'den).

Bu ifadelerde;  $V_F(L)$ , adsorpsiyon işlemi sırasında kolondan geçen toplam su hacmini;  $V_R(L)$ , sabit yatak hacmini;  $BYTZ$  (dk), boş yatak temas süresini;  $Q$  (L/dk), atıksu debisini;  $t$  (dk), adsorpsiyon süresini temsil etmektedir (Özdemir ve Turan, 2007).

Yukarı akışlı sabit yataklı kolonlarda kullanılan adsorbent adsorplama kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan bazı sürekli sistem performans eşitlikleri Tablo 5.4’de verilmiştir.

Bohart ve Adams, sürekli akışlı kolon sistemlerinin performanslarını tahmin edebilmek için yüzey reaksiyon oranı üzerine kurulu bir teori geliştirmişlerdir. Bohart ve Adams eşitliği, Eşitlik 5.40’da verilmiştir. Bohart-Adams eşitliğinden, başlangıç anında çıkış konsantrasyonunun istenilen kırılma noktası konsantrasyonunu aşmaması için gerekli olan minimum yatak derinliğini ( $D_{min}$ ) belirlemek mümkündür. Bohart-Adams eşitliğinde  $t=0$  yazılarak elde edilen eşitlikten (Eşitlik 5.39)  $D_{min}$  hesaplanabilir (Netpradit vd., 2004).

$$D_{min} = \frac{U}{K.N_o} \ln \left[ \frac{C_o}{C_b} - 1 \right] \quad (5.39)$$

Burada;  $D_{min}$  (m), kırılma noktası konsantrasyonunu aşmaması için gerekli olan minimum yatak hacmi;  $N_o$  (mmol/L), birim yatak hacmi başına ortalama adsorpsiyon

**Tablo 5.4.** Sürekli sistem performans eşitlikleri (Hamdaoui, 2009’dan)

	Eşitlik	Kaynak
<b>Bohart-Adams</b>	$t_b = \frac{N_o \cdot D}{C_o \cdot U} - \frac{1}{K \cdot C_o} \cdot \ln \left[ \frac{C_o}{C_b} - 1 \right]$ (5.40)	Bohart ve Adams, 1920
<b>Yatak derinliği servis zamanı</b>	$t_b = \frac{N_o}{C_o \cdot U} [Z - Z_o]$ (5.41)	Hutchins, 1973
<b>Clark</b>	$\ln \left[ \left( \frac{C_o}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln[A] - r \cdot t$ (5.42)	Clark, 1987
<b>Wolborska</b>	$\ln \left[ \frac{C}{C_o} \right] = \frac{\beta_a \cdot C_o}{N_o} t - \frac{\beta_a \cdot Z}{U}$ (5.43)	Wolborska, 1989
<b>Thomas</b>	$\ln \left[ \frac{C_o}{C} - 1 \right] = \frac{k \cdot q_o \cdot m}{Q} - k_T \cdot C_o \cdot t$ (5.44)	Thomas, 1948

(Bu tabloda kullanılan sembollerin açıklaması ve birimleri semboller listesinde verilmiştir.)

kapasitesi;  $C_o$  ve  $C_b$  sırasıyla mmol/L cinsinden yatağa ilk giriş ve kırılma noktası konsantrasyonları;  $U$  (m/st), lineer akım hızı ve  $K$  (L/mmol.st) ise adsorpsiyon sabitidir.

Bohart-Adams eşitliğinden görüldüğü üzere,  $t_b$ 'ye karşı  $D$  grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğimi  $N_o/C_o.V$  ve kayması ise  $1/K.C_o.ln(C_o/C_b-1)$ 'e eşittir ve bu eğim ve kaymadan  $N_o$  ve  $K$  değerleri hesaplanabilir. Bu doğruya YDSZ (Yatak derinliğine bağlı servis zamanı) doğrusu denir. Bohart-Adams eşitliğine dayanılarak sabit yataklı sistemlerde debi ve kolon hacmi ile belirlenen BYTZ değerinin artmasıyla kırılma noktasına kadar artılan su hacminin arttığı ifade edilmektedir (Panswad ve Luangdilok, 2000).

Hutchins tarafından geliştirilen yatak derinliği servis zamanı eşitliğindeki  $Z_o$  (m), kritik yatak derinliği ile ilgili bir parametredir ve çıkış akımlarındaki kirliliklerin belirli bir zamandan önce serbest kalmasını engellemek için teorik olarak ihtiyaç duyulan minimum adsorbent yüksekliği olarak tanımlanır (Hamdaoui, 2009).

Clark Eşitliği, Freundlich izotermi ile kütle transfer modelinin kombinasyonu şeklinde geliştirilmiş bir modeldir. Eşitlikteki  $n$ , Freundlich sabitini;  $A$  ve  $r$  ise Clark sabitlerini temsil etmektedir. Clark sabitleri Eşitli 5.45 ve 5.46'dan hesaplanabilir.

$$A = \exp\left(\frac{K_c \cdot N_o Z}{U}\right) \quad (5.45)$$

$$r = K_c \cdot C_o \quad (5.46)$$

Burada,  $N_o$  (mmol/L), adsorpsiyon kapasitesini;  $C_o$ , (mmol/L), başlangıç anındaki çözelti konsantrasyonu;  $Z$  (m), dolgulu yatak yüksekliğini;  $U$  (m/st), lineer akış hızını,  $r$  (1/st) ve  $K_c$  (L/mmol.st) ise Clark sabitlerini ifade etmektedir (Hamdaoui, 2009).

Düşük konsantrasyonlu kırılma eğrisi durumundaki difüzyon mekanizmasını tanımlamak için genel kütle transfer eşitliğine dayanılarak geliştirilen Wolborska eşitliği Eşitlik 5.43'te verilmiştir. Bu modelde, kısa yatak boyunda veya yüksek çözelti akış hızında, aksiyal yöndeki difüzyonun ihmal edilebilir olduğu gözlenmiştir.

Eşitlik 5.44'de verilen Thomas eşitliği Bohart-Adams eşitliği analizinden yola çıkılarak türetilmiş eşitliklerden birisidir.

## 6. ŞEKER PANCARI KÜSPESİ HAKKINDA BİLGİ

### 6.1. Şeker Pancarının Bileşimi

Şeker pancarı, ülkemizi de içine alan ılıman iklime sahip kuşakta yetiştirilmektedir. Pancarın yapısında % 4-5 hücre dokusu, % 4-5 kimyasal bağlı su ve % 90-95 öz suyu vardır. Şeker pancarının bileşimi, toprağın özellikleri, iklim, gübreleme, pancar cinsi, söküm tarihi ve programı, silolama şartları gibi pek çok şarta bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle pancarın bileşimi hakkında kesin değerler vermek mümkün değildir. Tablo 6.1'de şeker pancarında bulunan önemli maddelerin miktarları örnek bir pancar analizi şeklinde verilmektedir.

Şeker pancarında, % 4.8-9.7 pektin ve bünyesinde bulunan sakkarozun % 0.3-0.4'ü kadar rafinoz bulunur. Pancar içerisinde malon, kehribar, glutar, adipin, limon, süt, oksalik asit gibi asitler mevcuttur. Şeker teknolojisinde, pancarın yapısında bulunan ve fabrikasyonda melasa kadar gidebilen azota, zararlı azot denir. Bu tip azotu taşıyan azotlu maddeler aminoasitler ve bitki bazlarıdır.

**Tablo 6.1.** Şeker pancarının tipik bileşimi (Bozok vd., 1971)

Maddeler	% Miktarı
Su	76.5
Kuru madde	23.5
Sakkaroz	16.5
Potasyum (K <sub>2</sub> O olarak)	0.25
Sodyum (Na <sub>2</sub> O olarak)	0.04
Kalsiyum (CaO olarak)	0.06
Mağnezyum (MgO olarak)	0.06
Fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> olarak)	0.08
Kükürt (SO <sub>3</sub> olarak)	0.03
Saponinler	0.14
Şeker dışı çözümlü organik maddeler	1.65
Protein	0.625
Amidler, betain vs.	0.435
Toplam azot	0.170

## 6.2. Şeker Fabrikasyonu ve Şeker Pancarı KÜspsinin Eldesi

Genel olarak şeker pancarından şeker üretim prosesleri başlıca üç kısımdan oluşmaktadır;

1. Meydan işleri ve pancarın işlenmeye hazırlanması
2. Ham fabrika işlemleri
3. Rafineri işlemleri

Şeker pancarı ekimi yapıldıktan sonra yılın belli aylarında sökülür. Söküm genellikle Eylül-Kasım ayları arasında yapılır ve sökümü yapılan pancarlar işlenmek üzere fabrikaya taşınır. Fabrikaya ulaşan pancarlar meydan işletmesinin kontrolünde günlük işletmeye veya silolara yönlendirilir. Pancarın silolardan fabrika binasına taşınmasında 3 atü basınçtaki su kullanılır. Pancar silolardan geçtikten sonra sırasıyla pancar kanalı, pancar ayar çarkı, taş tutucu ve ot tutucudan geçirilerek yıkama teknesine alınır.

Ham fabrika kısmındaki işlemler ise aşağıdaki bölümlerden oluşur;

1. Pancarın kıyılması
2. Ekstraksiyon işlemleri
3. Filtrasyon
4. Şerbetin arıtımı
5. Berrak şerbetin arıtımı

Pancar yıkama istasyonunda işletmeye hazır hale getirilen pancarlar, pancar bıçaklarından geçirilerek doğranır. Bir bant kantarında ağırlık tartımının ardından bu kıyımlar difüzyon işlemi öncesi haşlama teknesine gönderilir. Haşlama teknesine gelen kıyımlar, kule difüzörden gelen pancara göre % 300-350 oranındaki 68-72 °C sıcaklığındaki ham şerbetle karıştırılarak haşlanır. Burada şerbetin bir bölümü çekilerek arıtılmak üzere şerbet arıtım istasyonuna gönderilirken kalan kısım kıyımla birlikte difüzyon kulesinin altından kuleye verilir. Difüzörde kıyımlar ortada dönen mile bağlı kanatlar yardımıyla yukarı doğru çıkarken, yukarıdan küspe çıkış helezonunun altından verilen difüzyon besleme suyu ile temas eder. Ters akım prensibine göre su, aşağı doğru inerken kıyımların şekerini alır, kıyım yukarı doğru hareket ederken şekerini kaybeder.

Kıyım, yukarıya ulaştığında küspe çıkış helezonlarıyla dışarı alınarak küspe preslerinden geçirilir. Böylece şeker pancarı küspesi yan ürün olarak elde edilir. Difüzörün alt bölümüne ulaşan şerbet ise süzgeçlerden geçirildikten sonra kule dönüş şerbeti yolundan haşlamaya yeni gelen kıyımla karıştırılmak üzere gönderilir. Bu işlem süreklidir. Difüzörde elde edilen şerbete ham şerbet denir. Ham şerbet, az veya çok gri renkte, kolayca köpüren, % 12-17 kuru madde içeren bir şerbettir. Bu kuru maddenin % 85-90'i sakkaroz, geriye kalanı ise şeker dışı maddelerdir (URL-2).

Ham şekerden kaynatıp, yoğunlaştırarak kristal halde şeker elde etmek mümkün değildir. Ham şerbet, iki kademe kireçleme ve iki kademe karbonatlama işlemine tabi tutularak artırılır. Kandil filtrelerde şerbet süzülerek % 13-15 şeker içerikli sulu şerbet elde edilir. Bundan sonra şerbet aşağıdaki kademelerden geçirilerek kristal şeker olarak elde edilir;

1. Tephir istasyonlarında % 60-65 kuru madde içeren koyu şerbet üretimi
2. Vakum kazanlarında % 92-93 kuru madde içeriği elde edene kadar pişirim işlemi
3. Pişen lapanın kristalizatöre (refrijerant) alınarak soğutulması
4. Santrifüjlerde kristal şekerin şuruptan ayrılması
5. Kurutma-eleme-ambalajlama

### 6.3. Şeker Pancarı Küspesinin Bileşimi ve Yapısı<sup>3</sup>

Pancar küspesi esas itibariyle suda çözünürlüğü çok sınırlı olan selüloz, hemiselüloz ve pektin gibi karbonhidratlardan meydana gelmiştir. Bunun yanında küspede kendi ağırlığının % 3-5'i kadar ekstraksiyon işleminden kalan sakkaroz, % 2-4'ü kadar lignin ve % 8'i kadar ham protein bulunmaktadır (Vogel, 1991). Şeker pancarı küspesinin içeriği ve yaklaşık bileşimi Tablo 6.2'de verilmiştir. Küspedeki selüloz, D-glikoz birimlerinin C-1 ve C-4 karbon atomlarından  $\beta$ -glikozitler halinde bağlanarak meydana getirdiği polisakkarit formundaki bir polimerizasyon ürünüdür. Selüloz sıcak suda çözünmez ve seyreltik asitlerden ve bazlardan çok az etkilenir. Bu özelliklerinden ötürü, şekerin ekstraksiyonu sırasında küspede kalır (Bozok vd., 1971). Şeker pancarı küspesinde bulunan pektin D-galakturonik asit birimlerinin C-1 ve C-4 karbon atomlarından bağlanmasıyla oluşan bir homopolimer kısımla, D-galakturonik asit ve L-ramnozun birleşerek oluşturduğu ana zincir ve diğer şekerlerin L-ramnoza bağlanarak oluşturduğu yan zincirlerden meydana

<sup>3</sup> Bu bölüm Arslanoğlu, 2008'den bazı alıntılar yapılarak hazırlanmıştır.

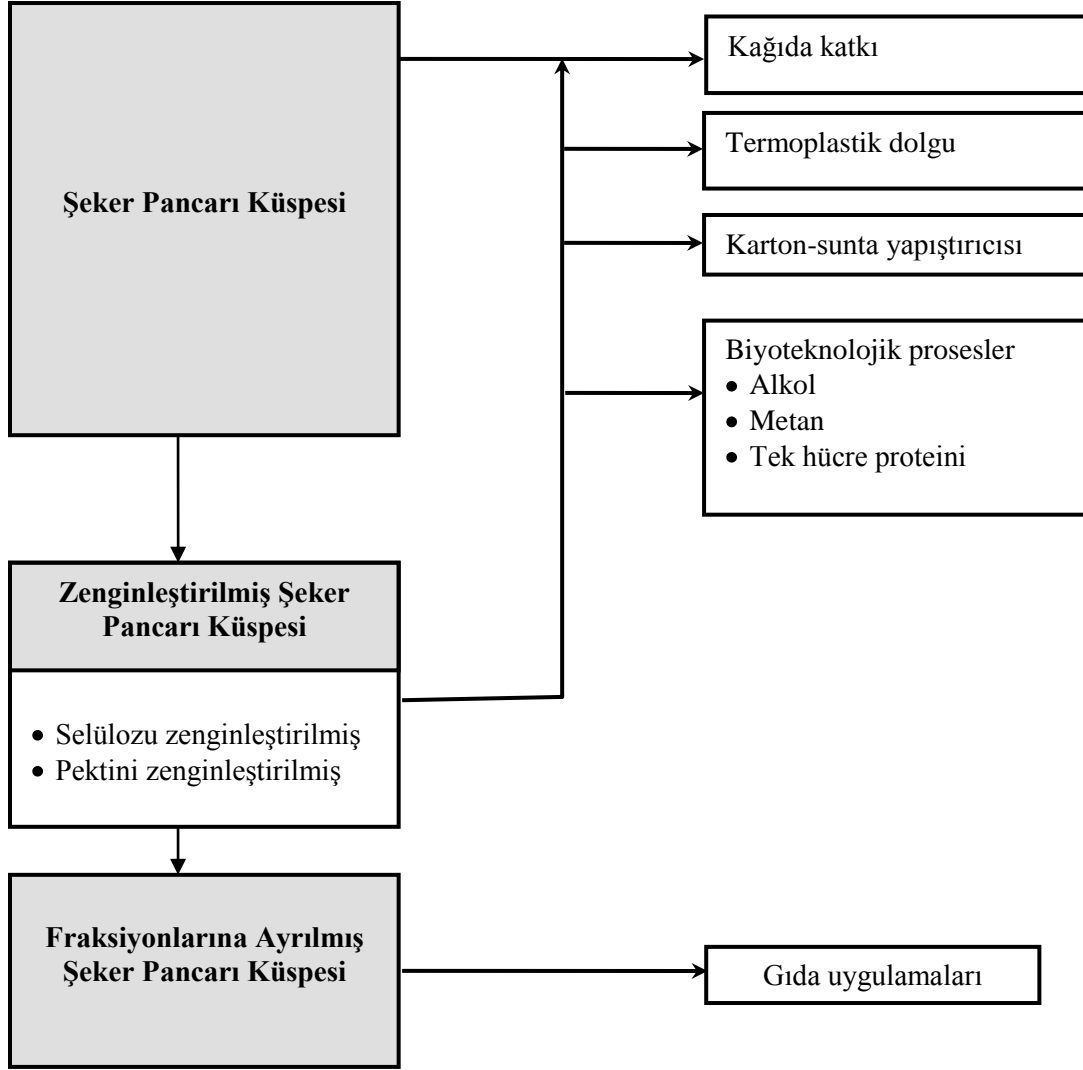
Tablo 6.2. Şeker pancarı küspesinin yaklaşık bileşimi (Vaccari vd., 2005).

Bileşen	% Miktar
Pektin	29
Hemiselüloz	29
Selüloz	27
Protein	5
Çözünmeyen inorganik madde (kül)	4
Lignin	3
Şeker	3

gelmiştir. Pektin, hücre duvarında çimento görevi gören bir madde olup mark bileşimlerinden birisidir. Hemiselüloz ise, yüksek oranda L-arabinoz içerir. Araban olarak da bilinen hemiselüloz çok dallanmıştır ve yapısı çok komplekstir. Arabanda, L-arabinozun C-1 ve C-5 karbonlarından bağlanarak oluşturduğu esas zincire bağlanan diğer karbonhidratların (L-rammoz, D-mannoz, D-galaktoz, D-ksiloz ve D-glikoz) bağlanmış olduğu çok çeşitli yan zincirler vardır (Bozok vd., 1971; McReady, 1966, Özer, 1995'den).

Şeker fabrikasyonu sırasında difüzörden % 6-7 kuru maddeli sulu küspe çıkar. Bu küspe sıkılarak elde edilen prese suyu difüzör birimine geri alınır. Genel olarak 100 ton pancardan (mark kapsamı 4.5 ise) 28 ton civarında % 16 kuru maddeli sıkılmış küspe elde edilir. Eğer bu küspe bir kurutma sisteminde kurutulacaksa, ikinci bir küspe sıkma sisteminde yaklaşık % 23-24 kuru madde kapsamına kadar yeniden sıkılır. Şeker pancarı küspesi, olduğu gibi veya kurutulduktan sonra, hayvan yemi olarak değerlendirilir. Şeker pancarı küspesinin üretimi Avrupa Birliği Ülkelerinde toplam 14 milyon tona ulaşmıştır (Dronnet vd., 1997). Şekil 6.1'de şeker pancarı küspesinin endüstriyel kullanım alanları verilmiştir.

Şekil 6.2. Şeker pancarı küspesinde bulunan pektin, selüloz ve lignin maddelerine ait yapı gösterimleri verilmiştir. Şeker pancarı bitkisine mukavemet kazandıran selüloz ve lignindir. Selüloz Şekil 6.2'de görüldüğü gibi bir glukoz polimeridir. Taze bitkide selüloz zarı oldukça saftır. Zaman ilerledikçe odunlaşır, sertleşir ve araya yabancı maddeler girer. Araya gelen bu maddelerin en önemlileri lignin ve hemiselülozlardır. Bunların dışında protein ve tuzlar da bulunur. Pektinin yapıtaşı ise şekilde formülü verilen D-galakturonik asittir. Galakturonik asidin polimerleşmesi ve karboksil gruplarının kısmen esterleşmesi sonucunda pektinler meydana gelmiştir. Pektinler suda belirli miktarlarda çözünür. Bitkiye odun karakteri veren yani mukavemet kazandıran lignindir. Lignin asitle

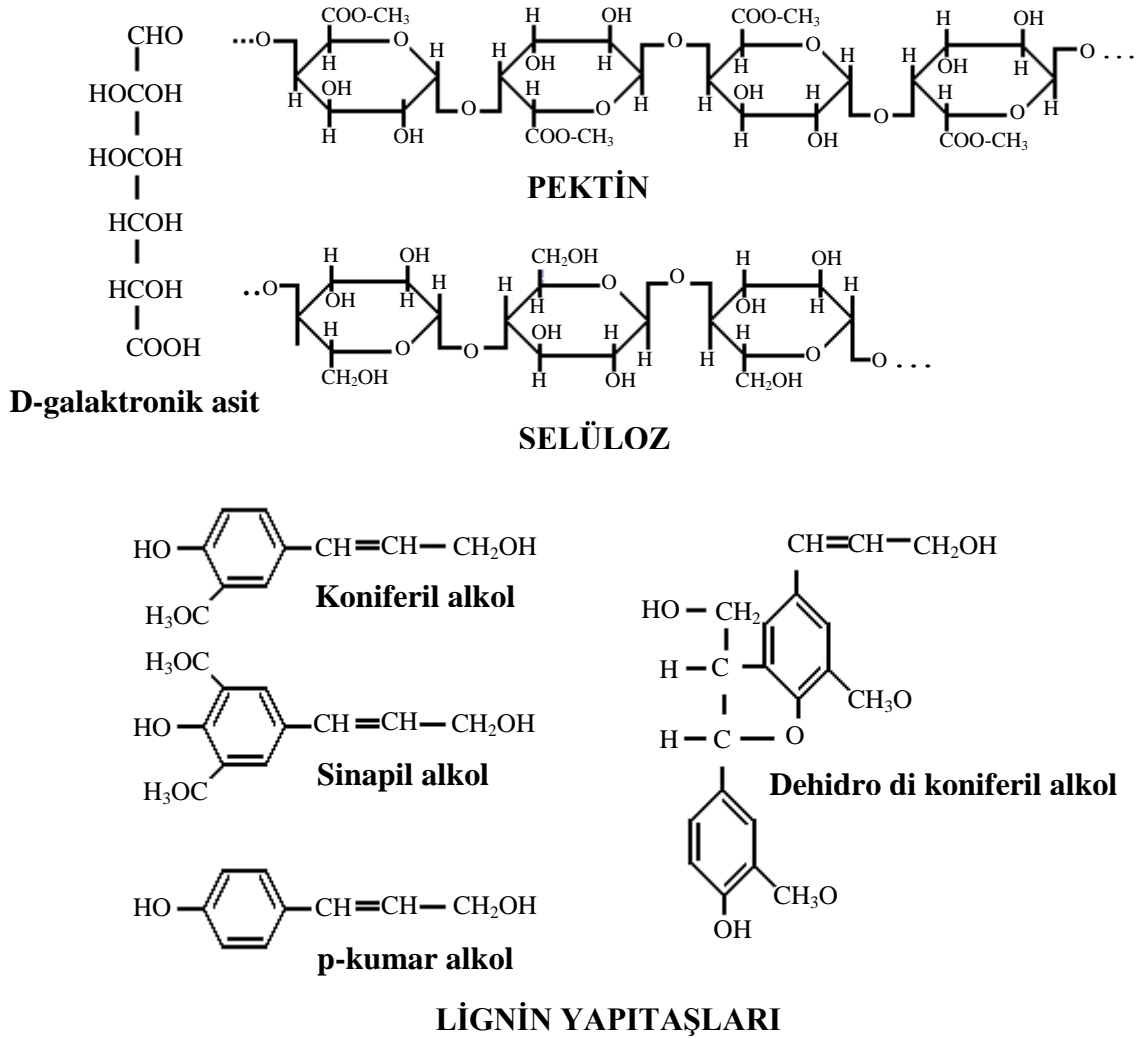


Şekil 6.1. Şeker pancarı küspesinin endüstriyel kullanım alanları (Röper, 2002).

hidroliz olmayan aromatik yapılu bir bileşik sınıfıdır. Bütün ligninler birbirine yakın üç bileşikten meydana gelmiştir. Şekil 6.2’de verildiği gibi bunlar koniferil alkol, sinapil alkol ve p-kumar alkoldür. Bu moleküller, aralarından su çıkarmak suretiyle makromoleküller haline gelir. Tipik bir ilk kondensasyon ürünü dehidro di koniferil alkoldür (Alpar, 1969; Bozok vd., 1971).

#### 6.4. Şeker Pancarı Küspesinin Değerlendirilmesi Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

Ülkemizde de şeker pancarı tarımı yapılması nedeni ile şeker pancarı küspesinin değerlendirilmesi ve değerinin artırılması büyük önem taşımaktadır. Bu konuda literatürde yapılmış birçok çalışma vardır. Bu araştırmalardan bazıları aşağıda derlenmiştir.



**Şekil 6.2.** Şeker pancarı küspesinde bulunan pektin, selüloz ve lignin maddelerine ait yapı gösterimleri (Bozok vd., 1971; Alpar, 1969; Arslanoğlu, 2008'den).

Yapılan bir çalışmada, 25 °C'de ve farklı filtrasyon basınçlarındaki ( $0.20 \times 10^5$ ,  $0.33 \times 10^5$  ve  $0.47 \times 10^5$  Pa) vakum filtreleri kullanılarak şeker pancarı küspesinden pektin ekstrakte edilmiştir. Çalışmada, ortalama spesifik kek direncinin filtrasyon basıncına bağlı olduğu ve 25 °C'deki kek sıkıştırılabilirlik katsayısının 0.389 olduğu bildirilmiştir. Basınç düşüşü ve ortalama spesifik kek direnci arasındaki ilişki, şeker pancarı pektinlerinin sıkıştırılabilir bir kek formunda olduğunu göstermiştir (Arslan ve Kar, 1997).

Bir çalışmada, şeker pancarı küspesinin asidik hidroliz ile ksiloza dönüşümü ve ksilozun da biyokimyasal olarak etil alkole dönüşümü incelenmiştir. Çalışmada ilk olarak şeker pancarı küspesinin içerdiği ksilanlar, değişen konsantrasyonlardaki seyreltik sülfürik asit kullanılarak (% 1-3  $H_2SO_4$ ) farklı reaksiyon sıcaklıklarında (98-130 °C) ksiloza dönüştürülmüştür. Şeker pancarı küspesi içindeki hemiselülozlar heterojen bir yapıya sahip

olması nedeniyle kolay hidrolizlenebilen hemiselüloz kesrinin 0.694 olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın ikinci basamağında, ksiloz NRRL Y-2460 kodlu *Pachysolen tannophilus* mayası ile biyokimyasal olarak etil alkole dönüştürülmüş ve etanol üretim hızı için bir eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik kullanılarak, incelenen koşullarda üretim hızını en yüksek yapan parametre değerleri belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, pH 4.22 ortamında ve 37.02 g/L ksiloz konsantrasyonunda, maya ekstraktı dozunun 8.34 g/L olduğu durumda üretim hızı 2.03 g/(1.gün) olarak bulunmuştur (Sungur, 1996).

Etanol üretimiyle ilgili yapılan başka bir çalışmada, kurutulmuş ve öğütülmüş küspe, selüloz enzimi kullanılarak 8 saatlik bir hidroliz işlemine tabi tutulmuştur. Hidroliz sonrası, genellikle alkol fermentasyonunda kullanılan *Saccharomyces cerevisiae* aşılansarak 9 gün süren fermantasyon başlatılmıştır. Bu deneme, besi yeri kullanılarak da gerçekleştirilmiş ve alkol oluşumu, ağırlık kaybı takip edilerek gözlenmiştir. Fermantasyon sonucunda aynı ortamda besin elementi ilavesi olmadan % 5.92, besin elementi ilavesiyle % 6.3 alkol elde edilmiştir (Ergin ve Çetin, 2001).

Pancar küspesinden furfural üretiminin konu alındığı bir çalışmada, sıcaklığın, sülfürik asit konsantrasyonunun ve sıvı/katı oranının etkileri araştırılmıştır. En yüksek ksiloz miktarını veren sıvı/katı oranının 16 (mL asit/g küspe) olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın 155-205 °C arasında ve sülfürik asit konsantrasyonunun % 2-8 olarak seçildiği çalışmada, şeker pancarı küspesiyle farklı asit konsantrasyonlarında hidroliz çalışması yapılmış ve elde edilen hidroliz çözeltileriyle farklı sıcaklıklarda furfural üretilmiştir. Furfural o-nitrotoluen ile ekstrakte edilmiştir (Aytekin, 2006).

Meyveleri korumak için kaplama filmi hazırlamada kullanılmak üzere şeker pancarı küspesinden karboksimetil selüloz elde etmek amacıyla Toğrul ve Arslan (2004) tarafından bir çalışma yapılmıştır. Kaplama filmleri, hidrofob madde, hidrofil polimer, emülgatör ve su kullanılarak hazırlanmıştır. Hidrofob madde olarak parafin mumu, balmumu ve soya yağı; hidrofil polimer olarak şeker pancarı küspesinden elde edilen karboksimetil selüloz; emülgatör olarak Emülgin PE, tirietanol amin, oleik asit ve sodyum oleat kullanılmış ve farklı bileşimlerde 6 değişik kaplama film emülsiyonu hazırlanmıştır. Çalışmada, değişik film emülsiyonları kullanılarak meyvelerdeki nem transfer hızının azaltıldığı ve şeftali, elma, armut ve mandalina gibi meyvelerin sırasıyla 12, 34, 14 ve 25. güne kadar muhafaza edilebildiği ifade edilmektedir.

Bir çalışmada, yağsız, protein ve pektini giderilmiş ligninli veya lignini giderilmiş şeker pancarı küspesinden 158 °C'de, % 10'luk KOH veya % 7.5'luk NaOH varlığında 16

saatlik işlem ile ve % 24'lük KOH veya % 17.5'lük NaOH varlığında 2 saatlik işlem ile dört farklı şekilde hemiselüloz ve selüloz ekstrakte edilmiştir. Dört farklı yöntemle elde edilen hemiselüloz ve selülozun ürün ve şeker bileşimi arasında önemli farkların olmadığı görülmüştür. Ligninsizleştirilmiş şeker pancarı küspesinden 158 °C'de 2 saatte % 24'lük KOH ile en yüksek selüloz ürünü (% 18.35) elde edilirken, ligninleştirilmiş şeker pancarı küspesinden 158 °C'de 16 saatte % 7.5'lük NaOH ile elde edilen hemiselüloz ürün miktarı (% 10.96) daha azdır (Sun ve Hughes, 1998).

Şeker pancarı küspesinden ekstrakte edilen ve CaCl<sub>2</sub> ortamında jel haline getirilmiş pektinler ile kadmiyum, kurşun ve bakır adsorpsiyonu araştırılmıştır. FTIR ve SEM analizleri, ana mekanizmanın jel yapıdaki kalsiyum ile iyon değişimi ve karboksil grupları ile kompleksleşme veya şelatlanma şeklinde olduğunu ve biyosorpsiyondan sonra jeldeki kalsiyumun metal iyonları ile yer değiştirdiğini göstermektedir (Mata vd., 2009).

Yapılan bir çalışmada (Mudoga vd., 2008), şeker pancarı küspesinin karbonizasyonu ile hazırlanan sekiz farklı aktif karbon ile şeker şerbetlerinin rengi giderilmiştir. En iyi giderilme veriminin 5 saat süreyle 750 °C'de karbon dioksit altında karbonize edilmiş ürün ile elde edildiği ifade edilmektedir.

Altundoğan ve arkadaşları (2007-a) yapmış oldukları bir çalışmada, pancar küspesini sülfürik asit ile reaksiyona sokarak elde ettikleri karbonca zengin adsorbentler ile ve sülfürik asit ile reaksiyon esnasında oluşan gazı çözelti üzerinden geçirmek suretiyle atıksulardan Cr(VI)'ın giderilebilme imkanlarını araştırmışlardır. Çalışmada şeker pancarı küspesinin karbonizasyonu sırasında oluşan SO<sub>2</sub> içerikli gazın Cr(VI)'yı başarılı bir şekilde indirgediği ve sülfürik asidin etkisiyle elde edilen karbonize materyalin Cr(VI) uzaklaştırmada etkili bir şekilde kullanılabileceği belirtilmektedir.

Özer (1995) tarafından yapılan bir çalışmada, pektini ekstrakte edilmiş şeker pancarı küspesi sulu çözeltilerden Cr(III) ve Cr(VI) uzaklaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Söz konusu çalışmada krom giderilmesi üzerine süre, ortam pH'sı ve sıcaklığı, krom konsantrasyonu ve adsorbent dozu gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve sonuçlardan yola çıkılarak izotermler elde edilmiştir. Çalışmada, Cr(VI) için pH 3.3 ve 40 °C etkin bir giderilme verimi elde edilirken, bu şartlar altında giderilebilen Cr(VI) miktarı % 55'tir. pH 4.5 ve 20 °C'de ise % 86 oranında Cr(III)'ün giderilebildiği ifade edilmektedir.

Yapılan bir çalışmada, şeker pancarı küspesinden hazırlanan çeşitli adsorbentler kullanılarak atıksulardaki Cr(VI)'nın giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla şeker pancarı küspesi örneklerine NaOH ile saponifikasyon, FeCl<sub>3</sub> çözeltisi ile Fe(III) yükleme, NaOH

çözeltisi ile hidroliz ve 120 °C'de 2 saat ısıtma işlemleri uygulanarak çeşitli adsorbentler hazırlanmıştır. Çalışmada, ham ve saponifiye şeker pancarı küspesinin krom uzaklaştırma etkinliklerinin birbirine yakın olduğu fakat saponifikasyon işleminin Fe(III) yüklene adsorbentlere olumlu etki yaptığı ifade edilmektedir. Ayrıca, ısıtma işleminin adsorbentlerin tutma kapasitelerini artırdığı tespit edilmiştir. Öngörülen bütün işlemlere tabi tutularak hazırlanan adsorbent ile 10 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisinden uygun şartlar olarak belirlenen 25 °C ve 120 dakikada uzaklaştırılabilen Cr(IV) miktarının % 83.1 olduğu belirtilmektedir (Altundoğan, 2005).

Atıksulardan bakır uzaklaştırmak için yapılan bir çalışmada, adsorbent olarak NaOH ile saponifiye edildikten sonra sitrik asit ile esterleştirilmiş şeker pancarı küspesi kullanılmıştır. Kesikli sistemde yapılan deneyler sonucunda bakır adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisinin 16.34 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum bakır adsorpsiyon yoğunluğunun 119.43 mg/g olduğu ifade edilmektedir. Çalışmada, Dubinin-Radushkevich izoterminden hesaplanan enerji değerlerinin 10.91-11.95 kJ/mol aralığında olduğu ve temel adsorpsiyon mekanizmasının iyon değişimi şeklinde meydana geldiği ifade edilmektedir (Altundoğan vd., 2007-b).

Bir çalışmada, pancar küspesi ile Cu(II) , Ni(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Deneyler, adsorpsiyonun metal türüne bağlı olduğunu ve ihmal edilemeyecek miktarda iyon değişimi şeklinde meydana geldiğini göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun önemli derecede pH'ya bağlı olduğu ve pH ~6'da elde edilen adsorpsiyon yoğunluklarının Cu(II) , Ni(II) ve Pb(II) için sırasıyla 30, 12 ve 60 mg/g olduğu belirtilmektedir (Gerente, 2000).

Dronnet ve arkadaşları (1996), şeker pancarı küspesi pektinleri üzerine kalsiyum ve bazı iki değerlikli ağır metal iyonlarının bağlanma seçiciliklerini araştırmışlardır. Çalışmada, pektinlerin metal seçiciliğinin  $Cu(II) \approx Pb(II) \gg Zn(II) > Cd(II) \approx Ni(II) \geq Ca(II)$  şeklinde sıralandığı bildirilmektedir.

Şeker pancarı küspesinin farklı sıcaklıklarda karbonizasyonundan elde edilen karbonize ürünler kullanılarak sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, adsorbentlerin Cd(II) iyonlarını adsorplama etkinliğinin karbonizasyon sıcaklığı ile azaldığı ifade edilmektedir. En etkin giderilmenin (% 65.3) pancar küspesinin 300 °C'de iki saat süreyle karbonizasyonundan elde edilen örnek ile sağlandığı, Cd(II) iyonlarının giderilmesinde dengeleme süresinin 150 dk olduğu, Cd(II)

iyonlarının giderilme veriminin pH ile önemli ölçüde değiştiği ve proses için en uygun pH'nın 6.3 olduğu belirtilmektedir (Müjde ve Özer, 2003).

Cd(II) ve Pb(II)'nin şeker pancarı küspesi ile sulu çözeltiden adsorpsiyonu Pehlivan ve arkadaşları (2008) tarafından incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin nispeten çok hızlı olduğu ve 70 dk gibi bir sürede her iki metal için % 70-75 oranında bir giderilme sağlandığı belirtilmektedir. Adsorpsiyon yoğunluğunun pH'ya bağlı olduğu, Cd(II) için maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun pH 5.3'te 46.1 mg/g ve Pb (II) için ise pH 5'de 43.5 mg/g olarak gerçekleştiği ve giderilmenin iyon değişimi, fiziksel adsorpsiyon ve şelatlanma şeklinde meydana geldiği ifade edilmektedir. Aynı araştırma grubunun yapmış olduğu başka bir çalışmada ise, şeker pancarı küspesi sulu çözeltilerden Cu(II) ve Zn(II)'nin adsorpsiyonu için kullanılmıştır (Pehlivan vd., 2006). Çalışmada, prosesin 60 dakikada içinde dengeye ulaştığı ve maksimum adsorpsiyon yoğunluklarının Cu(II) için pH 5.5'te 30.9 mg/g ve Zn(II) için ise pH 6.0'da 35.6 mg/g olarak tespit edildiği belirtilmektedir.

Atıksulardan fenol uzaklaştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada, adsorbent olarak şeker pancarı küspesinin 600 °C'de 90 dk süreyle N<sub>2</sub> atmosferinde karbonizasyona uğratılmasından elde edilen ürün kullanılmıştır. 500 g/L başlangıç konsantrasyonu için 60 °C ve pH 6'daki maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun 89.5 mg/g olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu ve 60 °C'de Gibbs serbest entalpi değişiminin -25.04 kJ/mol olduğu ifade edilmektedir (Dursun vd., 2005).

Şeker pancarı küspesi ile iki değerli katyonların (Ca(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II)) adsorpsiyonu Dronnet ve arkadaşları (1997) tarafından incelenmiştir. 0.1 M NaNO<sub>3</sub> ortamında gerçekleştirilen deneylerden başlangıç pH'sı ve şeker pancarı küspesi dozunun artması ile adsorpsiyon yoğunluğunun hızlı bir şekilde maksimum değerine doğru ulaştığı belirlenmiştir. Denge halinde belirlenen konsantrasyonlara göre, iki değerlikli bu metaller için seçiciliğin Cu(II) ≥ Pb(II) >>Cd(II) ≈ Zn(II) > Ni(II) > Ca(II) şeklinde sıralandığı ifade edilmektedir.

Bir çalışmada, katyon değiştirme kapasitesi artırılmış ve/veya su tutma özellikleri azaltılmış iyon değiştirici elde etmek amacıyla şeker pancarı küspesi, sodyum hidroksit çözeltisi ile saponifikasyona uğratıldıktan sonra formaldehit ve epiklorohidrin ile çapraz bağlama işlemine tabii tutulmuştur. İşlem görmemiş şeker pancarı küspesi için su tutma kapasitesi pH 7'de 32 mL/g'dır. Formaldehit modifikasyon ürününün su tutma kapasitesinde önemli değişmelerin olmadığı fakat epiklorohidrin modifikasyon ürünü için

bu değerin 7 mL/g'a düştüğü ifade edilmektedir. Çalışmada elde edilen adsorbentler sulu ortamdaki Zn(II) ve Pb(II)'yi tutmak amacıyla kullanılmıştır (Dronnet vd., 1998-a). Bu çalışmanın devamı olan bir çalışmada, NaOH çözeltisi ile saponifikasyon ve epiklorohidrin ile çapraz bağlama şeklinde iki kademeli modifikasyon işlemlerine tabi tutulmuş şeker pancarı küspesi, Ca(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II)'yi sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Çalışmada saponifikasyon işleminin katyon değiştirme kapasitesini iki katına çıkardığı, çapraz bağlanma ile spesifik yüzey alanın ve hidrasyon özelliklerinin önemli derecede azaldığı tespit edilmiştir. Modifiye adsorbent ile yapılan iyon tutma çalışmalarında, bu iyonların metallere olan ilgilerinin  $Cu(II) \approx Pb(II) \gg Zn(II) \approx Cd(II) > Ni(II) > Ca(II)$  şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Dronnet vd., 1998-b).

Reddad ve arkadaşları (2002-c) adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmek amacı ile şeker pancarı küspesini çeşitli kimyasallar ile modifiye etmişlerdir. Saponifiye pülp, asitle modifiye pülp ve bazla modifiye pülp olmak üzere şeker pancarı küspesinden 3 farklı adsorbent elde etmişlerdir. Saponifiye pülpü hazırlamak için, 4 °C'de 25 g/L doz olacak şekilde belirlenen miktarda şeker pancarı küspesi 1 M NaOH çözeltisi ile 2 saat süre ile karıştırılmış ve daha sonra pH'nın 1 M HCl çözeltisi ilavesi ile nötral değerlere gelmesi sağlanmıştır. Saponifikasyon olarak adlandırılan bu işlemin sonunda katı madde deiyonize su ile yıkanarak ve solvent ekstraksiyonu ile kurutulularak hazır hale getirilmiştir. Asit ile modifiye ürün elde etmek üzere 50 g şeker pancarı küspesi 25 g/L doz olacak şekilde 3 kere 0.05 M HCl çözeltin ile 85 °C'de 30 dk temas ettirilmiştir. Pülp, pH 5.5'e gelene kadar yıkandıktan sonra solvent ekstraksiyonu ile kurutulmuştur. Baz ile modifiye pülp için 50 g şeker pancarı küspesi 4 °C'de 25 g/L doz olacak şekilde 3 kere 0.05 M NaOH çözeltisi ile temas ettirilmiştir. pH ayarı, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra materyal hazır hale getirilmiştir. Elde edilen adsorbentler sulu ortamdan Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Çalışmada, işlem görmemiş, saponifiye pülp, asitle modifiye pülp ve bazla modifiye pülp için sırası ile Ni(II) tutma kapasiteleri 0.135, 0.287, 0.221, 0.31 mmol/g ve Cu(II) tutma kapasiteleri ise 0.192, 0.291, 0.194, 0.315 mmol/g olarak bulunmuştur.

Aksu ve Isoğlu, (2006) pamuk boyamada kullanılan bir bakır ftalosiyanın boyar madde olan Gemazol Turquoise Blue-G'nin şeker pancarı küspesi ile adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Kesikli sistemde 25 °C'de yapılan deneylerde, 800 mg/L konsantrasyonundaki Gemazol Turquoise Blue-G çözeltisinden şeker pancarı küspesinin boyar madde tutma kapasitesinin 234.8 mg/g olduğu belirlenmiştir. Ayrıca deneysel

verilerin kinetik modellere uygulanması sonucunda hız kontrol basamağının ilk aşamada yüzey difüzyonu, ikinci aşamada ise por difüzyonu olduğu tespit edilmiştir.

Başka bir çalışmada ( Aksu ve Isoğlu, 2007) şeker pancarı küspesi, Gemazol Turquoise Blue-G ve bakır ikili karışımın adsorpsiyonu amacıyla kullanılmıştır. Çalışmada, başlangıç pH'sı 4 olan 750 mg/L konsantrasyonundaki Gemazol Turquoise Blue-G ve 50 mg/L konsantrasyonundaki Cu(II) karışımı 1 g/L doz olacak şekilde şeker pancarı küspesi ile temas ettirilmiştir. Şeker pancarı küspesinin bu şartlarda 9.2 mg/g Cu(II)'yi ve 121 mg/g Gemazol Turquoise Blue-G'yi tuttuğu belirlenmiştir. Ortamda Cu(II) olmaması halinde ise Gemazol Turquoise Blue-G adsorpsiyon yoğunluğunun 52.2 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

Arslanoğlu (2008), şeker pancarı küspesinin sitrik asit ve fosforik asit ile modifikasyonundan elde ettiği çeşitli adsorbentler ile şeker şerbentlerinden katyonların ve rengin giderilerek melasa giden şeker miktarının azaltılıp azaltılamayacağını araştırmıştır. Çalışma sonunda şerbet renginin ve katyonların kısmen uzaklaştırılabildiği belirtilmektedir.

Bunlardan başka, şeker pancarı küspesinin değerlendirilmesi amacıyla diyet lifleri (Bertin vd., 1988; Michel vd., 1988), selülozca zengin ürün (Micard vd., 1997-a), pektin (Ralet vd., 1991; Oostervelt vd., 2000; Oostervelt vd., 2002), arabinan (Broughton vd., 1995; Oostervelt vd., 2002), dehidrodiferulik asit (Micard vd., 1997-b), ferulik asit (Oostervelt vd., 2000; Jankovska vd., 2001; Tatsuji vd., 2005) ve deterjan (Petit vd., 1993) üretimi konularında çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

## 7. KONUNUN LİTERATÜRDEKİ YERİ

Tekstil endüstrisi atıksularında önemli miktarda işleme girmemiş boyar madde ve inorganik tuzlar mevcuttur. Boyar maddeler aromatik yapılarından dolayı yüksek derecede kararlılığa sahiptir ve geleneksel biyolojik metotlarla ayrışmaları ve renksiz hale gelmeleri mümkün değildir. Suda çözünebilen azo boyar maddelerinin uzaklaştırılması için aktif çamur yöntemi önerilmiştir. Ancak biyolojik olarak ayrışmalarının yavaş olması (Ticari azo boyar maddelerinin birçoğu için yarılanma ömürleri 2000 saatten fazladır.) ve büyük miktarda çamur oluşumu nedeniyle bu yöntemin kullanışsız olduğu ifade edilmiştir (Arslan ve Balcıoğlu, 1999; Kuo ve Ho, 2001). Klorlama ve ozonlama, boyar maddelerin giderilmesi için kullanılmaktadır. Fakat yavaş işletme hızından kaynaklanan yüksek işletme maliyeti ve karbonlu bileşiklerde sınırlı etki göstermeleri sebebiyle bunların kullanımı da avantajlı görülmemektedir (Galindo vd., 2001). Ayrıca bu tür atıksuların arıtımı için fiziksel ve biyolojik prosesler olarak direkt çöktürme (flokülasyon), ayırma (ultrafiltrasyon, ters osmoz) ve hidrojen peroksit ile yükseltgeme gibi prosesler de önerilmiştir. Bu tür metotlar büyük moleküllü organik boyar maddelerin tamamen giderilmesini sağlayamamaktadır (Mozia vd., 2005).

Literatürdeki atıksulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması konusundaki çalışmalar fotokatalik yöntemler (Kuo, 1992; Yang vd., 1998; Gonçalvez vd., 1999; An vd., 2001; Da Silva ve Faria., 2003; Kuo ve Ho, 2005; Mozia vd., 2005; Noroozi vd., 2008) ve adsorpsiyon-iyon değişimi (Nawar ve Doma, 1989; Ho ve McKay, 1998-a; Lee vd., 1999; Cox vd., 1999; Kadirvelu vd., 2000; Toles vd., 2000; Gong vd., 2005-a; Gong vd., 2005-b; Hamdaoui, 2006; Mittal vd., 2007; Abdullah vd., 2005) üzerine yoğunlaşmıştır. Bunun haricinde boyar maddelerin anaerobik-aerobik şartlarda atıksulardan uzaklaştırılması üzerine de çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Beydili vd., 1998; Karapınar Kapdan vd., 2000; Sponza vd., 2000; Karapınar Kapdan ve Kargı, 2002; Fu ve Viraraghavan, 2003; Sarıoğlu vd., 2007; Sponza ve Işık, 2004; Işık ve Sponza, 2005). Ayrıca boyar maddelerin elektroliz (Lorimer vd., 2001; Kazakova vd., 2009), sonoelektroliz (Lorimer vd., 2001; Abbasi ve Asl, 2008) ve elektrokoagülasyon (Charoenlarp ve Choyphan, 2009) yöntemleri ile giderilebilme etkinlikleri araştırılmıştır.

İleri oksidasyon prosesi, hidroksil radikali gibi organik kirleticileri seçici olmaksızın hızlı bir şekilde ayrıştırabilen birçok reaktif türlerin oluşumu prensibine dayanır (Kuo,

1992). Bu yöntemle boyar maddelerin önemli miktarının ayrışabildiği bildirilmiştir (Galindo vd., 2001). Mozia ve arkadaşları, (2005) Acid Red 18 boyar maddesinin fotodegradasyonunu  $TiO_2$  varlığında araştırmıştır. Bir çalışmada, boyama banyolarında bulunan yüksek konsantrasyonlu ticari tekstil boyar maddelerinin (diazo, azo, poliazo, oksazin, triarilmetan, diazovinil sülfon, triazin, antrakinon ve indigo boyar maddeleri) yüksek şiddetteki UV kaynağı kullanılarak başarılı bir şekilde ayrıştırılabildiği belirtilmiştir (Yang vd., 1998). Reactive Black 5'in giderilmesi civa kaynaklı UV varlığında (Aguedach vd., 2005) ve  $TiO_2$  ve CdS katalizörlüğünde (Reutergardh ve Langhasuk, 1997) incelenmiştir. Sulu çözeltilerden akridin oranj ve etidiyum bromür boyar maddelerinin  $TiO_2$  ile fotokatalitik olarak parçalanarak uzaklaştırılması araştırılmıştır (Faisal vd., 2005). Metilen mavisi ve eosin Y'nin ZnO katalizörlüğündeki fotokatalitik ayrışması bir araştırmaya konu edilmiş ve 4 tane 4 W'lık UV radyasyonu altında 30 °C'de eosin Y için 11.3 L/dk ve metilen mavisi için 6.13 L/dk hava akış hızlarında 50 g/L başlangıç konsantrasyonu için pH 6.9'da 2.5 g/L dozda ZnO kullanılması halinde 2 saat sonunda iki boyar maddenin de yaklaşık % 75 oranında giderilebildiği bildirilmiştir (Chakrabarty ve Dutta, 2004). Metilen mavisi, Reactive Red 195 ve Reactive Yellow 145 boyar maddelerinin gün ışını altında giderilebilmesi, fotokatalizör olarak  $TiO_2$ 'nin kullanıldığı bir sistemde araştırılmış ve 6 saat sonunda giderilme verimlerinin metilen mavisi, Reactive Red 195, Reactive Yellow 145 için sırasıyla % 93.6, % 85.3 ve % 71.1 olduğu belirlenmiştir (Kuo ve Ho, 2005). Gonçalves ve arkadaşları (1999), sekiz farklı azo boyar maddenin bazik ortamda fotokatalitik olarak ayrışabilirliğini araştırmışlardır. Bu amaçla araştırmacılar, 400 W'lık orta UV şiddetinde, 16 W'lık düşük UV şiddetinde ve ev amaçlı aydınlatma kaynağı gibi farklı ışın kaynakları kullanarak değişik  $TiO_2$  miktarında deneyler gerçekleştirmişlerdir. Başka bir çalışmada,  $TiO_2$ /UV ortamında alizarin S, krosin oranj G, metil kırmızısı, kongo kırmızısı ve metilen mavisi gibi farklı aromatik yapıya sahip boyar maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılması araştırılmıştır (Lachheb vd., 2002).

Azo ve aromatik halkalı boyar maddeler, tamamıyla mineralizasyona uğrayabilmeleri nedeni ile anaerobik-aerobik şartlarda degradasyonları mümkündür (Işık ve Sponza, 2005). Bu nedenle çeşitli anaerobik kültürlerle boyar maddelerin degradasyonu kesikli (Beydili vd., 1998; Sponza vd., 200; Karapınar Kapdan vd., 2000; Karapınar Kapdan ve Kargı, 2002; Sarıoğlu vd., 2007; Karataş vd., 2009) ve sürekli (Alparslan, 2003; Bell ve Buckley, 2003; Somasiri vd., 2006; Mezohegyi vd., 2007; Siddique vd., 2009) sistemde araştırılmıştır. Işık ve Sponza (2003), kongo kırmızısı ve Direct Black 38 boyar maddelerin

anaerobik-aerobik ortamda *Escherichia coli* ve *Pseudomonas sp.* bakterileri ile renksizleştirilmelerini araştırmıştır. Bir sentetik boyar madde karışımının renginin (Basic Yellow 28, Basic Yellow 21, Basic Red 18, Basic Red Violet 16, Basic Red 46, Basic Blue 16, Basic Blue 41) mezofilik anaerobik şartlar altında etkin bir şekilde giderilebildiği ve 1000 mg/L konsantrasyonundaki boyar madde karışımının 2 kademeli mezofilik anaerobik akışlı yatak reaktörde % 90 oranında renksizleştirildiği belirlenmiştir (Talarposhti vd., 2001). Başka bir çalışmada *Aeromonas hydrophila* kültürü ile Acid orange 7, Acid Red 106, Direct Orange 39, Direct Yellow 4, Direct Yellow 12, Reactive Black NR, Reactive Blue 160, Reactive Blue 222, Reactive Red 198 boyar maddelerinin ayrışabilirliği incelenmiştir (Chen vd., 2003).

Adsorpsiyon ve iyon değişimi, atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir. Adsorpsiyon işleminine tabi tutulmuş atıksuyun arıtılma oranı yüksek ve proses de ekonomik olarak uygundur (Noroozi vd., 2008). Boyar madde içeren atıksuların arıtılmasında da adsorpsiyon tekniklerinin kullanımı büyük rağbet görmektedir. Atıksulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması amacıyla en yaygın olarak kullanılan adsorbent aktif karbondur. Aktif karbon çok az miktarda kullanılması halinde dahi atıksulardaki organik ve inorganik kirleticileri yüksek verimle giderebilme gibi büyük bir avantaja sahiptir. Fakat bu avantajının yanında pahalı olması ve rejenerasyon zorlukları nedeni ile yer yer kullanımı ekonomik olarak görülmemektedir.

Son zamanlarda atıksulardan ağır metallerin, bazı organik bileşiklerin ve boyar maddelerin uzaklaştırılması için aktif karbona ve maliyeti yüksek iyon değiştirici reçinelere alternatif olabilecek ucuz maliyetli adsorbentler geliştirmek üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, yumurta kabuğu membranı, taban külü, Fe(III)/Cr(III) hidroksit atığı, kil, alümina, silika, uçucu kül, zeolit, bentonit, sepiolit, montmorillonit, kömür ve polivinilprolidin gibi materyallerin, biyolojik olarak parçalanabilen, ucuz maliyetli artık veya atık ürünlerin (mısır koçanı, bagas, ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu, palmye meyvesinin sapsarı, portakal kabuğu, guava yaprağı, odun, kütin, çitosan, çitosan elyafı, aktif karbon, ökaliptüs kabuğu, çeltik samanı, su sümbülü bitkisi, çay yaprağı külü vs.) ve bunların karbonizasyonu veya çeşitli kimyasal maddelerle etkileştirilmeleri sonucu elde edilen modifiye ürünlerinin atıksu arıtımında kullanılmalarının avantajlı olduğu bildirilmiştir (Sangi ve Bhattacharya, 2002; Robinson vd., 2001).

Literatürde ucuz maliyetli adsorbentler ile atıksulardan özellikle bazik, asidik, reaktif ve direk boyar maddelerin giderilmesini konu alan pek çok çalışma mevcuttur. Söz konusu

bu çalışmaların hepsinden burada bahsetmek mümkün değildir. Bu çalışmada bazik boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması konu edildiğinden, kolaylık sağlaması açısından aşağıdaki kısımlarda ucuz maliyetli adsorbentler ile bazik boyar maddelerin giderilmesine dair yapılan bazı çalışmalar özetlenmiştir. Bu kısımda öncelikle, tarımsal kaynaklı olmayan adsorbentler ile bazik boyar madde adsorpsiyonu çalışmaları hakkında bilgi verilmiştir. Daha sonra ise, tarımsal kaynaklı adsorbentler ve bunların modifiye ve karbonize ürünleri ile gerçekleştirilen bazik boyar madde adsorpsiyon çalışmaları özetlenmiştir.

Metilen mavisi ve metil viyolenin sepiolit ile adsorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada (Doğan vd., 2007), 3 saat içinde adsorpsiyonun dengeye ulaştığı belirtilmiştir. pH, iyonik kuvvet ve sıcaklığın artması ile sepiolit üzerine metilen mavisi ve metil viyolenin adsorpsiyonunun arttığı tespit edilmiştir. Boyar madde molekülleri ve oksit yüzeyin zıt yüklerinin elektrostatik etkileşiminden dolayı ortamdaki NaCl konsantrasyonunun artması ile adsorplanmış boyar madde miktarının azaldığı, diğer taraftan tuz varlığının protonasyondan dolayı boyar madde moleküllerinin disosiyasyonunu artırdığı ifade edilmiştir. Çalışmada, metil viyole için aktivasyon enerjisi 50.27 kJ/mol ve metilen mavisi için ise 56.28 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Doğal bir zeolit olan klinoptilolit ile Basic Toluidine Blue O boyar maddesinin giderilmesine başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın artırılması ile adsorpsiyon miktarının arttığı ve uygun adsorbent dozunun 5 g/L olduğu belirlenmiştir. Arrhenius eşitliği grafiğinden iki farklı eğimde doğru elde edilmesi nedeniyle adsorpsiyonun 2 farklı safhada meydana geldiği ifade edilmektedir. Bu iki ayrı safha için aktivasyon enerjileri sırası ile 8.72 kJ/mol ve 19.02 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Alpat vd., 2008).

Bitümlü kömürün buharla aktifleştirilmesinden elde edilen aktif karbon, metilen mavisini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak amacı ile kullanılmıştır (El-Qada vd., 2006). Metilen mavisinin giderilmesi üzerine pH'nin önemli etkisi olduğu ve boyar madde yüzeyindeki pozitif yükler ile aktif karbon yüzeyindeki negatif yükler arasındaki çekim kuvveti sebebi ile en verimli adsorpsiyonun pH 11'de gerçekleştiği belirtilmektedir.

Bir çalışmada (Mana vd., 2007), safranin ve metilen mavisi boyar maddelerinin adsorpsiyonu için petrol rafinelerinde oluşan kullanılmış atık ağartma toprağı, ham ağartma toprağı ve atık ağartma toprağının sodyum hidroksit ile muamele edilmesinden elde edilen adsorbentler kullanılmıştır. Sodyum hidroksit ile muamele edilmiş ağartma toprağı ile yapılan adsorpsiyonun diğer adsorbentlere göre daha kısa sürede dengeye

ulaştığı, safranin ve metilen mavisi için dengeye gelme sürelerinin sırasıyla 40 ve 300 dk olduğu ifade edilmiştir. Her iki boyar maddenin de % 99'dan fazlasının uzaklaştırıldığı ve adsorpsiyon yoğunluklarının 199 mg/g olduğu belirlenmiştir. İşlenmemiş ağartma toprağı ile adsorpsiyonda ise safranin ve metilen mavisi için dengeye ulaşma süreleri sırasıyla 240 ve 300 dk olarak belirlenmiş ve boyar maddelerin sırası ile % 57 ve % 40 oranında adsorbe olduğu bildirilmiştir. Ham ağartma toprağı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinin dengeye ulaşma süresi safranin için 240 dk ve metilen mavisi için ise 300 dakikadır. Bu durumda, bu iki boyar madde için adsorpsiyon yoğunlukları sırasıyla 192 ve 199 mg/g'dır.

Yumurta kabuğı tozu ile model atıksulardan metilen mavisinin uzaklaştırılabilme etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada, metilen mavisinin ancak % 10'u giderilebilmiştir. Bu çalışmada, asidik bir boyar madde olan Acid Orange 51'in ise % 60'ının giderilebildiğı belirtilmiştir. Birisi bazik ve diğeri asidik bu iki boyar maddenin adsorpsiyon verimleri arasındaki büyük farkın, adsorpsiyon potansiyeli sebebiyle oluşan dispersiyon (London) kuvvetlerinin nötral şartlarda yumurta kabuğı tozu ve bazik boyar madde arasındaki etkileşim üzerinde önemli rol oynamasından ve moleköl ağırlıkları ve hacimleri arasındaki farktan kaynaklandığı bildirilmektedir (Tsai vd., 2008).

Yapılan bir çalışmada, biyolojik olarak parçalanma özelliğine sahip bir organik polimer olan jalshakti ile bazı asidik ve bazik boyar maddelerin sulu ortamdan giderilme etkinliğini araştırılmıştır. Metilen mavisi, kristal viyole ve safranin T bazik boyar maddelerinin % 90'ı ortamdaki uzaklaştırılırken, açık yeşil, patent blue VS asidik boyar maddelerinin giderilemediğı belirlenmiştir. IR spektroskopisi ile yapılan incelemelerde, polimer yüzeyinde kuvvetli asidik grupların (-COOH) baskın olduğu tespit edilmiştir. IR spektroskopisi ve potasyum iyonu salınım çalışmaları sonucunda jalshaktide bulunan karboksil grupları ve  $K^+$  sayesinde bazik boyar maddelerin seçici olarak adsorpsiyon-iyon değişimi mekanizması ile giderildiğı bildirilmiştir. Bazik boyar maddeler için Freundlich izoterminden elde edilen hız sabiti değerlerinin metilen mavisi > safranin T > kristal viyole şeklinde sıralandığı belirlenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon verileri, boyar maddelerin bazikliği ve üç boyutlu kimyasal yapısı ile açıklanmıştır. Kristal viyolede trifenilmetan gruplarının, metilen mavisi ve safranin T'de ise triazin ve azin gruplarının mevcut olduğu, metilen mavisinin küçük moleköl hacmine sahip olması nedeniyle daha büyük bir adsorpsiyon hızına sahip olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada kullanılan bütün boyar maddelerin dimetilamin  $[(CH_3)_2N-]$  grupları ihtiva ettiği ve amin grupları varlığının ortamın bazikliğini yükselterek adsorpsiyonu yavaşlattığı ifade edilmiştir. Jalshakti saf su

ile karıştırıldığında  $K^+$  iyon konsantrasyonunun 10.7 mg/L olduğu, metilen mavisi ilave edildiğinde ise  $K^+$  miktarının 16.03 mg/L'ye yükseldiği belirlenmiştir. 0.159 mM/g metilen mavisi jalshaktiye adsorbe olurken 0.15 mM/g  $K^+$ 'nin serbest kaldığı ve her 1 mol metilen mavisi adsorpsiyonu için 1 mol  $K^+$ 'nin serbest kalması gerektiği araştırmacılar tarafından ifade edilmektedir (Dhodapkar vd., 2006).

Adsorbent olarak silikaların kullanıldığı bir çalışmada suda çözünebilen çeşitli boyar maddelerin (Basic Blue 9, Basic Blue 12, Basic Blue 17, Basic Green 4, Basic Violet 1, Basic Violet 3) giderilebilme etkinlikleri araştırılmıştır. Bu boyar maddeler için Gibbs entalpi değişimlerinin Basic Blue 9 > Basic Blue 17 > Basic Green 4 > Basic Blue 12 > Basic Violet 1 > Basic Violet 3 şeklinde sıralandığı belirlenmiştir. 25 °C'deki su banyosunda yapılan deneyler sonucunda, silika ile bazik boyar madde adsorpsiyonlarının Langmuir izotermine uyduğu ifade edilmektedir (Karadağ vd., 1998).

Kütinin deasetilasyonundan elde edilen doğal bir polimer olan çitosan, bir çalışmada metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanılmıştır. 60 °C ve pH 9.5'da gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucunda adsorpsiyon yoğunluğunun 29.8 mg/g olarak bulunduğu belirtilmiştir (Annadurai, 2002). Yine çitosan ile yapılan başka bir çalışmada malahit yeşili boyar maddesinin giderilme etkinliği araştırılmıştır (Bekçi vd., 2008). 303-323 K arasındaki sıcaklıklarda ve 2-11 arasındaki pH'larda malahit yeşili çözeltileri ile yapılan deneylerde prosesin 5 saat içinde dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon için en uygun pH değerinin 8 olduğu ve hız sabitleri yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjisinin 85.6 kJ/mol olduğu ifade edilmektedir.

Metilen mavisi adsorpsiyonu için kumun kullanıldığı bir çalışmada (Bukallah vd., 2007), uygun şartlar sağlandığında metilen mavisinin % 92 oranında giderilebildiği bildirilmiştir. 180 µm'nin altına öğütülmüş olan kum örneklerinin  $0.9 \times 10^{-5}$ - $3 \times 10^{-5}$  M arası konsantrasyonlardaki metilen mavisi çözeltileri ile 0.1-0.5 g/5 mL doz olacak şekilde temas ettirilmesi sonucunda elde edilen verilerden Freundlich izoterm sabitleri k ve n sırası ile 0.639 mol/g ve 0.9682 olarak hesaplanmıştır.

Tarım kaynaklı olmayan adsorbentlerle yapılmış bazik boyar madde adsorpsiyon çalışmalarının adsorbent özellikleri, çalışma şartları ve bulgular tablo halinde Tablo 7.1'de verilmiştir. Tablo 7.1'de yukarıda özetlenen çalışmalar haricinde yine bu konuda yapılan bazı başka çalışmalar da yer almaktadır.

Tarım kaynaklı ürünler iki şekilde adsorbent olarak kullanılabilirler. İlki tarımsal atıkların herhangi bir kimyasal işleme maruz bırakılmadan, öğütülerek kullanılmasıdır.

**Tablo 7.1.** Tarım kaynaklı olmayan adsorbentler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları

<b>BOYAR MADDE</b>	<b>Kullanılan adsorbent</b>	<b>Adsorbentin özelliği</b>	<b>Çalışma şartları</b>	<b>Önemli bulgular</b>	<b>KAYNAK</b>
Azur A	Aktif karbon	Ticari	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10-100 mg/L, doz: 0.4-4 g/L, süre: 5-60 dk, pH: 1-11.	pH: 7.2'de 2 g/L doz için q <sub>m</sub> : 47.846 mg/g	Meenakshisundaram vd., 2009
Basic Blue 3	β-Siklodekstrin	Sodyum siyanoborohidrat ve 4-formil-1,3-benzen sodyum disülfonat ile muamele edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 8, süre: 0-120 dk, baş. kons.: 20-200 mg/L, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 dev/dk, doz: 1.5 g/L.	25 °C'de q: 91.9 mg/g	Crini vd., 2007
Basic Blue 5	Perfil M-100		Kesikli sistem, baş. kons.: 3-24 mg/L, doz: 4 g/L, sıcaklık: 20 °C.	q <sub>m</sub> : 0.619 mg/g	Maximova ve Koumanova, 2008
	Perfil M-150		Kesikli sistem, baş. kons.: 3-15 mg/L, doz: 4 g/L, sıcaklık: 20 °C.	q <sub>m</sub> : 2.669 mg/g	Maximova ve Koumanova, 2008
Basic Blue 9 Metilen mavisi	Aktif karbon	Bitümlü kömürden buharla aktifleştirerek elde edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 4-11, doz: 1 g/L, baş. kons.: 100-800 mg/L, karıştırma hızı: 100 dev/dk, süre: 3 hafta.	Langmuir izoterminden, pH 4 için q <sub>m</sub> : 298 mg/g pH 11 için q <sub>m</sub> : 588 mg/g	El-Qada vd., 2006
	β-Siklodekstrin	Karboksimetil-selüloz ortamında epiklorohidrin ile muamele edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 3, süre: 40 dk, baş. kons.: 0-200 mg/L, sıcaklık: 25 °C, 0.1 M NaCl ortamı, doz: 0.4 g/L.	q <sub>m</sub> : 166.5 mg/g	Crini vd., 2008
	Deri endüstrisi katı atığı		Kesikli sistem, sıcaklık: 25 °C, doz: 3.3 g/L, süre: 24 saat.	Ads. kap.: 83 mg/g	Oliveria vd., 2007
	Deri endüstrisi katı atığı	Kromu giderilmiş	Kesikli sistem, sıcaklık: 25 °C, doz: 3.3 g/L, süre: 24 saat.	Ads. kap.: 8 mg/g	Oliveria vd., 2007
	Deri endüstrisi katı atığı	Krom ilave edilmiş	Kesikli sistem, sıcaklık: 25 °C, doz: 3.3 g/L, süre: 24 saat.	Ads. kap.: 3 mg/g	Oliveria vd., 2007
	Diatomit		Kesikli sistem, sıcaklık: 22 °C, baş. kons.: 100 mg/L, doz: 10 g/L, karıştırma hızı: 300 dev/dk, pH: 4-11, partikül boyutu: 100-500 µm.	pH 11'de 60 dk sonunda q <sub>m</sub> : 105 mg/g	Al-Ghouti vd., 2009

**Devamı var**

Tablo 7.1'in devamı (Tablo 7.1. Tarım kaynaklı olmayan adsorbentler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Blue 9 Metilen mavisi	Fosfat		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 2 g/L, baş. kons.: 20 mg/L, sıcaklık: 25 °C, süre: 2 saat.	q <sub>m</sub> : 7.232 mg/g	Barka vd., 2009
	Kırmızı çamur		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-10, sıcaklık: 40-50 °C, doz: 1 g/L, karıştırma hızı: 100 dev/dk, süre 70-80 saat.	q <sub>m</sub> : 7.8x10 <sup>-6</sup> mol/g	Wang vd., 2005
	Kömür (Bitümlü)		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 20 °C, baş. kons.: 10-1000 mg/L.	q <sub>m</sub> : 323.6815 mg/g	McKay vd., 1999
	Kömür	2-4 mm'ye öğütülmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10 mg/L, doz: 0.3-0.45 mg/mL, süre: 0.5-10 saat,	40 mg/L baş kons. için q: 38.34 mg/g	Banat vd., 2007
	Kömür	2-4 mm'ye öğütülmüş	Sürekli sistem, doz: 11.96 g, baş. kons.: 10-40 mg/L.	40 mg/L baş kons. için 60 mL/dk akış hızında q: 74 mg/g	Banat vd., 2007
	Kömür (Bitümlü)	Buharla aktive edilmiş	Kesikli- karıştırmalı sistem, doz: 1 g/L, partikül boyutu: <106-500 µm, baş. kons.: 100-800 mg/L, sıcaklık: 20 °C.	pH 9'da q <sub>m</sub> : 385 mg/g	El-Qada vd., 2006
	Kömür	Akash Kinari (Hindistan)	Kesikli sistem, pH: 2-9, süre: 0-180 dk, baş. kons.: 5-20 g/L, sıcaklık: 20-40 °C, doz: 20 g/L.	30 °C'de q: 0.243 mg/g	Khan vd., 2004
	Oksihumolit		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 1-5, baş. kons: 0.1-4 mmol/L, doz: 20 g/L, sıcaklık: 22 °C.	uygun şartlarda q <sub>m</sub> : 0.070-0.278 mmol/g	Janos vd., 2005
	Profillit		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 20-150 mg/L, süre: 0-60 dk, doz: 1 g/L, pH: 8, sıcaklık: 298 K.	q <sub>m</sub> : 70.42 mg/g	Gücek vd., 2005
	Saç (kıl)		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 20 °C, baş. kons.: 10-1000 mg/L.	q <sub>m</sub> : 158.2312 mg/g	McKay vd., 1999
	Sepiolit	Yıkanmış, öğütülmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, NaCl ortamında, doz: 5 g/L, pH: 3-9, sıcaklık: 30-60 °C, baş. kons.: 1.10 <sup>-2</sup> -12.10 <sup>-2</sup> mmol/L, süre: 24 saat.	60 °C'de NaCl'siz ortamda, q <sub>m</sub> : 21.3.10 <sup>-5</sup> mol/g	Özdemir vd., 2006
	Sepiolit	Ultrasonik işleme tabii tutulmuş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 25-400 mg/L, pH: 2-10, doz: 2.5 g/L, karıştırma hızı: 400 dev/dk.	25 °C ve pH 8.3'de q <sub>m</sub> : 79.37 mg/g	Küncek ve Şener, 2009
	Sepiolit	Ultrasonik işleme tabii tutulmuş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 25-400 mg/L, pH: 2-10, doz: 2.5 g/L, karıştırma hızı: 400 dev/dk.	25 °C ve pH 8.3'de q <sub>m</sub> : 128.21 mg/g	Küncek ve Şener, 2009
Sedir talaşı		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.1-1.5 g/L, baş. kons.: 40 mg/L, sıcaklık: 20 °C, süre:5 saat.	q <sub>m</sub> : 96.61 mg/g	Hamdaoui, 2006	

Devamı var

Tablo 7.1'in devamı (Tablo 7.1. Tarım kaynaklı olmayan adsorbentler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Blue 9 Metilen mavisi	Sünger taşı tozu I		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0-100 g/L, baş. kons.: 10-50 mg/L, süre: 1 saat.	% 82 giderilme	Akbal, 2005
	Sünger taşı tozu II		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0-100 g/L, baş. kons.: 10-50 mg/L, süre: 1 saat.	% 99 giderilme	Akbal, 2005
	Tripoli	63-150 µm	Kesikli sistem, baş. kons.: 50-300 mg/L, pH: 2-12, doz: 1-5 g/L, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 160 dev/dk.	pH 8'de 5 g/L doz için q <sub>m</sub> : 16.6 mg/g	Alzeydien, 2009
	Uçucu kül		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-10, sıcaklık: 40-50 °C, doz: 1 g/L, karıştırma hızı: 100 dev/dk, süre: 80 saat.	q <sub>m</sub> : 0.014 mmol/g	Wang vd., 2005
	Uçucu kül		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-10, sıcaklık: 40-50 °C, doz: 1 g/L, karıştırma hızı: 100 dev/dk, süre: 80 saat.	q <sub>m</sub> : 0.025 mmol/g	Wang vd., 2005
	Yumurta kabuğu	Öğütülmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, karıştırma hızı: 200-600 dev/dk, baş. kons.: 10-50 mg/L, doz: 0.5-1.5 g/L, sıcaklık: 15-45 °C.	pH: 7, 1 g/L doz, 25 °C, 400 dev/dk ve 30 mg/L baş. kons.'da % 10 giderilme	Tsai vd., 2008
	Jalshakti	Biyolojik olarak parçalanabilen polimer	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.1-2 g/L, karıştırma hızı: 20-100 dev/dk, pH: 2-10, baş. kons.: 0-2000 mg/L, süre: 120 dk.	pH: 6, 40 dev/dk, 0.8 g/L doz, 2 saat süre için q <sub>m</sub> : 172.4 mg/g	Dhodapkar vd., 2006
	Zeolit (MCM-22)		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 30-50 °C, baş. kons.: 0.11-0.12 mmol/L.	30 °C'de q <sub>m</sub> : 0.173 mmol/g.	Wang vd., 2006
Basic Blue 17 Toluidin O	Klinoptilolit		Kesikli sistem, doz: 2.5-15 g/L, sıcaklık: 30-60 °C, pH: 2-11, baş. kons.: 1-3 mmol/L.	pH: 7, 5 g/L doz ve 30 °C için q <sub>m</sub> : 1.08.10 <sup>-4</sup> mol/g	Alpat vd., 2008
Basic Blue 69	Turba	500-710 µm	Kesikli sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, doz: 2 g/L, denge izotermeleri için doz: 0.4-6 g/L, baş. kons.: 200 mg/L.	q <sub>m</sub> : 105 mg/g	Ho ve McKay, 1998-c
Basic Green 4 Malahit yeşili	Alümina	Tetrahedral olmayan	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 150-550 mg/L, baş. kons.: 50-300 mg/L, sıcaklık: 30-90 °C, pH: 3-7.	q <sub>m</sub> : 61.35 mg/g	Kannan vd., 2008
	Bentonit	53-75 µm boyutlu	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 3-11, doz: 10 g/L, sıcaklık: 293-323 K, baş. kons.: 50-300 mg/L, süre: 120 dk.	pH 5'de q <sub>m</sub> : 176.6 mg/l, ΔH: 13.21 kJ/mol	Bulut vd., 2008
	β-Siklodekstrin	Epiklorohidrin ile muamele edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 8, süre: 0-120 dk, baş. kons.: 20-200 mg/L, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 dev/dk, doz: 1.5 g/L.	25 °C'de q: 91.9 mg/g	Crini vd., 2007

Devamı var

Tablo 7.1'in devamı (Tablo 7.1. Tarım kaynaklı olmayan adsorbentler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Green 4 Malahit yeşili	Kömür	Akash Kinari (Hindistan)	Kesikli sistem, pH: 2-9, süre: 0-180 dk, baş. kons.: 5-20 g/L, sıcaklık: 20-40 °C, doz: 20 g/L.	30 °C'de q: 0.223 mg/g	Khan vd., 2004
	Silika	Tetrahedral	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 50-450 mg/L, baş. kons.: 50-300 mg/L, sıcaklık: 30-90 °C, pH: 3-7.	q <sub>m</sub> : 45.05 mg/g	Kannan vd., 2008
	Tavuk tüyü	% 30 (v/v) hidrojen peroksit ile işlem görmüş	Kesikli sistem, sıcaklık: 30-50 °C, süre: 3 saat, pH: 3-7, doz: 4 g/L, baş. kons.: 1.10 <sup>-5</sup> -1.10 <sup>-4</sup> M.	pH 5 ve 30 °C için q <sub>m</sub> : 2.82.10 <sup>-5</sup> mol/g ΔG: -26.23 kJ/mol	Mittal, 2005
Basic Green 5	MCM-41	Setiltrimetil amonyum bromür, sodyum silikat çözeltisi, sülfürik asit ve saf su ile sentezlenmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 1 g/L, sıcaklık: 25-45 °C, baş. kons.: 500 mg/L, pH: 4.	25 °C'de q <sub>m</sub> : 40 mg/g	Juang vd., 2006
Basic Red 2 Safranin	Ağartma toprağı	Petrol rafinerisi atık ağartma toprağı	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.:0-180 mg/L, doz: 0.25 g/L, süre: 8 saat.	Langmuir izoterminden q <sub>m</sub> : 250 mg/g	Mana vd., 2007
	Ağartma toprağı	Doğal ağartma toprağı	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.:0-180 mg/L, doz: 0.25 g/L, süre: 8 saat.	Langmuir izoterminden q <sub>m</sub> : 217.4 mg/g	Mana vd., 2007
	Ağartma toprağı	Sodyum hidroksit ile işlem görmüş petrol rafinerisi atık ağartma toprağı	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.:0-180 mg/L, doz: 0.25 g/L, süre: 8 saat.	Langmuir izoterminden q <sub>m</sub> : 473.6 mg/g	Mana vd., 2007
	Aktif karbon (Merck)		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-12, doz: 10-110 mg/L, baş. kons.: 0.01-0.1 mmol/L, sıcaklık: 40-60 °C.	40 °C ve pH: 6.5 için q <sub>m</sub> : 3.183 mol/g	Gupta vd., 2006
	Jalshakti	Biyolojik olarak parçalanabilen polimer	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.1-2 g/L, karıştırma hızı: 20-100 dev/dk, pH: 2-10, baş. kons.: 0-2000 mg/L, süre: 120 dk.	pH: 6, 40 dev/dk, 0.8 g/L doz ve 2 saat süre için q <sub>m</sub> : 181.1 mg/g	Dhodapkar vd., 2006
	Kömür		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 20 °C, baş. kons.: 10-1000 mg/L.	q <sub>m</sub> : 120.2870 mg/g	McKay vd., 1999
	Poli γ -glutamik asit	L-glutamik asitten elde edilmiş	Kesikli sistem, pH: 1-7, baş. kons.: 10-200 mg/L, doz: 0.04-6 g/L, süre: 1-120 dk.	0.4 g/L doz, 301 K, pH 5.7 için q <sub>m</sub> : 502. 83 mg/g, ΔG: -711.66 kJ/ mol	Inbagaj vd., 2006

Devamı var

Tablo 7.1'in devamı (Tablo 7.1. Tarım kaynaklı olmayan adsorbentler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Red 2 Safranin	Saç (kıl)		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 20 °C, baş. kons.: 10-1000 mg/L.	q <sub>m</sub> : 190.1116 mg/g	McKay vd., 1999
Basic Red 18	Perfil M-100		Kesikli sistem, baş. kons: 3-10 mg/L, doz: 4 g/L, sıcaklık: 20 °C.	q <sub>m</sub> : 0.441 mg/g	Maximova ve Koumanova, 2008
Basic Red 46	Bentonit-odun talaşı karışımı		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 13.7-200 mg/L, süre: 30 dk, sıcaklık: 18-45 °C, pH: 3-9, doz: 6 g/L.	200 mg/L baş. kons. için q <sub>m</sub> : 30.12 mg/g	Yeddou ve Bensmaili, 2005
	Bor atığı		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 1-11, süre: 0-180 dk, doz: 1-16 g/L, sıcaklık: 298-328 K, baş. kons.: 50-300 mg/L.	2 g/L doz ve 298 K için q <sub>m</sub> : 1.64x10 <sup>-3</sup> mol/g	Olgun ve Atar, 2009
	Chenviron karbonu	Bitümlü kömürün aktivasyonu ile	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 3-11, baş. kons.: 30-250 mg/L, sıcaklık: 20 °C, doz: 4 g/L.	q <sub>m</sub> : 106 mg/g	Martin vd., 2003
	Kanalizasyon çamuru (Sülfürlü)	Sülfürik asitle aktive edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 3-11, baş. kons.: 30-250 mg/L, sıcaklık: 20 °C, doz: 4 g/L.	q <sub>m</sub> : 188 mg/g	Martin vd., 2003
	Kaolinit		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 30-60 °C, pH: 5.83, süre: 3 saat, baş. kons.: 0.01-0.3 mmol/L, karıştırma hızı: 120 dev/dk.	30 °C'de 2.46 mol/g	Karaoğlu vd., 2009
	Kil	Fas kili	Kesikli sistem, doz: 0-0.6 g/L, baş. kons.: 10-28 mg/L, süre: 1 saat, sıcaklık: 25 °C.	0.4 g/L doz için q <sub>m</sub> : 54 mg/g	Karim vd., 2009
Basic Violet 1 Metil viyole	Bagas uçucu külü		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 30 °C, pH: 3-12, doz: 0-10 g/L, baş. kons.: 5-30 mg/L, süre: 0-340 dk.	2 g/L doz için q <sub>m</sub> : 26.2467 mg/g	Mall vd., 2006
	Sepiolit	Yıkanmış, öğütülmüş	Kesikli sistem, NaCl ortamında, doz: 5 g/L, pH: 3-9, sıcaklık: 30-60 °C, baş. kons.: 1.10 <sup>-5</sup> -12.10 <sup>-5</sup> mol/L, süre: 24 saat.	60 °C'de NaCl'siz ortamda, q <sub>m</sub> : 2.60 mol/g.	Özdemir vd., 2006
	Taban külü		Kesikli karıştırmalı sistem, pH: 2-10, sıcaklık: 30-50 °C, doz: 0.025-0.1 g/25 mL, süre: 10x10 <sup>5</sup> -110x10 <sup>5</sup> saniye, baş. kons.: 2x10 <sup>-5</sup> -9x10 <sup>-5</sup> M.	30 °C'de 6.82x10 <sup>-9</sup> mol/g	Mittal vd., 2008
Basic Violet 3 Kristal viyole	Bentonit		Kesikli sistem, baş. kons.: 0.1-1.2 mmol/L, sıcaklık: 295.15 K, pH: 6, doz: 2 g/L, süre: 0-400 dk.	400 dk sonunda q: 0.24 mmol/g	Eren ve Afşin, 2009
	Bentonit	Sülfürik asitle aktive edilmiş	Kesikli sistem, baş. kons.: 0.1-1.2 mmol/L, sıcaklık: 295.15 K, pH: 6, doz: 2 g/L, süre: 0-400 dk.	200 dk sonunda q: 0.24 mmol/g	Eren ve Afşin, 2009

Devamı var

Tablo 7.1'in devamı (Tablo 7.1. Tarım kaynaklı olmayan adsorbentler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Violet 3 Kristal viyole	Bentonit	Magnezyum oksit ile kaplanmış	Kesikli sistem, baş. kons.: 410 mg/L, pH: 6.5, doz: 2 g/L, sıcaklık: 295-318 K.	$q_m$ : 496 mg/g	Eren, 2009
	Jalshakti	Biyolojik olarak parçalanabilen polimer	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.1-2 g/L, karıştırma hızı: 20-100 dev/dk, pH: 2-10, baş. kons.: 0-2000 mg/L, süre: 120 dk.	pH 6, 0.8 g/L doz, 2 saat süre için $q_m$ : 12.9 mg/g	Dhodapkar vd., 2006
	Sünger taşı tozu I		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0-100 g/L, baş. kons.: 10-50 mg/L, , süre: 1 saat.	% 70 giderilme	Akbal, 2005
	Sünger taşı tozu II		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0-100 g/L, baş. kons.: 10-50 mg/L, , süre: 1 saat.	% 92 giderilme	Akbal, 2005
	Zeolit MCM-22		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 30-50 °C, baş. kons.: 0.17, 0.12 ve 0.11 mmol/L.	30 °C'de $q_m$ : 0.12 mmol/g	Wang vd., 2006
Basic Violet 10 Rodamin B	Aktif çamur		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 1 g/L, karıştırma hızı: 120 dev/dk, süre: 0-24 saat, baş. kons.: 0.05-4.03 $\mu$ mol/L, pH hakkında bilgi yok.	$q_m$ : 4.610 $\mu$ mol/g	Ju vd., 2008
	Aktif çamur	Sülfürik asitle işlem görmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 1 g/L, karıştırma hızı: 120 dev/dk, süre: 0-24 saat, baş. kons.: 0.05-4.03 $\mu$ mol/L, pH hakkında bilgi yok.	$q_m$ : 7.181 $\mu$ mol/g	Ju vd., 2008
	Aktif çamur	Hidroklorik asitle işlem görmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 1 g/L, karıştırma hızı: 120 dev/dk, süre: 0-24 saat, baş. kons.: 0.05-4.03 $\mu$ mol/L, pH hakkında bilgi yok.	$q_m$ : 6.150 $\mu$ mol/g	Ju vd., 2008
	Aktif çamur	Sodyum hidroksit ile işlem görmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 1 g/L, karıştırma hızı: 120 dev/dk, süre: 0-24 saat, baş. kons.: 0.05-4.03 $\mu$ mol/L.	$q_m$ : 5.650 $\mu$ mol/g	Ju vd., 2008
	Aktif Karbon (Merck)		Sürekli sitem, baş. kons.: 30-70 mg/L, süre: 50 dk, akış hızı: 1 mL/dk, yatak boyu: 0.003-0.006 m.	q: 8.82-18 mg/g	Kannan ve Murugavel, 2007
	Demir krom oksit		Sürekli sitem, baş. kons.: 30-70 mg/L, süre: 50 dk, akış hızı: 1 mL/dk, yatak boyu: 0.003-0.006 m.	q: 1.71-2.29 mg/g	Kannan ve Murugavel., 2007
	Kömür	Akash Kinari (Hindistan)	Kesikli sistem, pH: 2-9, süre: 0-180 dk, baş. kons.: 5-20 g/L, sıcaklık: 20-40 °C, doz: 20 g/L.	30 °C'de q: 0.196 mg/g	Khan vd., 2004
	Linyit kömür		Sürekli sitem, baş. kons.: 30-70 mg/L, süre: 50 dk, akış hızı: 1 mL/dk, yatak boyu: 0.003-0.006 m.	q: 4.8 -7.07 mg/g	Kannan ve Murugavel., 2007

Devamı var

Tablo 7.1'in devamı (Tablo 7.1. Tarım kaynaklı olmayan adsorbentler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Violet 10 Rodamin B	Poli ( $\gamma$ -glutamik asit)	L-glutamik asitten elde edilmiş	Kesikli sistem, pH: 1-7, baş. kons.: 10-200 mg/L, doz: 0.04-6 g/L, süre: 1-120 dk.	0.4 g/L doz, 301 K ve pH 5.8 için $q_m$ : 390.25 mg/g, $\Delta G$ : -7.06 kJ/mol	Inbagaj vd., 2006
	Zeolit (MCM-22)		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 30-50 °C, baş. kons.: 0.17-0.12 ve 0.11 mmol/L.	30 °C'de $q_m$ : 0.105 mmol/g	Wang vd., 2006
	Zeolit MCM-41	Setiltrimetil amonyum bromür, sodyum silikat çözeltisi, sülfürik asit ve saf su ile sentezlenmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 1 g/L, sıcaklık: 25-45 °C, baş. kons.: 500 mg/L, pH: 4.	25 °C'de $q_m$ : 547.1 mg/g	Juang vd., 2006
Basic Yellow 2 Auramin	Poli ( $\gamma$ -glutamik asit)	L-glutamik asitten elde edilmiş	Kesikli sistem, pH: 1-7, baş. kons.: 10-200 mg/L, doz: 0.04-6 g/L, süre: 1-120 dk.	0.4 g/L doz, 301 K ve pH 5.8 için $q_m$ : 277.29 mg/g, $\Delta G$ : -7.69 kJ/mol	Inbagaj vd., 2006
	Alümina	Sürfaktan ile modifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 200 mg/L, doz: 6 g/L, karıştırma hızı: 150 dev/dk, pH: 2-10, sıcaklık: 15-25 °C, süre: 0-120 dk.	30 dakikada % 98 giderilme	Adak vd., 2005
Basic Yellow 28	Amberlit XAD-4		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.270-2.590 g/L, baş. kons: 14-15 mg/L, sıcaklık: 20-40 °C, süre: 0-600 dk.	30 °C'de $q_m$ : 11.7 mg/g	Yener vd., 2006
	Bor atığı		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 1-11, süre:180 dk, doz: 1-16 g/L, sıcaklık: 298-328 K, baş. kons.: 50-300 mg/L.	2 g/L doz ve 298 K için $q_m$ : $1.89 \times 10^{-3}$ mol/g	Olgun ve Atar, 2009
	Fosfat		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 2 g/L, baş. kons.: 20 mg/L, sıcaklık: 25 °C, süre: 2 saat.	$q_m$ : 16.775 mg/g	Barka vd., 2009
	Klinoptilolit		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.05-0.5 g/L, baş. kons.: 14-15 mg/L, sıcaklık: 20-40 °C, süre: 0-600 dk.	30 °C'de $q_m$ : 52.9 mg/g	Yener vd., 2006
Basic Yellow 86 Maxilon Yellow 4GL	Kaolinit		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 30-60 °C, pH: 4.5, süre: 3 saat, baş. kons.: 0.01-0.9 mmol/L, karıştırma hızı: 120 dev/dk.	30 °C'de $q$ : 7.97 mol/g	Karaoğlu vd., 2009

İkincisi ise karbonizasyon veya çeşitli kimyasallar ile aktivasyon işlemine tabi tutularak kullanılmalarıdır. Aşağıdaki kısımlarda tarımsal kaynaklı adsorbentler ile gerçekleştirilen bazik boyar madde adsorpsiyon çalışmaları geniş bir şekilde özetlenmiştir.

Ofomaja (2007), metilen mavisinin palmiye meyve çekirdeği zarı üzerine adsorpsiyonunu araştırdığı çalışmasında, ilk 5 dakikada elde ettiği deneysel verilerin yalancı birinci mertebeden kinetik modele uyduğunu fakat bundan sonraki sürelerde elde edilen verilerin sapmalar gösterdiğini, tüm süre boyunca ise adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetik modelle tanımlanabileceğini belirtmektedir. Ayrıca araştırmacı, farklı başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kinetik deneylere dayanarak, adsorpsiyon yoğunluğu (q) ve pH ( $\Delta H^+$ ) arasında,

$$q = 5681\Delta H^+ + 138.53 \quad (7.1)$$

şeklinde bir bağıntının olduğunu ifade etmektedir.

Bir çalışmada, ultrason varlığında malahit yeşilinin adsorpsiyonu için çam kullanılmış ve ultrason varlığının adsorpsiyon prosesini önemli derecede iyileştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın artması, adsorbent dozu ve iyonik şiddetin azalması ile adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Çalışmada, ultrason ve karıştırmanın bir arada olduğu sistemde daha iyi sonuçlar alındığı ve adsorpsiyon hız kontrol basamağının por difüzyonu olduğu ifade edilmektedir (Hamdaoui vd., 2008-a).

Metilen mavisinin ananas sapı (Hameed vd., 2009; Weng vd., 2009), bakla kabuğu (Hameed ve El-Khaiary, 2008-b), buğday kabuğu (Bulut ve Aydın, 2006), çay atığı (Hameed, 2009-a; Uddin vd., 2009), çimen (Hameed, 2009-b), fındık kabuğu (Ferrero, 2007), fıstık kabuğu (Gong vd., 2005-a), hindistan cevizi kabuğu (Namasivayam ve Sangeetha, 2006), lahana kabuğu (Gong vd., 2007-c), muz sapı (Hameed vd., 2008-a), palmiye meyve çekirdeği zarı (Ofomaja, 2007; Jumasih vd., 2005), pirinç kabuğu (McKay vd., 1999) ile adsorpsiyonu incelenmiştir.

Bitkisel yan ürünlerden iyon değiştirici ve aktif karbon yapımı son zamanlarda üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir konudur. Ekserisi selüloz, pektin ve lignin gibi maddeler içeren bu malzemelerin, adsorpsiyonla bağlama özelliğine ilave olarak, içerdikleri asidik-bazik gruplar nedeniyle iyon değiştirme yoluyla da iyonik maddeleri tutmaya uygun oldukları belirtilmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda polikarboksilli asitler (sitrik asit, maleik asit, malik asit, tartarik asit ve süksinik asit gibi) kullanılarak (Marshall

vd., 2000) selülozun alkol hidroksilleri esterleştirilirken selüloz fibrilleri çapraz bağlanma ile birleştirilmekte ve serbest asit grupları moleküle bağlanmaktadır. Bu şekilde elde edilen malzemelerin katyon tutma özellikleri önemli derecede arttığı gibi fiziksel stabiliteleri de iyileşmektedir (Laszlo ve Dintzis, 1994; Dronnet vd., 1998-a). Ligno-selülozik esaslı iyon değiştiriciler, petrol orijinli diğer polimerik iyon değiştiricilerle kıyaslandığında biyolojik olarak parçalanabilme gibi önemli bir avantaja sahiptir. Ucuz veya bol bulunan bu bitkisel artık, atık ve yan ürünler, çeşitli kimyasal maddelerle modifiye edilerek iyon değişimi yapabilen fonksiyonel gruplarının miktarı artırılmış ve elde edilen bu modifiye ürünler ağır metal gibi inorganik ve boyar madde gibi organik kirleticilerin giderilebilmesi için kullanılmıştır (Walker ve Weatherley, 1998; Morais vd., 1999; Ravi Kumar, 2000; Namasivayam vd., 2001; Karcher vd., 2001).

Soya fasulyesi kabuğu, badem kabuğu, pirinç kabuğu, pekan cevizi kabuğu, mısır sapı, bagas, siyah ceviz kabuğu ve İngiliz ceviz kabuğunun NaOH ile saponifikasyonunu müteakip sitrik asitle esterleştirilmesi Wartelle ve Marshall (2000) tarafından araştırılmıştır. Soya fasulyesi (Marshall vd., 1999), soya fasulyesi ve mısır protein ürünlerinin (Sessa ve Wing, 1998) sitrik asit ile modifikasyonu araştırılmıştır. Epiklorohidrin ile şeker pancarı küspesinden (Dronnet vd., 1997), suda az çözünen veya hiç çözünmeyen buğday nişastasından (Simkovic vd., 1996) ve mısır nişasta tozundan (Chan ve Fu., 1997) iyon değiştirici modifikasyonu incelenmiştir. Xu ve arkadaşları (2005), mısır nişastasını 3-kloro-2-hidroksipropiltrimetil amonyum klorür, epiklorohidrin ve kloro asetik asit ile muamele ederek karboksimetil grupları içeren iyon değiştirici yapılmışlardır. Şeker pancarı küspesinin formaldehit ve epiklorohidrin ile modifikasyonu Dronnet ve arkadaşları (1997) tarafından incelenmiştir.

Mısır kepeği, mısır koçanı, yulaf kabuğu, soya kabuğu, şeker pancarı küspesi, pirinç nişastası ve kağıt kullanılarak fitik asitten katyon değiştirici reçine yapımı Lehrfeld (1997) tarafından araştırılmıştır. Baes ve arkadaşları (1997), hindistan cevizi kabuğunu önce tiyonil klorür ile klormış ve daha sonra dimetil amin ile amin grupları ilave ederek bir anyon değiştirici yapmışlardır.

Marshall ve Wartelle (2004), soya fasulyesi kabuğunun kuaternizasyonu ile elde ettikleri anyon değiştirici ile sulu çözeltilerden arsenat, kromat, dikromat, fosfat ve selenatın uzaklaştırılmasını araştırmışlardır.

Bir çalışmada bagasın çeşitli kimyasallarla etkileştirilmesiyle elde edilen iyon değiştirme özelliğine sahip farklı adsorbentler, atıksulardan ağır metallerin (Cu(II), Ni(II),

Cr(II) ve Fe(II)) giderilebilmesi için kullanılmıştır. Söz konusu çalışmada iyon değiştiriciler 4 farklı yöntemle elde edilmiştir. Epiklorohidrinli adsorbent için, 5 g bagas 100 mL derişik epiklorohidrin ile 3 saat geri soğutucu altında çapraz bağlanma işlemine maruz bırakılmıştır. Çapraz bağlı oksii-bagas elde etmek amacıyla 5 g bagas 100 mL % 10'luk NaIO<sub>4</sub> çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmış, daha sonra 0.4 M sodyom klorür-2 M asetik asit çözeltisinden 50 mL ilave edilerek 48 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Çapraz bağlı karboksimetil bagas eldesi için, 5 g bagas 15 mL % 40'luk NaOH-120 mL izopropanol ortamında 4 g monokloroasetik asit ile 50 °C'de 3 saat esterifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu karışım süzöldükten sonra % 70'lik MeOH ile nötraliye edilmiş ve bazın fazlası, materyali yıkamak suretiyle uzaklaştırılmıştır. Çaprazbağlı süksinilasyonlanmış bagas, bagasın asetonda çözönmüş süksinik anhidrit ile muamaelesinden elde edilmiştir (Nada ve Hassan, 2006).

Başka bir çalışmada (Gong vd, 2005-b), fıstık kabuğı modifiye ürünleri ile atıksuların arıtımı incelenmiştir. Bu çalışmada amino gruplarının metilasyonu için formaldehit ve formik asit; karboksil gruplarının esterifikasyonu için metanol ve hidroklorik asit; amin ve hidroksil gruplarının asetilasyonu için ise asetik anhidrit kullanılarak 3 farklı modifiye ürün elde edilmiştir. Elde edilen bu adsorbentler ile metilen mavisi, parlak kresil mavisi, dogal kırmızı, amarant ve sunset sarısı boyar maddelerinin başarılı bir şekilde sulu ortamdan uzaklaştırıldığı ifade edilmektedir.

Sitrik asit ile modifiye edilmiş pirinç samanı, malahit yeşili boyar maddesinin giderilmesi için kullanılmıştır. Çeşitli adsorpsiyon parametrelerinin etkisinin incelendiğı çalışmada, pH ≥ 4, 250 mg/L malahit yeşili konsantrasyonu için 2.0 g/L dozda adsorbent kullanılması halinde modifiye olmamış pirinç samanı için elde edilen verim % 60 iken, modifiye adsorbent için bu değerin % 93 olduğı belirlenmiştir (Gong vd., 2006).

Yine yapılan başka bir çalışmada (Gong vd., 2008-a), pirinç samanı 1:12 oranında 0.5 M konsantrasyonundaki oksalik asit ile karıştırılıp 24 saat süreyle 50 °C'deki fırında esterifikasyona uğratılmış ve daha sonra fırının sıcaklığı 120 °C'ye çıkarılarak 90 dk ısıtılmıştır. Bu şekilde hazırlanan adsorbentin metilen mavisi ve malahit yeşili tutma etkinliğı araştırılmıştır. Modifiye ürünün 2 g/L dozda kullanılması durumunda, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki çözelti için metilen mavisi ve malahit yeşili adsorpsiyon yoğunluklarının sırası ile 256.4 ve 238.1 mg/g olduğı belirtilmektedir.

Gong ve arkadaşları (2007-a), pirinç samanını fosforilasyona uğrattıktan sonra elde ettikleri fosforik asit modifiye ürününe, daha kolay ayrışabileceğı bir forma dönüştürmek

maksadıyla sodyum iyonları yüklemişlerdir. Araştırmacılar bu ürün ile sulu çözeltilerden metilen mavisi ve Basic Red 5 boyar maddelerini uzaklaştırmışlardır.

Basic Blue 3 boyar maddesinin etilendiamin ile modifiye edilmiş pirinç kabuğu ile adsorpsiyonu bir araştırma grubu tarafından incelenmiştir. 1 g pirinç kabuğunun 0.02 mol etilendiamin ile 80 °C'de 2 saat süre ile karıştırılması suretiyle hazırlanan adsorbent ile yapılan izoterm çalışmalarından Basic Blue 3 boyar maddesi için adsorpsiyon yoğunluğu 3.29 mg/g olarak hesaplanmıştır (Ong vd., 2007).

Gong ve arkadaşları (2007-b) soya fasulyesi kabuğunu fosforik asitle esterifiye ettikten sonra atıksulardan boyar maddelerin giderilmesi amacı ile kullanmışlardır. Bu amaçla soya fasulyesi kabukları 1/12 ( kabuk/fosforik asit, kütle/hacim) oranında fosforik asit ile 30 dk süreyle karıştırıldıktan sonra 50 °C'de 24 saat fırında kurutmuş ve daha sonra fırının sıcaklığı 150 °C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 90 dk bekletilmiştir. Bu şekilde hazırlanan adsorbentler ile akridin oranj ve malahit yeşilinin giderilebilme imkanı araştırılmıştır.

Abdullah ve arkadaşları (2005), metilen kırmızısını sulu ortamdan uzaklaştırmak için modifiye bagas ürünlerini kullanmışlardır. Bu amaçla bagas, bagas kütlesi/formaldehit hacmi 1/5 olacak şekilde % 1'lik formaldehit çözeltisi ile 50 °C'de 4 saat süre ile ve 1/1 oranında sülfürik asit ile 24 saat süreyle 150 °C'de işleme tabi tutulmuştur. 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu için 120 dk sonunda hiç işlem görmemiş bagas, formaldehit ile işlem görmüş bagas ve sülfürik asit ile işlem görmüş bagas için boyar madde adsorpsiyon verimlerinin sırasıyla % 31.6, % 40 ve % 87.3 olduğu bildirilmektedir.

Yapısının büyük çoğunluğu selüloz, pektin ve ligninden oluşan tarımsal artık ve tarımsal madde işleyen endüstrilerin ekonomik değeri düşük yan ürünleri ve artıkları çeşitli yöntemlerle aktif karbona dönüştürülerek boyar madde ve çeşitli iyonların adsorpsiyonu amacıyla kullanılmıştır (Nawar ve Doma, 1989; Lee vd., 1999; Cox vd., 1999; Toles vd., 1999; Cox vd., 2000; Kadirvelu vd., 2000; Toles vd., 2000; Rajeshwarisivaraj vd., 2001; Kadirvelu vd., 2003; Pereira vd., 2003; Kadirvelu vd., 2005).

Bilindiği gibi, suya ilgisinin çok yüksek olması nedeniyle özellikle derişik sülfürik asit karbohidrat yapısındaki birçok organik madde ile muamele edildiği zaman organik maddenin yapısını bozarak suyu bünyesine alır. Sülfürik asidin bu özelliğinden yararlanılarak tarımsal atık/artıklardan aktifleştirilmiş karbon içerikli adsorbentler elde edilmiştir. Ayrıca işlemde sonra yapılan yıkama ile sülfürik asit seyrelmiş olarak geri kazanılabilmektedir. Sülfürik asit karbonizasyonu ile değişik maddelerden çıkılarak bazı aktif karbon içerikli adsorbentler yapılmış ve bunların birçoğu sulu ortamdan ağır metallerin,

bazıları da boyar maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılmıştır (Cox vd., 1999; Namasivayam ve Kadirvelu., 1997; Namasivayam ve Kadirvelu 1999; Cimino vd., 2000; Kadirvelu vd., 2000; Selvi vd., 2001; Garg vd., 2003; Nagda ve Ghole, 2008).

Pirinç kabuğu, pirinç nişastası ve soya fasulyesi kabuğu 800 °C'de azot ortamında pirolize tabi tutularak aktif karbon elde edilmiştir (Ahmedna vd., 1997). Başka bir çalışmada, şeker kamışı bagasının ve pekan cevizinin karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonun şeker fabrikasyonundaki ham şerbetlerin renginin giderilmesinde iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir (Ahmedna vd., 2000).

Yapılan bir çalışmada (Özer ve Dursun, 2007), sülfürik asit ile dehidrate olmuş buğday kepeği karbonu ile metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiş ve uygun adsorpsiyon sıcaklığının 45 °C, pH'nın ise 2.5 olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile birlikte adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon yoğunluğunun sıcaklıkla artmasının dehidrate olmuş buğday kepeği karbonu üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun endotermik karakterde olmasından dolayı olduğu ifade edilmektedir. Bu durum aynı zamanda, sadece fiziksel değil, bunun yanında kimyasal adsorpsiyonun da meydana geldiğinin bir göstergesidir. Bu şartlar altında 200 mg/L başlangıç konsantrasyonu ve 2 g/L dehidrate olmuş buğday kepeği dozu için giderilebilen boyar madde miktarı % 99.8'dir. Söz konusu çalışmada deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermine uygulanmış ve adsorpsiyonun her üç izoterm tipine de uyduğu tespit edilmiştir. 45 °C'de 72 saatlik temas süresi sonunda Langmuir izoterminden adsorpsiyon yoğunluğu 222.2 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Mendez ve arkadaşları (2007) yaptıkları bir çalışmada, kağıt endüstrisi atıklarını ve çam kabuklarını 650 °C'de 2 saat süre ile pirolize uğratmışlar ve bu şekilde elde ettikleri karbon esaslı adsorbentleri atıksulardan malahit yeşilini uzaklaştırmak amacıyla kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri, 20 mL malahit yeşili çözeltisine 0.05 mg adsorbent ilave edilerek 300 dev/dk hızla 1 saat karıştırmak suretiyle gerçekleştirilmiş ve 100 mg/L konsantrasyonundaki malahit yeşili çözeltisinin kağıt atığı karbonize ürünü ile % 98.5 ve çam kabuğu karbonize ürünü ile ise % 69.3 oranında arıtıldığı belirlenmiştir.

Tarımsal kaynaklı atık/artık ve onların çeşitli kimyasal maddeler ve yöntemlerle modifikasyonundan elde edilen adsorbentler ile yapılan bazı bazik boyar madde uzaklaştırma çalışmalarına dair adsorbentin özelliği, çalışma şartları ve önemli bulgular gibi bilgiler Tablo 7.2'de verilmiştir. Tabloda yukarıdaki kısımlarda özetlenmeyen bazı bazik boyar madde uzaklaştırma çalışmaları da mevcuttur.

**Tablo 7.2.** Tarımsal atık, artık veya yan ürünler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Azur A	Limon kabuğu	300 °C'de karbonizasyon	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10-50 mg/L, doz: 0.4-4 g/L, süre: 5-60 dk, pH: 1-11.	pH 7.2 ve 2 g/L doz için $q_m$ : 1.210 mg/g	Meenakshisundaram vd., 2009
	Portakal kabuğu	300 °C'de karbonizasyon	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10-50 mg/L, doz: 0.4-4 g/L, süre: 5-60 dk, pH: 1-11.	pH 7.2 ve 2 g/L doz için $q_m$ : 1.869 mg/g	Meenakshisundaram vd., 2009
Basic Blue 3	Nişasta	Akrilonitril ve amidoksim ile çapraz bağlanmış	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, doz: 0.01 g/L, sıcaklık: 20 °C, pH: 4-10, süre: 8 gün.	pH 7'de q: 7.2 mg/g	Abdel-Aal vd., 2006
	Siyah pirinç kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, doz: 0.01 g/L, sıcaklık: 20 °C, pH: 4-10, süre: 8 gün.	pH 7'de $q_m$ : 3.1 mg/g	Abdel-Aal vd., 2006
Basic Blue 9 Metilen mavisi	Ananas sapı		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-10, sıcaklık: 30 °C, baş. kons.: 25-300 mg/L, süre: 0-330 dk, karıştırma hızı: 130 dev/dk, doz: 1.5 g/L.	1.5 g/L doz için $q_m$ : 119.05 mg/g	Hameed vd., 2009
	Ananas yaprağı tozu		Kesikli-karıştırmalı sistem, NaNO <sub>3</sub> kons.: $5 \times 10^{-3}$ - $7 \times 10^{-2}$ M, baş. kons.: $2 \times 10^{-5}$ M, doz: 0.3 g/L, pH <sub>s</sub> : 6.5, sıcaklık: 4-54 °C, süre: 80 dk.	$5 \times 10^{-3}$ M tuz varlığında 27 °C'de 10 dk sonunda q: $5.5 \times 10^{-5}$ mol/g	Weng vd., 2009
	Bakla kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 5, sıcaklık: 30 °C, baş. kons.: 30-320 mg/L, süre: 0-330 dk, karıştırma hızı: 130 dev/dk, doz: 1.5 g/L.	pH 5 ve 1.5 g/L doz için $q_m$ : 192.7 mg/g	Hameed ve El-Khaiary, 2008-b
	Buğday kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 5 g/L, süre: 5-150 dk, baş. kons.: 200 g/L, sıcaklık: 303-323 K.	303 K'de q: 16.34, 313 K'de q: 23.24 ve 323 K'de 31.32 mg/g	Bulut ve Aydın, 2006
	Buğday kepeği	0.3-1.25 mm	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 5-20 mg/L, karıştırma hızı: 100-100 dev/dk, pH: 1-11, sıcaklık: 20-30 °C, tuz etkisi: 0-10 mg/L, doz: 2-10 g/L, süre: 180 dk.	10 mg/L baş. kons. ve 10 g/L doz için adsorpsiyon yoğunluğu 4 mg/g.	Hamdaoui ve Chiha, 2007
	Buğday kepeği	İnce öğütülmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-6, baş. kons.: 80 mg/L, doz: 0.5-7 g/L, sıcaklık: 20 °C, NaCl kons.: 0.05-0.5 mol/L, süre: 300 dk.	20 °C, pH 6, 5 g/L doz ve 120 dk süre sonunda $q_m$ : 16.68 mg/g	Wang vd., 2008
	Buğday kepeği	Kalın öğütülmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-6, baş. kons.: 80 mg/L, doz: 0.5-7 g/L, sıcaklık: 20 °C, NaCl kons.: 0.05-0.5 mol/L, süre: 300 dk.	20 °C, pH 6, 5 g/L doz ve 120 dk süre sonunda $q_m$ : 54.79 mg/g	Wang vd., 2008

Devamı var

Tablo 7.2'nin devamı (Tablo 7.2. Tarımsal atık, artık veya yan ürünler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Blue 9 Metilen mavisi	Buğday samanı	Sitrik asit ile esterifiye	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-10, süre: 6 saat, doz: 0.5-6 g/L, baş. kons.: 50-650 mg/L, süre: 0-1440 dk.	pH 6 ve 2 g/L doz için q <sub>m</sub> : 312.5 mg/g	Gong vd., 2008-c
	Çay artığı	Çay demlendikten sonra arta kalan kısım	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.5-6 g/L, pH: 2-11, süre: 0-180 dk, baş. kons.: 30-390 mg/L, karıştırma hızı: 130 dev/dk, sıcaklık: 30 °C.	3.5 g/L doz için q <sub>m</sub> : 300.052 mg/L	Hameed 2009-a
	Çay artığı		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-11, doz: 1-3 g/L, baş. kons.: 20-50 mg/L, süre: 0-400 dk.	q <sub>m</sub> : 85.16 mg/L	Uddin vd., 2009
	Çimen		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 70-380 mg/L, karıştırma hızı: 130 dev/dk, doz: 0.25-6 g/L, pH: 3-10, süre: 180 dk, sıcaklık: 30 °C.	3.5 g/L doz için q <sub>m</sub> : 457.640 mg/g	Hameed, 2009-b
	Fındık kabuğu	125 µm	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, süre: 0-360 dk, sıcaklık: 20 °C, doz: 10 g/L.	q <sub>m</sub> : 76.0 mg/g	Ferrero, 2007
	Fıstık kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10-200 mg/L, pH: 2-11, doz: 0.5-5 g/L, sıcaklık: 20 °C, süre: 0-12 saat, partikül boyutu: 20-100 mesh, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	q <sub>m</sub> : 68.03 mg/g	Gong vd., 2005-b
	Fıstık kabuğu	Formaldehit ve formik asitle metilasyona uğratılmış	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, pH: 5, sıcaklık: ortam sıcaklığı, süre: 24 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	% 90 giderilme	Gong vd., 2005-b
	Fıstık kabuğu	Metanol ve HCl ile esterifikasyona uğratılmış	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, pH: 5, sıcaklık: ortam sıcaklığı, süre: 24 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	% 5 giderilme	Gong vd., 2005-b
	Fıstık kabuğu	Asetik anhidrit ile asetilasyona uğratılmış	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, pH: 5, sıcaklık: ortam sıcaklığı, süre: 24 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	% 6 giderilme	Gong vd., 2005-b
	Hindistan cevizi kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.4-8 g/L, pH: 20-11, karıştırma hızı: 200 dev/dk, sıcaklık: 35 °C, baş. kons.: 20 mg/L, süre: 3saat.	pH 9 ve 1 g/L doz için % 100 giderilme	Namasivayam ve Sangeetha, 2006
Hint kamışı talaşı	700 °C'de karbonize edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100-500 mg/L, karıştırma hızı: 130 dev/dk, doz: 1 g/L, pH: 3-10, süre: 0-25 dk, sıcaklık: 30 °C.	1 g/L doz için q <sub>m</sub> : 294.12 mg/g	Hameed vd., 2007	

Devamı var

Tablo 7.2'nin devamı (Tablo 7.2. Tarımsal atık, artık veya yan ürünler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Blue 9 Metilen mavisi	Hindistan cevizi kabuğu	ZnCl <sub>2</sub> ile muamele edildikten sonra 700 °C'de karbonize edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.4-8 g/L, pH: 20-11, karıştırma hızı: 200 dev/dk, 35 °C, baş. kons.: 20 mg/L, süre: 3saat.	pH 9 ve 1 g/L doz için % 50 giderilme	Namasivayam ve Sangeetha, 2006
	Jakfruit kabuğu	Malezya'da yetişen bir meyve	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.25-6 g/L, pH: 2-11, süre: 0-180 dk, baş. kons: 35-400 mg/L, karıştırma hızı: 130 dev/dk, sıcaklık: 30 °C.	3.5 g/L doz için q <sub>m</sub> : 285.713 mg/g.	Hameed, 2009-c
	Jatrofa kabuğu	Karbonize edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10 mg/L, pH 2-11, sıcaklık: 30 °C, doz 0.5-10 g/L, süre: 3 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	% 83 giderilme	Namasivayam vd., 2007
	Kabuk ( <i>Manihot esculenta</i> )	700 °C'de karbonize	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 10 g/L, karıştırma hızı: 160 dev/dk, süre: 30-60-90 dk, pH: 3.42.	30 dk sonunda % 98.77 giderilme	Rajeshwarisivaraj vd., 2001
	Kabuk ( <i>Manihot esculenta</i> )	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile karbonize	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 10 g/L, karıştırma hızı: 160 dev/dk, süre: 30-60-90 dk, pH: 3.42.	30 dk sonunda % 92.81 giderilme	Rajeshwarisivaraj vd., 2001
	Lahana kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10-200 mg/L, pH:2-10, sıcaklık: 20 °C, süre:0-38 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	200 mg/L başlangıç kons. için % 90 giderilme	Gong vd., 2007-c
	Mango tohum çekirdek tozu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 20-100 mg/L, doz: 0.01-0.06 g/30 mL, pH: 3-8.	q: 142.857-153.846 mg/g	Kumar ve Kumaran, 2005
	Muz sapı		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, karıştırma hızı: 130 dev/dk, doz: 1 g/L, pH: 4-12, süre: 0-5.5 saat, sıcaklık: 30 °C.	1 g/L doz için q <sub>m</sub> : 243.902 mg/g	Hameed vd., 2008-a
	Odun talaşı		Kesikli karıştırmalı sistem, pH: 1-11, doz: 20 g/L, baş. kons.: 1 mmol/L, süre: 72 saat.	Nominal adsorpsiyon yoğunluğu 0.06 mmol/g	Janos vd., 2009
	Odun talaşı	Ceviz ağacı, 125 µm	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-750 mg/L, süre: 0-360 dk, sıcaklık: 20 °C, doz: 10 g/L.	q <sub>m</sub> : 57.8 mg/g	Ferrero, 2007
	Odun talaşı	Kiraz ağacı, 125 µm	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-750 mg/L, süre: 0-360 dk, sıcaklık: 20 °C, doz: 10 g/L.	q <sub>m</sub> : 39.8 mg/g	Ferrero, 2007
Odun talaşı	Meşe ağacı, 125 µm	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, süre: 0-360 dk, sıcaklık: 20 °C, doz: 10 g/L.	q <sub>m</sub> : 29.5 mg/g	Ferrero, 2007	

Devamı var

Tablo 7.2'nin devamı (Tablo 7.2. Tarımsal atık, artık veya yan ürünler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Blue 9 Metilen mavisi	Odun talaşı	Çam, 125 µm	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, süre: 0-360 dk, sıcaklık: 20 °C, doz: 10 g/L.	q <sub>m</sub> : 27.5 mg/g	Ferrero, 2007
	Odun talaşı	HCl ile aktive edilmiş	Kesikli karıştırmalı sistem, pH: 1-11, doz: 20 g/L, baş. kons.: 1 mmol/L, süre: 72 saat.	Ads. kap.: 0.04 mmol/g	Janos vd., 2009
	Odun talaşı	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile aktive edilmiş	Kesikli karıştırmalı sistem, pH: 1-11, doz: 20 g/L, baş. kons.: 1 mmol/L, süre: 72 saat.	Ads. kap.: 0.10 mmol/g	Janos vd., 2009
	Odun talaşı	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ile aktive edilmiş	Kesikli karıştırmalı sistem, pH: 1-11, doz: 20 g/L, baş. kons.: 1 mmol/L, süre: 72 saat.	Ads. kap.: 0.09 mmol/g	Janos vd., 2009
	Palmiye meyve çekirdeği zarı		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 3-12, süre: 2 saat, sıcaklık: 24 °C, karıştırma hızı: 90 dev/dk.	pH 7'de q <sub>m</sub> : 671.78 mg/g	Ofomaja, 2007
	Palmiye çekirdek zarı karbonu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100-700 mg/L, doz: 1 g/L, sıcaklık: 28 °C, süre: 72 saat.	q <sub>m</sub> : 333.33 mg/g	Jumasiah vd., 2005
	Palmiye ağaç lifi	700-900 °C'de CO <sub>2</sub> ile karbonize edilip KOH ile muamele edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, karıştırma hızı: 130 dev/dk, sıcaklık: 30 °C, ANOVA ile belirlenen çok çeşitli deney şartları	q <sub>m</sub> : 400 mg/g	Hameed vd., 2008-b
	Pamuk atığı		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 20 °C, baş. kons.: 10-1000 mg/L.	q <sub>m</sub> : 277.7757 mg/g	McKay vd., 1999
	Parthenium (Hint bitkisi)	Sülfürik asitle modifiye	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, süre: 2 saat, pH: 3-10, doz: 4 g/L.	q <sub>m</sub> : 39.68 mg/g	Lata vd., 2007
	Parthenium	Fosforik asitle modifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, süre: 2 saat, pH: 3-10, doz: 4 g/L.	q <sub>m</sub> : 88.49 mg/g	Lata vd., 2007
	Pirinç kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 20 °C, baş. kons.: 10-1000 mg/L.	q <sub>m</sub> : 312.2570 mg/g	McKay vd., 1999
	Pirinç kepeği	Kalın öğütülmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-6, baş. kons.: 80 mg/L, doz: 0.5-7 g/L, sıcaklık: 20 °C, NaCl kons.: 0.05-0.5 mol/L, süre: 300 dk,	20 °C, pH 6, 5 g/L doz ve 120 dk süre sonunda q <sub>m</sub> : 20.29 mg/g	Wang vd., 2008
	Pirinç samanı		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, pH:2-10, sıcaklık: 20 °C, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	q <sub>m</sub> : 80.0 mg/g	Gong vd., 2008-a
	Pirinç samanı	Oksalik asitle esterifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, pH:2-10, sıcaklık: 20 °C, karıştırma hızı: 150 dev/dk	q <sub>m</sub> : 256.4 mg/g	Gong vd., 2008-a

Devamı var

Tablo 7.2'nin devamı (Tablo 7.2. Tarımsal atık, artık veya yan ürünler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Blue 9 Metilen mavisi	Pirinç samanı	Sitrik asitle esterifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, pH: 2-10, sıcaklık: 20 °C, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	q <sub>m</sub> : 270.3 mg/g	Gong vd., 2006
	Pirinç samanı	Fosforik asitle modifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, pH:2-11, doz: 0.25-3 g/L, süre: 6 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	q <sub>m</sub> : 208.33 mg/g	Gong vd., 2007-a
	Sedir talaşı		Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.1-1.5 g/L, baş. kons.: 40 mg/L, 20 °C, süre: 5 saat.	q <sub>m</sub> : 142.36 mg/g	Hamdaoui, 2006
	Saman		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-11 sıcaklık: 298- 333 K, baş. kons.: 20-200 mg/L, süre: 0-240 dk, karıştırma hızı: 100 dev/dk, doz: 2-12 g/L.	333 K'de 8 g/L doz için q <sub>m</sub> : 26.3 mg/g.	Han vd., 2006
	Sarı tutku meyve atığı	<i>Passiflora edulis</i>	Kesikli-sürekli sistem, pH: 2-12, doz: 1-16 g/L, sıcaklık: 25°C, süre: 56 saat, baş. kons.: 5-600 mg/L.	10 g/L doz için q <sub>m</sub> : 44.70 mg/g	Pavan vd., 2008
	Sarımsak kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 4-12, sıcaklık: 303-323 K, baş. kons.: 25-200 mg/L, süre: 210 dk, karıştırma hızı: 130 dev/dk, doz: 3 g/L.	3 g/L doz için 303, 313, 323 K'de q <sub>m</sub> değerleri sırasıyla 82.64, 123.45, 142.86 mg/g	Hameed ve Ahmad, 2009
	Tik ağacı odunu		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 20 °C, baş. kons.: 10-1000 mg/L.	q <sub>m</sub> : 914.5849 mg/g	McKay vd., 1999
	Zeytin ezmesi	Zeytin yağı fabrikası atığı	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10 mg/L, doz: 0.3-0.45 mg/mL, süre: 0.5-10 saat.	6 saat sonunda q: 0.8 mg/g	Banat vd., 2007
	Zeytin ezmesi	Zeytin yağı fabrikası atığı	Sürekli sistem, doz: 11.96 g, baş. kons.: 10-40 mg/L	20 mL/dk akış hızı için % 62.25 giderilme	Banat vd., 2007
Basic Blue 41	Pirinç kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 30 mg/L, pH: 1-7, doz: % 0.4 g/L..	pH 5'de % 99 giderilme	Sobhon vd., 2004
Basic Blue 69	Odun	500-710 µm	Baş. kons.: 20-200 mg/L, doz: 2 g/L., Denge izotermeleri için doz: 1-16 g/L, baş. kons.: 100 mg/L.	q <sub>m</sub> : 71.3 mg/g	Ho ve McKay, 1998-c
Basic Green 4 Malahit yeşili	Buğday kepeği	İnce öğütülmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-6 , baş. kons.: 80 mg/L, doz: 0.5-7 g/L, sıcaklık: 20 °C, NaCl kons.: 0.05-0.5 mol/L, süre: 300 dk,	20 °C, pH 6, 5 g/L doz ve 120 dk süre sonunda q <sub>m</sub> : 66.57 mg/g	Wang vd., 2008
	Buğday kepeği	Kalın öğütülmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-6 , baş. kons.: 80 mg/L, doz: 0.5-7 g/L, sıcaklık: 20 °C, NaCl kons.: 0.05-0.5 mol/L, süre: 300 dk.	20 °C, pH 6, 5 g/L doz ve 120 dk süre sonunda q <sub>m</sub> : 75.65 mg/g	Wang vd., 2008

Devamı var

Tablo 7.2'nin devamı (Tablo 7.2. Tarımsal atık, artık veya yan ürünler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Green 4 Malahit yeşili	Çam kabuğu	Prolizden elde edilen karbonize ürün	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.:100 mg/L, doz: 0.0025 g/L, karıştırma hızı: 300 dev/dk, süre: 1 saat.	% 69.3 giderilme	Mendez vd., 2007
	Hintkamışı talaşı		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-12, sıcaklık: 30 °C, baş. kons: 25-300 mg/L, süre: 210 dk, karıştırma hızı: 130 dev/dk.	1.5 g/L doz için q <sub>m</sub> : 62.7 mg/g	Hameed ve El-Khaiary, 2008-d
	Kabuk ( <i>Manihot esculenta</i> )	700 °C'de karbonize	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 10 g/L, karıştırma hızı: 160 dev/dk, süre: 30-90 dk, pH: 3.4.	30 dk sonunda % 95.79 giderilme	Rajeshwarisivaraj vd., 2001
	Kabuk ( <i>Manihot esculenta</i> )	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile karbonize	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 10 g/L, karıştırma hızı: 160 dev/dk, süre: 30-90 dk, pH: 3.4.	30 dk sonunda % 99.50 giderilme	Rajeshwarisivaraj vd., 2001
	Kağıt endüstrisi katı atığı	Prolizden elde edilen karbonize	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.:100 mg/L, doz: 0.0025 g/L, karıştırma hızı: 300 dev/dk, süre: 1 saat.	% 98.5 giderilme	Mendez vd., 2007
	Nişasta (1)	Epiklorohidrin, kloroasetik asit ve 3-kloro-2-hidroksipropiltrimetilamonyum klorür ile modifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-10, doz: 20 mg/50 mL, süre: 2 saat, sıcaklık: 293-323 K, baş. kons.: 20-60 mg/L.	pH 2.1 ve 20 °C'de q <sub>m</sub> : 104.75 mg/g	Shimei vd., 2006
	Nişasta (1)	Epiklorohidrin, kloroasetik asit ve 3-kloro-2-hidroksipropiltrimetilamonyum klorür ile modifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-10, doz: 20 mg/50 mL, süre: 2 saat, sıcaklık: 293-323 K, baş. kons.: 20-60 mg/L.	pH 2.1 ve 20 °C'de q <sub>m</sub> : 103.60 mg/g	Shimei vd., 2006
	Nişasta (1)	Epiklorohidrin, kloroasetik asit ile modifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-10, doz: 20 mg/50 mL, süre: 2 saat, sıcaklık: 293-323 K, baş. kons.: 20-60 mg/L.	pH 2.1 v 20 °C'de q <sub>m</sub> : 99.80 mg/g	Shimei vd., 2006
Palmye ağacı lifi		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-10, sıcaklık: 30 °C, baş. kons.: 25-300 mg/L, süre: 200 dk, karıştırma hızı: 130 dev/dk.	1.5 g/L doz için q <sub>m</sub> : 149.35 mg/g	Hameed ve El-Khaiary, 2008-c,	

Devamı var

Tablo 7.2'nin devamı (Tablo 7.2. Tarımsal atık, artık veya yan ürünler yapılan ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Green 4 Malahit yeşili	Pirinç kepeği	İnce öğütülmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-6 , baş kons.: 80 mg/L, doz: 0.5-7 g/L, sıcaklık: 20 °C, NaCl kons.: 0.05-0.5 mol/L, süre: 300 dk.	20 °C, pH 6, 5 g/L doz ve 120 dk süre sonunda q <sub>m</sub> : 68.97 mg/g	Wang vd., 2008
	Pirinç samanı	Sitrik asitle esterifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100-500 mg/L, pH: 2-10,doz: 0.5-5 g/L, sıcaklık: 20 °C, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	q <sub>m</sub> : 256.41 mg/g	Gong vd., 2006
	Pirinç samanı	Oksalik asitle esterifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 50-500 mg/L, pH: 2-10, sıcaklık: 20 °C, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	q <sub>m</sub> : 238.1 mg/g	Gong vd., 2008-a
	Pirinç samanı	200-700 °C'de şok azot gazına maruz bırakılmış	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-7, sıcaklık: 30 °C, baş. kons: 25-300 mg/L, süre: 120 dk, karıştırma hızı: 130 dev/dk, doz: 1.5 g/L.	pH 5 ve 1.5 g/L doz için q <sub>m</sub> : 148.74 mg/g	Hameed vd., 2008-a
	Soya fasulyesi kabuğu	Fosforik asitle esterifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 250 mg/L, pH≥ 4, doz: 2 g/L, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	q <sub>m</sub> : 120.48 mg/g	Gong vd., 2007-b
	Talaş	<i>Azadirachta indica</i>	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 6-12 mg/L, süre: 24 dk, sıcaklık: 25-45 °C, karıştırma hızı: 100-300 dev/dk, pH: 7.2.	5 g/L doz ve 25 °C'de 2.67 mg/g	Khattari ve Singh, 2009
	Yağsız soya	Hidrojen peroksit ile 100 °C'de 24 saat muamele edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, doz: 0.05 g/25 mL, baş. kons.: 0.04 mmol/L, süre: 24 saat, sıcaklık: 30-50 °C, pH: 2-7.	30 °C'de q <sub>m</sub> : 0.056 mol/g	Mittal vd., 2005
	Yaprak		Kesikli-karıştırmalı sistem, karıştırma hızı: 400 dev/dk, doz: 1 g/L, baş. kons.: 50-500 mg/L, sıcaklık: 25-45 °C, süre: 24 saat.	25 °C'de q <sub>m</sub> : 77.52 mg/g	Hamdaoui vd., 2008-b
Basic Blue 86	Kayın ağacı talaşı		Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 3-10, baş. kons: 100-400 mg/L, süre: 180 dk.	q <sub>m</sub> : 136.9 mg/g	Dulman ve CucuMan, 2009
Basic Orange 14 Acridin Oranj	Lahana kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10-200 mg/L, pH: 2-10, sıcaklık: 20 °C, süre: 0-38 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	200 mg/L baş. kons. için % 99 giderilme	Gong vd., 2007-c
	Soya fasulyesi kabuğu	Fosforik asitle esterifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 250 mg/L, pH≥ 4, doz: 2 g/L, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	q <sub>m</sub> : 117.65 mg/g	Gong vd., 2007-b
Basic Red 2 Safranin	Pirinç kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 20 °C, baş. kons.: 10-1000 mg/L.	q <sub>m</sub> : 838.4580mg/g	McKay vd., 1999

Devamı var

Tablo 7.2'nin devamı (Tablo 7.2. Tarımsal atık, artık veya yan ürünler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Red 2 Safranin	Pamuk atığı		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 20 °C, baş. kons.: 10-1000 mg/L.	q <sub>m</sub> : 875.2432 mg/g	McKay vd., 1999
	Tik ağacı odunu		Kesikli-karıştırmalı sistem, sıcaklık: 20 °C, baş. kons.: 10-1000 mg/L.	q <sub>m</sub> : 1118.719 mg/g	McKay vd., 1999
	Pirinç kabuğu	Sırası ile asetik asit ve hidrojen peroksit ile işlem görmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-12, doz: 0.3-2 mg/L, baş. kons.: 0.01-0.1 mmol/L, sıcaklık: 40-60 °C.	40 °C ve pH 6.5 için q <sub>m</sub> : 0.2117 mol/g	Gupta vd., 2006
	Zeytin çekirdeği	Sülfürik asitle işlem görmüş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH:4-10, doz: 1 g/L, baş. kons.: 25-600 mg/L, süre: 1 saat, sıcaklık: 25-45 °C.	q <sub>m</sub> : 143.3 mg/g	Aziz vd., 2009
Basic Red 5 Dogal Kırmızı	Lahana kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10-200 mg/L, pH: 2-10, sıcaklık: 20 °C, süre:0-38 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	200 mg/L baş. kons. için % 90 Giderilme	Gong vd., 2007-c
	Fıstık kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10-200 mg/L, pH: 2-11, doz: 0.5-5 g/L, sıcaklık: 20 °C, süre:0-12 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	q <sub>m</sub> : 87.72 mg/g	Gong vd., 2005-a
	Fıstık kabuğu	Formaldehit ve formik asitle metilasyona uğratılmış	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, pH: 5, sıcaklık: ortam sıcaklığı, süre: 24 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	% 99 giderilme	Gong vd., 2005-b
	Fıstık kabuğu	Metanol ve HCl ile esterifikasyona uğratılmış	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, pH: 5, sıcaklık: ortam sıcaklığı, süre: 24 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	% 18 giderilme	Gong vd., 2005-b
	Fıstık kabuğu	Asetik anhidrit ile asetilasyona uğratılmış	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, pH: 5, sıcaklık: ortam sıcaklığı, süre: 24 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	% 34 giderilme	Gong vd., 2005-b
Basic Violet 1 Metil Viyole	Odun talaşı	Mansonia odunu	Kesikli karıştırmalı sistem, pH: 10, sıcaklık: 299-329 K, doz: 4 g/L, süre: 2.5 saat, baş. kons.: 30-120 mg/L, karıştırma hızı: 200 dev/dk.	299 K'de q <sub>m</sub> : 17.1 mg/g	Ofomaja ve Ho, 2008
	Yağsız soya		Kesikli karıştırmalı sistem, pH: 2-10, sıcaklık: 30-50 °C, doz: 0.025-0.1 g/25 mL, süre: 10x10 <sup>5</sup> -110x10 <sup>5</sup> saniye, baş. kons.: 2x10 <sup>-5</sup> -9x10 <sup>-5</sup> M.	30 °C'de 3.58x10 <sup>-8</sup> mol/g	Mittal vd., 2008

Devamı var

Tablo 7.2'nin devamı (Tablo 7.2. Tarımsal atık, artık veya yan ürünler ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmaları)

BOYAR MADDE	Kullanılan adsorbent	Adsorbentin özelliği	Çalışma şartları	Önemli bulgular	KAYNAK
Basic Violet 3 Kristal Viyole	Buğday samanı	Sitrik asit ile esterifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, pH: 2-10, süre: 6 saat, doz: 0.5-6 g/L, baş. kons.: 50-650 mg/L, üre: 0-1440 dk.	pH 6 ve 2 g/L doz için $q_m$ : 227.27 mg/g.	Gong vd., 2008-b
Basic Violet 7	Nişasta	Akrilonitril-amidoksim ile modifiye edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, doz: 0.01 g/L, sıcaklık: 20 °C, pH: 4-10, süre:8 gün.	pH: 7'de $q$ : 7.3 mg/g	Abdel-Aal vd., 2006
	Pirinç kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 30 mg/L, pH: 1-7, doz: 0.4 g/L.	pH 5'de % 99 giderim	Sobhon vd., 2004
	Siyah pirinç kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, doz: 0.01 g/L, sıcaklık: 20 °C, pH: 4-10, süre: 8 gün.	pH 7'de $q$ : 2.6 mg/g	Abdel-Aal vd., 2006
Basic violet 10 Rodamin B	Bagas iliği	500 °C'de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile aktifleştirilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100-600 mg/L, süre: 0-25 saat, pH: 2-11, doz: 1 g/L, sıcaklık: 20-70 °C.	20°C'de $q_m$ : 263.85 mg/g	Gad ve El-Sayed, 2009
	Bagas iliği	500 °C'de KOH ile aktifleştirilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100-600 mg/L, süre: 0-25 saat, pH: 2-11, doz: 1 g/L, sıcaklık: 20-70 °C.	5 saat sonunda $q$ : 22 mg/g	Gad ve El-Sayed, 2009
Basic Yellow 2	Kahve telvesi	ZnCl <sub>2</sub> ve Fosforik asitle kimyasal olarak aktive edilmiş	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 20-70 mg/L, süre: 5-60 dk, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	$q_m$ : 10 mg/g	Namane vd., 2005
Parlak kresil mavisi	Fıstık kabuğu		Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 10-200 mg/L, pH:2-11, doz: 0.5-5 g/L, sıcaklık: 20 C, süre:0-12 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	% 97 giderilme	Gong vd., 2005-b
	Fıstık kabuğu	Formaldehit ve formik asitle metilasyona uğratılmış	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, pH: 5, sıcaklık: ortam sıcaklığı, süre: 24 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	% 96 giderilme	Gong vd., 2005-b
	Fıstık kabuğu	Metanol ve HCl ile esterifikasyona uğratılmış	Kesikli-karıştırmalı sistem, baş. kons.: 100 mg/L, pH: 5, sıcaklık: ortam sıcaklığı, süre: 24 saat, karıştırma hızı: 150 dev/dk.	% 32 giderilme	Gong vd., 2005-b

## **8. MATERYAL VE METOT**

### **8.1. Şeker Pancarı K spest**

Bu çalışmada, bazik boyar maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında tarımsal kaynaklı adsorbent olarak şeker pancarı k spesti ve k spestinin modifikasyonu ile elde edilen beş farklı adsorbent kullanılmıştır. şeker pancarı k spestinin temini, deneylere hazırlanması ve modifikasyonuna ait bilgiler aşağıdaki kısımlarda  zetlenmiştir.

#### **8.1.1. şeker pancarı k spestinin temini ve deneylere hazırlanması**

Deneylerde kullanılan şeker pancarı k spesti, 2005 yılı kampanya d neminde Elazığ şeker Fabrikasından temin edildi. şeker fabrikasındaki k spe presleri çıkışından alınarak laboratuvara getirilen şeker pancarı k spesti, laboratuvar ortamında polietilen branda  zerine ince bir tabaka halinde yayıldı ve bir fan yardımıyla hava  flenmek suretiyle kurutuldu. Kurutulmuş şeker pancarı k spesti, 50 g'lık partiler halinde bir blender yardımıyla  g t ld  ve bir seri elekten geçirilerek elendi.  n denemeler sonucunda çalışmada -16+30 mesh ( $0.6 < x < 1.2$  mm) tane boyutundaki fraksiyonun kullanılmasına karar verildi. Değişik partilerden elde edilen -16+30 mesh tane boyutuna sahip  rnekler biriktirildi ve karıştırılarak iyice homojen hale getirildi. Bu şekilde hazırlanan malzeme,   defa ağırlığının 20 katı oranında destile suyla yıkandı. Daha sonra bir fan yardımıyla hava  flenmek suretiyle kabaca kurutuldu ve son olarak 50  C'deki et vde bekletilerek sabit tartıma gelinceye kadar (~ 24 saat) kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan şeker pancarı k spesti çalışma boyunca kullanılmak  zere kapalı kaplarda muhafaza edildi. Tezin bundan sonraki kısımlarında kolaylık sağlaması amacı ile bu malzeme, şPK (şeker pancarı k spesti) olarak adlandırılacaktır.

#### **8.1.2. şeker pancarı k spestinin modifikasyonu**

Modifikasyon işleminin ilk aşamasında, şeker pancarı k spesti NaOH  zeltisiyle etkileştirildi. NaOH ile şeker pancarı k spestinin etkileşmesi esnasında ester hidrolizi (saponifikasyon reaksiyonu) oluşması sebebi ile bu işlem bazı çalışmalarda da olduğu gibi

(Dronnet vd., 1998-a; Dronnet vd., 1998-b) saponifikasyon diye adlandırılmıştır. NaOH çözeltisiyle işlem görmüş şeker pancarı küspesi, ayrı ayrı formaldehit-sülfürik asit, epiklorohidrin-sodyum hidroksit-etanol, sitrik asit ve fosforik asit çözeltileriyle etkileştirilerek ikinci kademe modifikasyon işlemine tabi tutuldu. Şeker pancarı küspesinin formaldehit ve epiklorohidrin ile modifikasyon işlemi Dronnet vd., (1998-a) ve Dronnet vd., (1998-b); sitrik asit ve fosforik asit ile modifikasyon işlemi ise Marshall vd., (1999); Wafwoyo vd., (1999); Wartelle ve Marshall (2000)'nın çalışmalarında belirtilen ve çeşitli tarımsal lignoselülozik artıkların, atıksulardan ağır metal uzaklaştırmak amacıyla modifikasyonu için uygulanan işlemlerde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirildi. Yapılan işlemler aşağıdaki kısımlarda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

#### **8.1.2.1. Sodyum hidroksit çözeltisiyle etkileştirme (saponifikasyon) işlemi**

-16+30 mesh tane boyutuna sahip olan şeker pancarı küspesi, NaOH (Merck 106469, ~% 100'lük) çözeltisiyle muamele edilmek suretiyle saponifikasyon işlemine tabi tutuldu. Bu amaçla 100 g -16+30 mesh fraksiyonundaki şeker pancarı küspesi, 5 litrelik polietilen tereftalat (PET) kavanozlarda 0.1 N konsantrasyonunda 2 L NaOH çözeltisiyle mekanik karıştırıcı yardımıyla 200 dev/dk hızla 1 saat süreyle karıştırıldı. Bu işlemden sonra şeker pancarı küspesi ile sıvı kısım 50 mesh'lik elekten süzülerek birbirinden ayrıldı. Sıvı kısım atıldı ve katı kısım üzerinden bir miktar destile su geçirildi. Daha sonra elde edilen katı bakiyeye 2 L destile su ilave edilerek 30 dk boyunca 200 dev/dk hızla bir mekanik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı. Karışım, 50 mesh'lik elekten süzülerek sıvı kısım uzaklaştırıldı. Bu yıkama işlemleri esnasında, yıkama süzüntülerinin pH'ları takip edildi ve yıkama suyunun pH'sında değişim olmayıncaya kadar (pH~ 8) yıkama işlemine devam edildi. Yıkamış ürün, bir üflecin önüne yayılarak hava üflenmek suretiyle kaba nemi giderildi. Daha sonra 50 °C'deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar (~ 24 saat) kurutuldu. Saponifiye şeker pancarı küspesi örnekleri deneylerde kullanılmak üzere kapalı bir kaba konuldu. Tezin bundan sonraki kısımlarında kolaylık sağlaması amacı ile bu ürün, kısaca SŞPK (saponifiye şeker pancarı küspesi) olarak adlandırılacaktır.

Bu çalışmada, SŞPK adsorbent olarak kullanılmasının yanı sıra formaldehit, epiklorohidrin, sitrik asit ve fosforik asit ile muamele edilmek suretiyle farklı adsorbentler elde etmede bir ara ürün olma özelliği de taşımaktadır.

### 8.1.2.2. Formaldehit ile modifikasyon

25 g'lık SŞPK örnekleri, 1 L hacmindeki şilifli bir erlenin içinde bulunan 50 °C'deki 500 mL 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Carlo Erba 302626, % 95-98'lik) çözeltisi ile karıştırıldı. Karışımın üzerine 36 mL derişik formaldehit (Fluka, % 37'lik, d: 1.08-1.09 g/mL) ilave edildi ve süspansiyon 50 °C'de geri soğutucu altında 4 saat süreyle karıştırıldı. Süre sonunda, süspansiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve 50 mesh'lik elekten süzülerek sıvısından ayrıldı. Katı kısım 1.5 L'lik bir behere konuldu ve üzerine 1 L destile su ilave edilerek 200 dev/dk hızla mekanik olarak karıştırıldı. 30 dk sonunda sıvı kısım elekten süzülerek uzaklaştırıldı. Bu işleme, süzüntü pH'sı ~ 4 oluncaya kadar devam edildi. En son yıkamadan elde edilen katı ürün, bir üflecın önüne yayılarak hava üflenmek suretiyle kaba nemi giderildi. Daha sonra 50 °C' deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar (~24 saat) kurutuldu. Örneğın son ağırlığı belirlendi ve deneylerde kullanılmak üzere kapalı bir kaptı muhafaza edildi. Tezin daha sonraki kısımlarında kolaylık sağlaması amacıyla bu adsorbent, SŞPK-F (saponifiye şeker pancarı küspesi formaldehit modifiye ürünü) olarak anılacaktır.

### 8.1.2.3. Epiklorohidrin ile modifikasyon

25 g'lık SŞPK örnekleri, 1 L hacmindeki şilifli erlenlerin içinde bulunan 4 °C'deki ~% 95'lik 300 mL etanol ve 200 mL 5 M NaOH karışımına ilave edildi. 15 dk süreyle bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra bu karışımın üzerine 100 mL derişik epiklorohidrin (Fluka, % 98'lik, d: 1.18 g/mL) ilave edildi ve bu süspansiyon 45 °C'de geri soğutucu altında 1 saat süreyle karıştırıldı. Öngörülen süre sonunda süspansiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve süspansiyonun pH'sı pH metre eşliğinde (Mettler Delta 3000) derişik asetik asit (Merck 818755; saf) ilavesiyle ~ 5'e ayarlandı. Daha sonra katı ve sıvı kısım 50 mesh'lik elekten süzülerek birbirinden ayrıldı. Katı kısmın üzerinden bir miktar destile su geçirildi ve bir üflecın önüne yayılarak hava üflenmek suretiyle kaba nemi giderildi. 50 °C' deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar (~ 24 saat) kurutuldu. Son ağırlığı belirlendikten sonra kapalı bir kaba konularak deneylerde kullanılmak üzere muhafaza edildi. Tezin daha sonraki kısımlarında kolaylık sağlaması amacıyla bu ürün, SŞPK-EKH (saponifiye şeker pancarı küspesi epiklorohidrin modifiye ürünü) olarak anılacaktır.

#### 8.1.2.4. Sitrik asit ile modifikasyon

SŞPK, sitrik asit çözeltisiyle esterleştirme işlemine tabi tutuldu. Bu amaçla 25'er g'lık SŞPK örnekleri, bir cam tepside ağırlıklarının 7 katı oranında 0.6 M sitrik asit ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ; Merck 100242; % 99'lük) çözeltisiyle karıştırıldı. Tepsideki bu karışım, sitrik asit çözeltisinin SŞPK'nin içine iyice nüfuz etmesi için cam bir baget yardımıyla karıştırıldı. Katı madde çözeltiyi emdikten sonra, karışım 50 °C'deki etüvde 24 saat süreyle bekletildi. Elde edilen materyalin ağırlığı belirlendi. Daha sonra bünyedeki su ile esterleşmeden oluşan suyun giderilmesi için 120 °C'deki etüvde 90 dakika süreyle ısıtıldı. Materyalin ağırlığı tekrar belirlendi. Elde edilen bu materyal, yıkama suyunda sitrik asit kalmayınca kadar her seferinde ağırlığının 40 katı oranında destile su ile 1 saat süreyle çalkalandı ve bu sürenin sonunda süzüntüler uzaklaştırıldı. Yıkama suyunda sitrik asit olup olmadığını belirlemek amacı ile 10 mL yıkama suyuna 10 mL 0.1 M  $Pb(NO_3)_2$  çözeltisinden ilave edildi ve çökme (kurşun sitrat çökeleği) olup olmadığı gözlemlendi. Çökmenin gözlenmediği yıkama kademesinde, artık yıkama suyuna sitrik asitin geçmediğine kanaat getirilip yıkama işlemine son verildi. Yıkanmış bu ürün ince tabaka halinde serilerek bir fan yardımıyla kaba nemi uzaklaştırıldı ve daha sonra 50 °C'deki etüvde sabit tartıma gelene kadar (~ 24 saat) kurutuldu. Son ağırlığı belirlendikten sonra deneylerde kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi. Tezin bundan sonraki kısımlarında bu ürün, SŞPK-SA (saponifiye şeker pancarı küspesi sitrik asit modifiye ürünü) olarak anılacaktır.

#### 8.1.2.5. Fosforik asit ile modifikasyon

SŞPK'nin fosforik asit esterini elde etmek amacıyla 25'er g'lık SŞPK örnekleri bir cam tepsiye konularak üzerine ağırlıklarının 7 katı oranında 0.6 M fosforik asit ( $H_3PO_4$ ; Carlo Erba 304062; % 85'lik, d: 1.70 g/mL) çözeltisi ilave edildi ve katının çözeltiyi iyice emmesi amacıyla karışım cam bir baget yardımıyla bir müddet karıştırıldı. Daha sonra 50 °C'deki etüvde 24 saat süreyle ısıtıldı. Bu sürenin sonunda materyalin ağırlığı belirlendi ve bünyedeki su ile esterleşmede oluşan suyun giderilmesi için, 180 °C'deki etüvde 90 dakika süreyle ısıtıldı. Materyalin ağırlığı tekrar belirlendi. Elde edilen ürün, yıkama suyunda fosforik asit kalmayınca kadar her seferinde ağırlığının 40 katı kadar destile su ile 60 dk süreyle çalkalandı ve süzüntüler uzaklaştırıldı. Yıkama suyunda fosforik asit varlığını

belirlemek için, yıkama suyundan 10 mL alındı ve üzerine 0.1 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinden 10 mL ilave edildi. Çökme (kurşun fosfat çökeleği) olup olmadığına bakıldı ve çökmenin gözlenmediği kademedede yıkama işlemine son verildi. Yıkanmış ürün 50 °C'deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar (~ 24 saat) kurutuldu, ağırlığı belirlendi ve deneylerde kullanılmak üzere kapalı kapta muhafaza edildi. Tezin bundan sonraki kısımlarında genellikle bu ürün SŞPK-FA (saponifiye şeker pancarı küspesi-fosforik asit modifiye ürünü) olarak anılacaktır.

Yukarıdaki kısımlarda detaylı olarak açıklanan modifikasyon işlemlerine ait akım şeması Şekil 8.1'de verilmiştir.

## 8.2. Boyar Maddeler

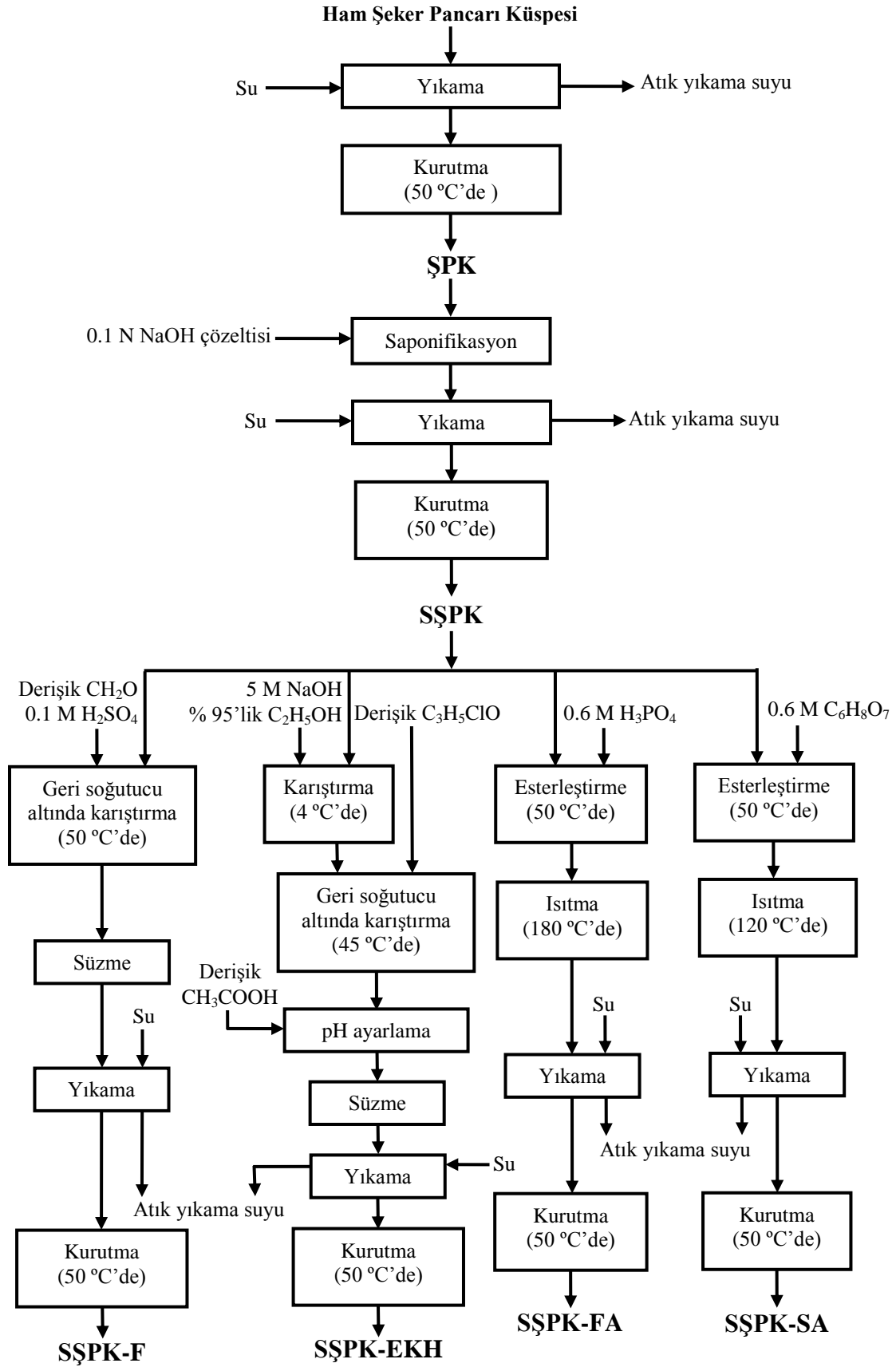
Sulu ortamdan bazik boyar maddelerin giderilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada deneysel verilerin birbiri ile kıyaslanabilmesi için iki farklı bazik boyar madde kullanılmıştır. Bu çalışmada, ŞPK ve ŞPK'nin modifikasyon ürünleri ile C.I. Basic Red 46 (BR46) ve C.I. Basic Violet 7 (BV7) boyar maddelerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelenmiştir. Denemelerde kullanılan boyar maddeler, İstanbul Tekstilkent'te bulunan ve tekstil fabrikalarına satmak üzere yurt dışından boyar madde ithal eden Birsun Kimya Boya Tic. Ltd. Şti'nden temin edilmiştir. Boyalardaki boyar madde yüzdeleri Tablo 8.1'de ve Ek 1.1'de verilmiştir. BR46 ve BV7 boyar maddelerine ait diğer bazı bilgiler yine Tablo 8.1'de görülmektedir. BR46 ve BV7 boyar maddelerinin kimyasal yapıları ise sırasıyla Şekil 8.2 ve 8.3'de verilmiştir.

## 8.3. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

### 8.3.1. Küспенin modifikasyonunda kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler

Şeker pancarı küspesinin saponifikasyonunda 4 g NaOH'in 1 L destile suda çözündürülmesiyle elde edilen 0.1 M NaOH çözeltisi kullanıldı.

Saponifiye şeker pancarı küspesinin formaldehit ile modifikasyon işlemi 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  varlığında derişik formaldehit kullanılarak gerçekleştirildi.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi, içerisinde bir miktar destile su bulunan 1 L'lik jöjeye 5.5 mL derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilavesini müteakip jöjenin destile su ile son hacme tamamlanması şeklinde hazırlandı.



**Şekil 8.1** Şeker pancarı küspesi ve ŞPK'nin modifikasyon ürünlerinin hazırlanmasına ait akım şeması

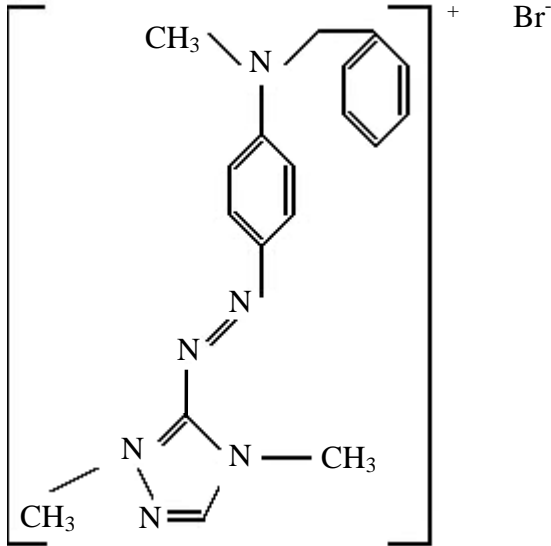
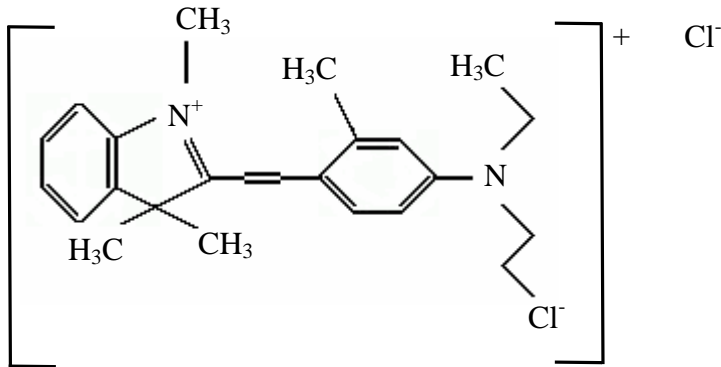
**Tablo 8.1.** Deneyleerde kullanılan boyar maddelerin bazı özellikleri

Özellik	BR46	BV7
İsim	C.I. Basic Red 46 Solaracryl Red X-GRL	C.I. Basic Violet 7 Cationic Red 6B
C.I. No	110825	48020
CAS No	12221-69-1	6441-82-3
Türü	Katyonik	Katyonik
Karşıt İyonu	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Sınıfı	Monoazo	Metin
Formülü	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> Cl
λ <sub>max</sub> , nm	531	542
M <sub>A</sub> , g/gmol	401.31	417.41
% Boyar madde	71	65

\* Boyar maddenin analiz dalga boyu

C.I. No: Colour Index numarası

CAS No: Chemical Abstracts Service numarası

**Şekil 8.2.** C.I. Basic Red 46 (BR46) boyar maddesinin kimyasal yapısı**Şekil 8.3.** C.I. Basic Violet 7 (BV7) boyar maddesinin kimyasal yapısı

SŞPK'nin epiklorohidrin ile modifikasyonu için 5 M'lik NaOH çözeltisi, % 95'lik etanol ve derişik epiklorohidrin kullanıldı. 5 M'lik NaOH çözeltisi hazırlamak için 200 g NaOH tartılarak alındı. NaOH, çözünmesi sırasında açığa çıkan ısı artışı nedeniyle polietilen bir kaba konuldu ve önce bir miktar destile su ile çözündürüldü. Daha sonra 1 L'lik balon jojeye alınarak destile su ile son hacme tamamlandı. SŞPK-EKH'nün hazırlanması sırasında pH ayarlaması derişik asetik asit (Merck 818755; % 100'lük) kullanılarak gerçekleştirildi.

SŞPK'nin sitrik asitle modifikasyonunda 0.6 M konsantrasyonundaki sitrik asit çözeltisi kullanıldı. Bunun için 126.2 g sitrik asit monohidrat tartılarak alındı ve 1 L'lik jojeye konuldu. Bir miktar destile su ilave edilerek çözündürüldü ve daha sonra destile su ile son hacme tamamlandı.

ŞPK'nin fosforik asit ile modifikasyonu, 0.6 M konsantrasyonundaki fosforik asit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Bu çözeltiyi hazırlamak için 1 L'lik jojeye önce bir miktar su konuldu ve üzerine % 85'lik fosforik asitten 40.6 mL ilave edildi. Daha sonra çözelti destile su ile son hacme tamamlandı.

Sitrik ve fosforik asitle modifikasyon işlemlerinde, esterifikasyon adımıandan sonra modifikasyon ajanının fazlasını gidermek üzere yapılan yıkama işlemlerinde, yıkama sularında sitrik asit veya fosforik asit kalıp kalmadığını tespit etmek üzere 0.1 N  $Pb(NO_3)_2$  çözeltisi kullanıldı. Bu amaç için kullanılan  $Pb(NO_3)_2$  çözeltisi, 8.28 g  $Pb(NO_3)_2$ 'ın (Merck 7396) 250 mL'lik jodede destile su ile çözünmesini müteakip son hacme tamamlanmasıyla elde edildi.

### 8.3.2. ŞPK ve modifiye ürünlerin karakterizasyonunda kullanılan çözeltiler

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) tayininde kullanılan çözeltiler ve kimyasal maddeler şu şekilde sıralanabilir;

1.  $H_2SO_4 + AgSO_4$  çözeltisi,
2. 0.25 N  $K_2Cr_2O_7$  Çözeltisi,
3. 0.1 M standart demir amonyum çözeltisi,
4. Ferroin indikatörü çözeltisi
5.  $HgSO_4$ .

$H_2SO_4 + AgSO_4$  çözeltisini hazırlamak için, 1 L'lik jöjeye bir miktar derişik  $H_2SO_4$  konuldu. Üzerine 6.6 g  $AgSO_4$  (Merck 101584) ilave edilerek çözüldürüldü. Derişik  $H_2SO_4$  ile jöje son hacme tamamlandı.

0.25 N  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinin hazırlanmasında kullanmak üzere bir miktar  $K_2Cr_2O_7$  (Merck 102403) 105 °C etüvde sabit tartıma getirildi. Kurutulmuş  $K_2Cr_2O_7$ 'dan 12.26 g alındı ve 1 L'lik jöje içerisine konularak bir miktar destile suyla çözüldü. Çözelti destile su ile son hacme tamamlandı.

0.1 M demir amonyum sülfat çözeltisini hazırlamak için 39.2 g  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  tartıldı ve 1 L'lik jöje içerisine konularak bir miktar destile suda çözüldü. Daha sonra üzerine 20 mL  $H_2SO_4$  ilave edildi ve çözelti soğutulduktan sonra destile suyla son hacme tamamlandı. Demir amonyum sülfat çözeltisi, her kullanımda 0.25 N  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisine karşı ayarlandı.

Ferroin indikatörü hazırlamak için, 1.74 g fenantralin dihitrat (Merck 109161) ve 0.7 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (Merck 103965) tartılarak alındı ve birlikte 100 mL'lik bir jöjeye konuldu. Bu karışım bir miktar destile suda çözüldürüldü ve 100 mL'ye tamamlandı.

KOİ analizi esnasında girişim yapması muhtemel bazı iyonların (özellikle  $Cl^-$  iyonu) etkisinin giderilmesi için ortama  $HgSO_4$  (Merck 104481) ilave edildi.

Cu (II) ve metilen mavisi adsorpsiyon testinde kullanılan çözeltiler şunlardı;

1. Sodyum asetat-asetik asit tampon çözeltisi,
2. 10 mmol/L  $CuCl_2$  çözeltisi,
3. 250, 500, 750 ve 1000 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltileri.

0.07 M Sodyum asetat-0.03 M asetik asit tampon ortamını sağlamak için 1 L'lik bir jöjeye 9.62 g sodyum asetat (Merck 106268) ve 1.72 mL asetik asit konuldu. Karışım bir miktar destile su ile çözüldü ve daha sonra son hacme tamamlandı.

Bakır adsorpsiyon testinde, asetik asit-sodyum asetat tampon ortamında  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (Merck, 2741) tuzundan hazırlanan 10 mmol/L  $CuCl_2$  çözeltisi kullanıldı. Bu amaçla öncelikle 0.1 mol/L konsantrasyonunda Cu(II) çözeltisi hazırlandı. 0.1 mol/L Cu(II) çözeltisini hazırlamak için 250 mL'lik jöje içerisine 4.262 g  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (Merck, 2741) konuldu ve üzerine sodyum asetat-asetik asit tampon çözeltisi ilave edilerek çözünmesi sağlandı ve aynı çözelti ile son hacme tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltden 100 mL alınarak 1000 mL'lik jöjeye konuldu ve sodyum asetat-asetik asit çözeltisi ile son hacme

tamamlandı. Bu şekilde adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere pH 4.8 tampon çözelti ortamında 10 mmol/L Cu(II) çözeltisi hazırlanmış oldu. Ayrıca stok bakır çözeltisinden tampon çözelti ile kademeli seyrelme yapılarak bakır analizi için standart çözeltiler (1-5 mg/L konsantrasyon aralığında) hazırlandı.

Metilen mavisi adsorpsiyon testinde ise sodyum asetat-asetik asit tampon ortamında Merck marka (115943, analitik saflıkta) metilen mavisinden hazırlanmış boyar madde çözeltileri kullanıldı. Metilen mavisi stok çözeltisi,  $1.000 \pm 0.001$  g metilen mavisinin 1 L'lik jöje içerisinde yukarıda açıklanan tampon çözelti ile çözündürüldükten sonra son hacme tamamlamak suretiyle hazırlandı. Daha sonra bu stok çözeltisinden, tampon çözelti kullanılarak gerekli seyreltmeler ile 250, 500, 750 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında metilen mavisi çözeltileri hazırlandı. Metilen mavisi analizi için gerekli olan standart çözeltiler (5, 10, 15, 20, 25 mg/L) ise stok metilen mavisi çözeltisinden kademeli olarak tampon çözelti ile seyreltmeler yapılarak hazırlandı.

Kasyon değiştirme kapasitesi (KDK) analizi için kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler şu şekilde sıralanabilir;

1. NaCl çözeltisi (100 g katı/1 L çözelti)
2. Standart  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi,
3. Ayarlı 0.1 N HCl çözeltisi,
4. Karbonatsız 0.1 N NaOH çözeltisi,
5. (1 asit + 9 su) HCl çözeltisi,
6. 0.2 N  $\text{BaCl}_2$  çözeltisi,
7. izopropil alkol,
8. Trapaolin O indikatörü,
9. Bromkresol yeşili indikatörü,
10. Fenolftalein indikatörü,
11. Metil oranj indikatörü.

NaCl çözeltisini hazırlamak için 100 g NaCl tartılarak alındı ve 1 L'lik jöjede çözündürülerek destile su ile son hacme tamamlandı.

Ayarlı 0.1 N HCl hazırlamak için 8.2 mL derişik HCl ( Carlo Erba, %37'lik ) alındı ve içerisinde bir miktar su bulunan 1 L'lik jöjeye konuldu. Daha sonra çözelti destile su ile son hacme tamamlandı. HCl çözeltisinin normalitesi bir primer standart madde olan

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılarak belirlendi. Bunun için  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'da sabit tartıma getirilmiş  $0.2200\pm 0.0001\text{ g}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tartılarak alındı ve  $250\text{ mL}$ 'lik jodede çözdürüldükten sonra destile su ile son hacme tamamlandı.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi, bromkrezol indikatörü varlığında HCl çözeltisi ile titre edildi ve harcanan HCl çözelti hacmi tespit edildi. Eşitlik 8.1 kullanılarak HCl çözeltisinin normalitesi hesaplandı.

$$N_A = \frac{m_s}{E_s \cdot V_A} \quad (8.1)$$

Burada,  $N_A$  (N), HCl çözeltisinin normalitesi;  $m_s$  (0.22 g),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'in kütlesi;  $E_s$  (0.05299),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'in eşdeğer ağırlığı;  $V_A$  (mL): harcanan HCl çözeltisinin hacmidir.

Karbonatsız NaOH çözeltisi hazırlamak için,  $4.2\text{ g}$  NaOH tartılarak alındı ve  $500\text{ mL}$ 'lik beherde  $300\text{ mL}$  saf su ile çözdürüldü. Üzerine  $8-10\text{ mL}$   $0.2\text{ M}$   $\text{BaCl}_2$  çözeltisi ilave edildi. Baryum karbonat dibe çökünce üsteki çözelti  $1\text{ L}$ 'lik jodaye alındı ve jode destile suyla son hacme tamamlandı. Çözelti tekrar dinlenmeye bırakıldı. Daha sonra berrak kısım alınarak kapaklı bir şişede kapalı olarak muhafaza edildi. NaOH çözeltisinin, yukarıda tarif edilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile ayarlanmış HCl çözeltisi ile bromkrezol indikatörü varlığında titrasyonu ile karbonatsız NaOH çözeltisinin normalitesi belirlendi.

(1 asit + 9 su) HCl çözeltisi için derişik HCl çözeltisinden  $100\text{ mL}$  alınıp  $1\text{ L}$ 'lik jodaye konuldu. Bunun üzerine  $900\text{ mL}$  destile su ilave edilerek çözelti karıştırıldı.

$0.2\text{ N}$   $\text{BaCl}_2$  çözeltisi, tartılarak alınan  $2.44\text{ g}$   $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun  $100\text{ mL}$  destile suda çözdürülmesi suretiyle hazırlandı.

Bromkrezol indikatörü hazırlamak için,  $0.1\text{ g}$  bromkrezol yeşili  $2.9\text{ mL}$   $0.02\text{ N}$  NaOH ile çözdürüldü ve destile su ile  $100\text{ mL}$  tamamlandı.

Fenolftalein indikatörü,  $0.5\text{ g}$  fenolftaleinin  $50\text{ mL}$  %  $95$ 'lik etil alkolde çözdürülmesi suretiyle hazırlandı.

Metiloranj indikatörü,  $100\text{ mL}$  saf suda  $0.95\text{ g}$  metil oranjin çözdürülmesiyle elde edildi.

### 8.3.3. Stok boyar madde çözeltilerinin hazırlanması

Adsorpsiyonu incelenecek olan BR46 ve BV7 boyar maddelerinin  $5\text{ mmol/L}$  konsantrasyonunda stok çözeltileri hazırlandı. Bu amaçla, Tablo 8.2 ve Ek 1.1'de verilen boyar madde içerik bilgileri göz önünde bulundurularak hesaplanan miktarda boyar madde

tartılarak alındı ve 1 L'lik jojeye konuldu. Üzerine bir miktar destile su ilave edildi ve karıştırılarak boyar maddenin çözünmesi sağlandı. Boyar maddenin tamamının çözünmesi için 2 saat beklendi. Bu süre içerisinde joje ara sıra çalkalandı. Öngörülen süre sonunda çözelti, içinde çözünmemiş halde bulunan boyar madde dışı maddelerin çözüldükten uzaklaştırılması için mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzgeç kağıdının boyar maddeyi adsorplaması nedeniyle bu işlem çözeltiyi süzgeç kağıdı üzerinde yaymamaya çalışılarak yapıldı. Daha sonra çözelti tekrar 1 L'lik jojeye aktarıldı ve joje destile su ile son hacme tamamlandı. Her iki boyar madde için de bu şekilde stok boyar madde çözeltileri hazırlandı. Stok çözeltilerden uygun seyreltmeler ile çalışma çözeltileri ve diğer boyar madde çalışma çözeltileri hazırlandı

#### **8.3.4. Desorpsiyon çözeltilerinin hazırlanması**

Desorpsiyon deneylerinde 0.001 N NaOH, 0.001 N sitrik asit ve 0.001 N HCl çözeltileri kullanıldı. Bu çözeltiler, hazırlanışı daha önce tarif edilen 0.1 N NaOH, 0.6 M sitrik asit ve 0.1 N HCl çözeltilerinin uygun oranlarda seyreltilmesiyle hazırlandı.

#### **8.4. Şeker Pancarı Küspesi ve Modifiye Ürünlerine Uygulanan Analizler**

ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerin özelliklerini belirlemek için bu malzemelerde yığın yoğunluğu, nem ve kül tayinleri yapıldı. Su ile temas ettiklerinde suya verdikleri  $H^+$  iyon miktarı, suda ve asitte çözünmeyen madde miktarları, şişme ve su tutma kapasiteleri belirlendi. ŞPK ve modifiye ürünlerinin su ile çalkalanması sonucu elde edilen sıvı fazda KOİ tayini yapıldı. Ayrıca, ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerinin metilen mavisi ve bakır tutma kapasiteleri ve KDK'leri belirlendi. Yine ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerin IR analizleri yapıldı. ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerine uygulanan analizler aşağıda verilmiştir. Bu çalışmadaki tüm karakterizasyon deneyleri ikişer defa tekrarlanarak yapılmış ve iki deney sonucunun ortalaması alınmıştır. İki deney sonucunun birbirinden % 5'den daha farklı olduğu durumda ise, üçüncü deney yapılmış ve birbirine en yakın iki deney sonucunun ortalaması değerlendirilmeye alınmıştır.

pH, iletkenlik, KOİ ve suda çözünen madde miktarı tayini için her bir adsorbentten 1 g alınarak 250 mL hacmindeki erlenlere konuldu ve üzerlerine 100 mL destile su ilave edildi. Bu karışımlar 100 dev/dk hızla 24 saat süreyle karıştırıldı. Süre sonunda katı ile sıvı

kısımlar bir Gooch krozesi yardımıyla birbirinden ayrıldı. Süzüntülerde pH, iletkenlik ve KOİ tayini yapıldı. Katı bakiyeler ise suda çözünmeyen madde miktarı tayininde kullanıldı.

Süzüntülerin pH'sı pH metre ve iletkenliği ise Hach marka iletkenlik tayin cihazı kullanılarak belirlendi.

Süzüntülerde KOİ tayini, dikromat yöntemiyle yapıldı (APHA, 1989). Bu amaçla, 20 mL süzüntü ve 80 mL destile su 250 mL'lik şilifli bir erlene konuldu. Bunun üzerine, 0.4 g HgSO<sub>4</sub>, 10 mL 0.25 N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi ve 30 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+AgSO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edildi ve geri soğutucu altında 1.5 saat kaynatıldı. Öngörülen süre sonunda örnek soğumaya bırakıldı ve daha sonra üzerine 3 damla ferroin indikatörü ilave edildi. Örnek rengi yeşil-kahverengimsi renkten kırmızıya dönene kadar 0.1 M konsantrasyonundaki demir amonyum çözeltisi ile titre edildi ve harcanan demir amonyum çözeltisi hacmi belirlendi. Ayrıca 100 mL destile suya, 0.4 g HgSO<sub>4</sub>, 10 mL 0.25 N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi ve 30 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+AgSO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilerek aynı şekilde geri soğutucu altında kaynatıldı. Şahit olması amacıyla hazırlanan bu örnek de ferroin indikatörü varlığında demir amonyum çözeltisi ile titre edildi. Böylece şahit örnek için harcanan demir amonyum çözeltisi hacmi belirlendi. KOİ, Eşitlik 8.2 ve 8.3 kullanılarak hesaplandı.

$$KOİ = \frac{(V_o - V_1) \times N \times 8000}{V_n} \quad (8.2)$$

$$N = \frac{V_2 \times N_2}{V_o} \quad (8.3)$$

Bu eşitliklerde; KOİ (mg-O<sub>2</sub>/L ), kimyasal oksijen ihtiyacı; V<sub>o</sub> (mL), şahit örneğin demir amonyum sülfat çözeltisi sarfiyatı; V<sub>1</sub> (mL), örneğin demir amonyum sülfat sarfiyatı; V<sub>n</sub> (mL), KOİ belirlenen örnek hacmi; N (N), demir amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi; N<sub>2</sub> (0.25 N), kullanılan K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> normalitesi; V<sub>2</sub> (mL), alınan K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hacmidir.

Suda çözünen madde miktarlarını belirlemek için, katı bakiyeler etüvde 105 °C'de sabit tartıma getirilerek tartıldı. İlk ve son tartım arası farktan suda çözünen madde miktarı Eşitlik 8.4 kullanılarak belirlendi.

$$Ç = \left( \frac{m_o - m_ç}{m_o} \right) \times 100 \quad (8.4)$$

Burada, Ç, % suda çözünen madde;  $m_o$  (g), başlangıçtaki örneğin kütlesi ve  $m_ç$  (g) ise çözünme işlemi sonrası örneğin kütlesidir.

Asitte çözünen madde miktarını tayin etmek için, suda çözünen madde miktarı tayininde kullanılan prosedür uygulandı, fakat çözücü olarak su yerine 0.25 M HCl çözeltisi kullanıldı. İlk ve son tartımları arasındaki farkından Eşitlik 8.5 kullanılarak asitte çözünen madde miktarı hesaplandı.

$$A = \left( \frac{m_o - m_A}{m_o} \right) \times 100 \quad (8.5)$$

Eşitlik 8.5'de, A, % asitte çözünen madde miktarını;  $m_o$  (g), başlangıçtaki madde kütlesini;  $m_A$  (g), çözünme işlemi sonrasındaki madde kütlesini göstermektedir.

ŞPK ve ŞPK'nin modifikasyonundan elde edilen adsorbentlerin nem ve kül miktarlarını tayin etmek için her bir modifiye üründen ayrı ayrı 2.000±0.001 g tartılarak alındı ve 105 °C'deki etüvde kurutularak sabit tartıma getirildi. Daha sonra bu örnekler 900 °C'de sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konuldu ve 600 °C'de yakıldı. Bir müddet sonra sıcaklık 900 °C'ye yükseltildi ve sabit tartıma gelinceye kadar bekletildi. Örneklerin % nem ve % kül miktarları sırasıyla Eşitlik 8.6 ve 8.7'den hesaplandı.

$$NEM = \left( \frac{m_o - m_N}{m_o} \right) \times 100 \quad (8.6)$$

$$KÜL = \left( \frac{m_o - m_K}{m_o} \right) \times 100 \quad (8.7)$$

Bu eşitliklerde; NEM, % nem miktarı; KÜL, % kül miktarı;  $m_o$  (g), başlangıçtaki örneğin kütlesi;  $m_N$  (g), 105 °C'de sabit tartıma gelmiş örneğin kütlesi ve  $m_K$  (g) ise 900 °C sabit tartıma gelmiş örneğin kütlesini temsil etmektedir.

ŞPK ve modifiye ürünlerin şişme ve su tutma kapasiteleri, Dronnet ve arkadaşlarınca (1998-a) öngörülen prosedüre uyularak belirlenmiştir. Su tutma kapasitesini belirlemek amacıyla her bir örnekten 1.000±0.001 g alınarak ağırlığı belirlenmiş santrifüj tüplerine konuldu ve birlikte tartıldı. Bu örneklerin üzerine bir miktar destile su konuldu ve 16 saat süreyle 25 °C sabit sıcaklıktaki inkübatörde bekletildi. Daha sonra tüpler santrifüjlendi ve üste çıkan sıvı kısımlar dikkatli bir şekilde akıtılarak katı kısımlardan ayrıldı. Katı kısımlar

ayrı ayrı Gooch krozesinin sinter-cam tabanının üzerine dökülerek partikül yüzeyine yapışık halde bulunan suyun uzaklaşması sağlandı. Daha sonra örnekler tekrar, daha önce konuldukları ve ağırlıkları belirlenmiş olan santrifüj tüplerine alındı. Santrifüj tüpleri ikinci kez tartıldı. Bu iki tartım değerleri kullanılarak her bir örnek için Eşitlik 8.8'den su tutma kapasiteleri belirlendi.

$$S = \frac{m_s - m_o}{m_o} \quad (8.8)$$

Burada, S (g/g), su tutma kapasitesini;  $m_o$  (g), başlangıçtaki örnek kütlesini ve  $m_s$  (g), santrifüj işlemi sonrası örnek kütlesini (su tutmuş örnek) ifade etmektedir.

Şişme kapasitesi tayini için her bir örnekten  $1.000 \pm 0.001$  g tartılarak alındı ve alt tarafı cam pamuğu ile gevşek olarak kapatılmış olan 5 mm iç çapına sahip cam boruların içerisine konuldu ve örneklerin içine iyice yerleşmesi için cam borular hafifçe sallandı. Örneklerin borular içine iyice yerleştiğinden emin olunduktan sonra, cam boruların içindeki örnek yüksekliği ölçüldü. Cam borular, 25 °C sabit sıcaklıktaki inkübatörde bulunan 0.1 N NaNO<sub>3</sub> çözeltisi ile doldurulmuş 250 mL'lik mezür içerisinde bir gece bekletildi. Bu süre sonunda cam borulardaki örnek yüksekliği ölçüldü. İlk ve son ölçüm arasındaki farktan Eşitlik 8.9 kullanılarak şişme kapasitesi belirlendi.

$$\mathcal{S} = \frac{V_s - V_{s_o}}{m_o} \quad (8.9)$$

Eşitlik 8.9'da,  $\mathcal{S}$  (mL/g), şişme kapasitesi;  $V_{s_o}$  (mL), örneğin başlangıçtaki hacmi;  $V_s$  (mL), şişmiş örneğin hacmi ve  $m_o$  (g) ise örneğin başlangıçtaki kütlesidir.

Şeker pancarı küspesi ve modifiye ürünlerine Wartelle ve Marshall (2000) tarafından belirtilen şartlar göz önünde bulundurularak bir bakır tutma testi uygulandı. Bu amaçla her bir modifiye üründen 1 g alınarak 250 mL'lik erlenlerin içerisinde bulunan 100 mL 10 mmol/L konsantrasyonundaki Cu(II) çözeltilerine ilave edildi. Süspansiyonlar oda sıcaklığında 24 saat 200 dev/dk hızla çalkalandı ve öngörülen süre sonunda süspansiyonlar 50 mesh'lik elekten süzülerek katı ve sıvı kısım birbirinden ayrıldı. Süzüntülerdeki bakır miktarı analizi Perkin-Elmer 370 model atomik absorpsiyon spektrofotometrisinde (AAS) gerçekleştirildi. Bakır analizi için, hazırlanan standart bakır çözeltilerin absorbanları

AAS'de belirlenerek kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Bakır için elde edilen kalibrasyon grafiği Ek 1.2'de verilmiştir. ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerinin bakır tutma kapasitesi Eşitlik 8.10 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$B = \frac{(C_o - C_1) \cdot M_A \cdot Td}{m} \quad (8.10)$$

Burada, B (meş/g), bakır tutma kapasitesi;  $M_A$  (63 mg/mmol), bakırın molekül ağırlığı; Td (2), bakırın tesir değeri; m (g), örnek kütlesi;  $C_o$  ve  $C_1$  (mmol/L) ise sırasıyla bakır çözeltisinin başlangıç ve adsorpsiyon işlemi sonundaki konsantrasyonudur.

ŞPK ve modifikasyonundan elde edilen adsorbentlerin katyonik bir boya olan metilen mavisini adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Bu maksatla, 0.07 M sodyum asetat-0.03 M asetik asit tampon çözeltisi ortamında hazırlanan 250, 500, 750 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki metilen mavisi çözeltilerinin her birinden 250 mL alındı ve üzerlerine 0.25 g adsorbent ilave edilerek 25 °C'de 72 saat süreyle çalkalandı. Bu sürenin sonunda süspansiyon süzülerek sıvı kısımda metilen mavisi analizi yapıldı. Süzüntülerdeki metilen mavisinin absorbansı, örneklerin analiz için uygun bir oranda sodyum asetat-asetik asit tampon çözeltisi ile seyreltilmesinden sonra metilen mavisi için spesifik dalga boyu olan 640 nm'de spektrofotometrik (Shimadzu UV-1201) yöntemle belirlendi. Süzüntülerdeki metilen mavisi miktarının belirlenmesinde, 10-50 mg/L arasında değişen konsantrasyonlardaki standart metilen mavisi çözeltilerinin spektrofotometrede belirlenen absorbans ölçümlerinden hazırlanan kalibrasyon grafiğinden yararlanıldı. Söz konusu kalibrasyon grafiği Ek 1.3'de verilmiştir. Analiz sırasında, modifiye ürünlerin aynı şartlarda metilen mavisi içermeyen sodyum asetat-asetik asit tampon çözeltisi ile çalkalanması sonucu oluşan çözelti blank olarak kullanıldı. Metilen mavisi tutma kapasiteleri Tablo 5.2'deki Eşitlik 5.9'da verilen Langmuir eşitliği kullanılarak hesaplandı.

KDK'ni belirlemek için, öncelikle ŞPK ve modifiye ürünlerine ASTM yönteminde belirtilen ve esas itibariyle NaCl çözeltisinde bekletme-yıkama şeklindeki ön hazırlık işlemleri uygulandı. Bunun için her bir modifiye üründen 10 g alınarak bir behere konuldu. Bunların üzerine kolonda yapılacak işlem sırasında şişip kolonda tıkanıklık yapmamaları ve alabildikleri kadar su alıp şişmeleri amacıyla 1 L destile su konuldu ve 4 saat süreyle örneklerin su ile temas etmesi sağlandı. Daha sonra her bir modifiye ürün ayrı ayrı sürekli sistemde NaCl çözeltisi ile etkileştirildi. Bu işlem, alttan çözelti girişinin ve üstten ise

çözelti çıkışının yapılabildiği 2.5 cm çapında ve 60 cm boyunda cam bir kolonda yapıldı. Litrede 100 g NaCl olacak şekilde hazırlanmış olan NaCl çözeltinin 1 L'si, 0.2 mL/dk hızla alttan kolona beslendi. NaCl çözeltinin tamamı geçtikten sonra ortamdaki fazla tuzu yıkamak için 20 mL/dk hızla kolona destile su beslendi. Çıkış akımından alınan 100 mL suya 2 damla trapaolin O indikatörü ilave edildi. Bu şekilde yapılan analizde çıkış akımında sarı renk görülene kadar yıkama işlemine devam edildi. Yıkama işlemi sonunda modifiye ürünler Buchner hunisinde su trompu kullanılarak oluşturulan vakum sayesinde süzüldü. Ön hazırlık işlemine tabi tutulmuş örneklerden  $2.000 \pm 0.002$  g tartılarak alındı ve 100 mL'lik beherlere konuldu. Bu örneklerin her birinin KDK tayini ayırma hunisi ile kombine edilmiş Gooch krozesi sisteminde gerçekleştirildi. Örnek, bir miktar su ile deney düzeneğindeki Gooch krozesine aktarıldı. 1 kısım % 37'lik HCl ve 9 kısım destile suyun karıştırılmasıyla hazırlanmış HCl çözeltisinin 1 litresi ayırma hunisine konuldu. Bir spor desteğindeki ayırma hunisi, örneğin bulunduğu Gooch krozesine bir lastik tıpa vasıtasıyla bağlandı. Asit çözeltisi örnek üzerinden, örneğin üzerini daima kaplayacak bir hızla (20-25 mL/dk) geçirildi. Örneğin üzerinden geçirilen asit çözeltisi atıldı. Daha sonra ayırma hunisine izopropil alkol konuldu ve izopropil alkol, asitle işlem görmüş örnekten yine aynı akış hızında geçirildi. İzopropil alkol yıkantısından alınan örnek aynı miktarda su ile karıştırılıp metil oranjla renk testine tabi tutuldu. Renk sarı olduğunda (pH yaklaşık 3.9) izopropil alkol geçirme işlemine son verildi. Gooch krozesindeki işlem görmüş örnekteki fazla izopropil alkol su trompu yardımıyla uzaklaştırıldı. Daha sonra örnek, 500 mL'lik bir cam kavanoza alındı. Örneğin üzerine 200 mL ayarlı karbonatsız 0.1 N NaOH çözeltisi ilave edildi. Kavanozun ağzı kapatıldı ve iyice çalkalandı. Dengeye ulaşması için 16 saat bekletildi ve sürenin sonunda süspansiyon tekrar çalkalandı. Daha sonra katı madde çökmeye bırakıldı. Üstte kalan duru kısımdan, katı partikülleri almamaya dikkat ederek, 50 mL'lik 3 adet örnek alındı. Bu örnekler, fenolftalein indikatörü kullanılarak ayarlı 0.1 N HCl çözeltisiyle titre edildi. Elde edilen üç değerın ortalaması alınarak Eşitlik 8.11'den her bir örnek için, her gram kuru madde başına milieşdeğer gram olarak KDK hesaplandı.

$$C_d = \frac{[(200 \times N_B) - (f \times N_A \times 4)]}{W \cdot (1 - S)} \quad (8.11)$$

Bu eşitlikte,  $C_d$  (meş/g), kuru madde üzerinden katyon değiştirme kapasitesi;  $f$  (mL), titrasyonda harcanan 0.1 N HCl çözeltisinin hacmi;  $S$  (g/g), örneğin su tutma kapasitesi;  $W$

(g), yaş örneğin kütlesi;  $N_A$  (N), kullanılan ayarlı HCl çözeltisinin normalitesi;  $N_B$  (N), kullanılan ayarlı NaOH çözeltisinin normalitesidir.

ŞPK ve modifiye ürünlerinin yığın yoğunluğu, Pendyal ve arkadaşları (1999) tarafından tarif edilen prosedür uygulanarak belirlendi. ŞPK ve modifiye ürünlerden ayrı ayrı tartılarak 4 g alındı ve 10 mL hacmindeki ağırlığı belirlenmiş olan bir ölçü kabına konuldu. Örneğin kap içerisinde sıkıca istiflenmesini sağlamak üzere kap bir Vorteksde titreştirildi. Daha sonra kabın üst seviyesi düzleştirildi. Ölçü kabı tekrar tartıldı. İlk ve son tartım arasındaki farktan ölçü kabında bulunan örnek kütlesi belirlendi. Her bir örneğin yığın yoğunluğu, kaptaki örnek kütlelerinin kabın hacmine oranlanmasıyla hesaplandı.

ŞPK ve modifiye ürünlerinin IR analizleri FTIR spektrofotometresi (ATI Unicam Mattson 1000) kullanılarak yapıldı. Analiz için örneklerin KBr'lü diskleri hazırlandı. Bu maksatla, 105 °C'de kurutulmuş yaklaşık 1 g KBr (Merck, 1.04907.0100, spektroskopik saflıkta) tartıldı ve üzerine 5 mg analizi yapılacak örnek ilave edildi. Bu karışım bir agat havanda homojen oluncaya kadar iyice öğütülerek karıştırıldı ve etüvde 2 saat kadar kurumaya bırakıldı. Bu karışımdan uygun miktarda örnek alınarak, vakum pompasına bağlanabilen disk hazırlama aparatı kullanılarak (Graseby-Specac) 10 ton'luk hidrolik pres ile 1 cm çaplı diskler hazırlandı. Disklerin hazırlanması için 1 dk süreyle 8 ton/cm<sup>2</sup>'lik basınç uygulandı. Daha sonra FTIR cihazına bağlı bir bilgisayar ve 1020 Enhanced FIRST Ver. 1.06 yazılımı kullanılarak IR spektrumları alındı. Bunun için ilk önce havadaki komponentlerden gelebilecek girişimleri önlemek için background taramalar yapıldı. Daha sonra aynı şartlarda örneği içeren KBr'lü disk cihaza yerleştirilerek tarama yapıldı. Bütün ölçümler, 400-4000 1/cm dalga boyu aralığı için ve 16 tarama yapılarak gerçekleştirildi. Elde edilen IR spektrumları, aynı bilgisayar yazılımıyla gerekli bölgelerdeki genişletmeler yapılarak değerlendirildi.

### 8.5. Deneysel Çalışma

Bu çalışmadaki bütün karakterizasyon testleri ve adsorpsiyon deneyleri ikişer defa tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. İki sonucun birbirinden % 5'den daha farklı olduğu durumda üçüncü deney yapılmış ve sonuçları birbirine en yakın olan ikisinin ortalaması değerlendirilmeye alınmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan metodoloji detayı olarak aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

### 8.5.1. Boyar maddeler için farklı pH ve dalga boylarında absorbands değer tayini

Her bir boyar madde için maksimum absorbandsın okunduğu dalga boyunu ve absorbandsın pH ile değişimini belirlemek üzere bir seri deney yapıldı. Bu amaçla, stok çözeltilerden iki kademeli seyreltme ile pH 1-12 arasında olacak şekilde 0.05 mmol/L konsantrasyonunda boyar madde çözeltileri hazırlandı. İkinci kademe seyreltme sırasında joddeki çözeltinin üzerine son hacme yakın bir miktara kadar destile su ilave edildi ve çözelti son hacme tamamlanmadan önce NaOH ve HCl çözeltilerinden belli miktarlarda ilave edilerek pH-metre eşliğinde pH ayarı yapıldı. Bu çalışmada, bütün pH ayarlamalarında 0.1-0.001 N konsantrasyonları arasındaki HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı. İstenilen pH değerine ulaşıldığında çözelti tekrar 100 mL hacmindeki balon jojeye alındı ve son hacme tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan pH'sı 1-12 arasındaki 0.05 mmol/L konsantrasyonundaki çözeltilerin 350-800 nm arasındaki dalga boylarındaki absorbandsları spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. Cihazın sıfır ayarı destile su ile yapıldı. Farklı pH değerlerine sahip çözeltiler ile 350-800 nm arasındaki dalga boylarında yapılan absorbands değeri taramaları Ek 1.6'da verilmiştir.

### 8.5.2. Kalibrasyon grafiklerinin hazırlanması ve boyar madde çözeltilerinin analizi

Çözeltilerdeki boyar madde konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla BR46 için 531 nm ve BV7 için ise 542 nm dalga boylarında lineer tayin aralığı içerisinde birer standart kalibrasyon eğrisi hazırlandı. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında, stok boyar madde çözeltilerinden destile su ile uygun şekilde seyreltilerek hazırlanan 0.01-0.05 mmol/L arası konsantrasyonlardaki standart boyar madde çözeltileri kullanıldı. Standart çözeltilerin analizi sırasında cihazın sıfır ayarı destile su kullanılarak gerçekleştirildi. Daha sonra standart çözeltilerin absorbandsları belirlendi. Elde edilen verilerden kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. BR46 ve BV7 için elde edilen kalibrasyon grafikleri Ek 1.4'de verilmiştir.

Adsorpsiyon işleminden sonra elde edilen çözeltilerin boyar madde konsantrasyonlarının belirlenmesinde şahit olarak, aynı şartlarda modifiye ürünlerin destile su ile çalkalanması sonucunda elde edilen süzüntüler kullanıldı. Böylece modifiye ürünlerden kaynaklanabilecek girişim etkileri ortadan kaldırılmış oldu. Şahit süzüntüler kullanılarak spektrofotometrede sıfır ayarı yapıldı. pH farklılığından kaynaklanabilecek hatayı önlemek amacıyla analiz edilecek boyar madde çözeltilerinin pH değerleri, belli

konsantrasyonlardaki NaOH ve HCl çözeltileri ile ~ 7'ye ayarlandı. Bu çözeltiler daha sonra uygun şekilde destile suyla seyreltildi ve spektrofotometrede analiz edildi.

Ön denemeler sırasında, deneylerin gerçekleştirildiği polietilen erlenlerin bir miktar boyar madde adsorpladığı görüldü ve bu hatayı elimine etmek için boş kap blank deneyleri yapıldı. İçerisinde sadece pH'sı ayarlanmış boyar madde çözeltisi bulunan erlenler, ana örnekler ile aynı sıcaklık ve sürede çalkalanmaya bırakıldı. Öngörülen süre sonunda çözeltiler uygun oranda seyreltikten sonra absorbansları belirlendi. Böylece deneylerin gerçekleştirildiği erlenler tarafından adsorplanan boyar madde miktarı belirlenmiş oldu. Çözeltilerdeki boyar madde miktarını belirlemek için, kalibrasyon grafikleri kullanılarak çözeltilerinin absorbanslarına karşılık gelen konsantrasyonlar lineer regresyon yöntemiyle belirlendi ve seyreltme faktörleri de göz önüne alınarak çözelti konsantrasyonları hesaplandı. Daha sonra 8.12-8.14'de verilen eşitlikler kullanılarak % boyar madde adsorpsiyon miktarları ve adsorpsiyon yoğunlukları hesaplandı.

$$\% \text{ Boyar madde adsorpsiyonu} = \left[ \frac{C_o - (C + C_k)}{C_o} \right] \times 100 \quad (8.12)$$

$$C_k = C_o - C_e^* \quad (8.13)$$

$$q = \frac{C_o - (C + C_k)}{d} \quad (8.14)$$

Burada;  $C_o$  (mmol/L), boyar madde çözeltisinin başlangıçtaki konsantrasyonu;  $C$  (mmol/L), çözeltinin adsorpsiyon işlemi sonrasındaki boyar madde konsantrasyonu;  $C_k$  (mmol/L), polietilen kap tarafından adsorplanan boyar madde konsantrasyonu;  $C_e^*$  (mmol/L), polietilen kap şahit deneylerindeki çözelti denge konsantrasyonu;  $q$  (mmol/g), adsorpsiyon yoğunluğu ve  $d$  (g/L) adsorbent dozudur.

### 8.5.3. Kesikli sistem deneyleri

Ön çalışma olarak pH ve adsorbent dozunun boyar madde adsorpsiyonu üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla, 5 mmol/L konsantrasyonundaki stok boyar madde çözeltilerinden uygun seyreltmelerle pH 2-10 arasında olacak şekilde 0.5 mmol/L konsantrasyonunda BR46 ve BV7 çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin pH ayarlamaları, pH-metre eşliğinde, son hacme tamamlamadan önce belli konsantrasyonda ve belli miktarda HCl ve NaOH ilave

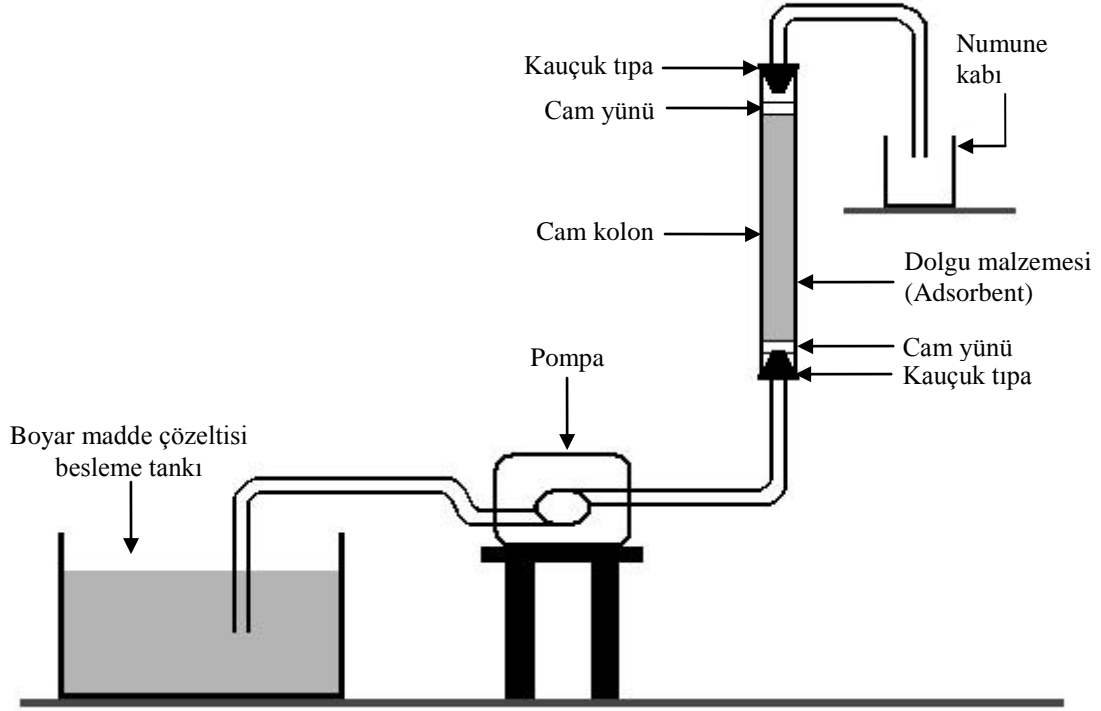
edilerek gerçekleştirildi. İstenilen pH değerine ulaşıldığında çözeltiler son hacme tamamlandı. Bu şekilde hazırlanmış BR46 ve BV7 çözeltilerinden 150 mL'lik erlenlere 100 mL konuldu ve üzerlerine katı/sıvı oranı 0.5-10 g/L arasında olacak şekilde farklı dozlarda adsorbentlerden ilave edildi. Örnekler, çalkalamalı inkübatörlerde (Selecta, Rotabit ve ZHCFENG, ZHWY-200B) 25 °C'de 720 dk süreyle 200 dev/dk hızla çalkalandı. Öngörülen süre sonunda örnekler 50 mesh'lik elekten süzüldü. Süzüntülerde son pH ( $pH_s$ ) ölçümü yapıldı ve her bir süzüntünün pH'sı  $\sim 7$ 'e ayarlanarak analiz edildi ve Eşitlik 8.12-8.14'de verilen eşitlikler kullanılarak gerekli hesaplamalar yapıldı.

SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 boyar maddelerinin adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun (0.10-2.5 mmol/L), sıcaklığın (25-55 °C) ve sürenin (5-720 dk) etkilerini belirlemek amacı ile bir seri deney yapıldı. Bu amaçla, 0.10-2.5 mmol/L arasında değişen konsantrasyonlarda  $pH_b \sim 7$  olacak şekilde BR46 ve BV7 çözeltileri hazırlandı. pH'sı ayarlanmış bu çözeltilerden 300 mL alınarak polietilen erlenlere konuldu ve bunların üzerine 2.0 g/L doz elde edilecek şekilde tartılıp alınan SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ilave edildi. Erlenler, sıcaklığı kontrol edilebilen orbital çalkalayıcıda 200 dev/dk hızda çalkalanmaya bırakıldı. 5-720 dk arası değişen sürelerde otomatik pipet yardımıyla erlenlerden 20 mL homojen karışımlar alındı ve 50 mesh'lik elekten süzüldü. Süzüntülerin  $pH_s$ 'ları belirlendi. Daha sonra süzüntülerin pH'ları  $\sim 7$ 'e ayarlandı ve uygun şekilde destile su ile seyreltilerek spektrofotometrede analiz edildi.

#### 8.5.4. Sürekli sistem deneyleri

SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 boyar maddelerinin sürekli sistem adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 8.4'de görülmektedir. Sürekli sistemde 1.1 cm iç çapında 4 farklı boyda (12, 24, 36 ve 48 cm) cam kolonlar kullanıldı. Kolonların giriş ve çıkış uçlarına, orta kısımlarına 0.5 cm çapında delikler açılmış kauçuk tıplar yerleştirildi. Besleme tankı-pompa-kolon arasındaki çözelti geçişleri 0.5 cm dış çaplı silikon hortumlar vasıtasıyla gerçekleştirildi.

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında cam kolonların ağırlığı belirlendi. Daha sonra yatak yüksekliği 5.3, 10.6, 15.9 ve 21.2 cm (yatak hacmi 5, 10, 15 ve 20 cm<sup>3</sup>) olacak şekilde SŞPK-EKH ve SŞPK-SA cam kolonlara yüklendi. Kolona yüklenen adsorbent miktarları Ek 2.8'de verilmiştir. Kolondaki adsorbent miktarını belirlemek için örnek yüklü kolonlar tekrar tartıldı. İki tartım arası farktan kolonlara yüklenen modifiye



Şekil 8.4. Sürekli deneylerin gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi

ürün miktarı belirlendi. Çözelti geçişi sırasında dolgu malzemesi kaçaklarını engellemek amacıyla dolgu malzemesinin üst ve alt kısımlarına ince bir tabaka halinde cam yünü ile destekler yapıldı. Besleme çözeltileri 1.0 mmol/L konsantrasyonunda ve pH ~7 olacak şekilde hazırlandı. Şekilde görüldüğü üzere, yukarı doğru sürekli akışın sağlanabilmesi için çözelti kolona peristaltik bir pompa (Lab Pump Jr, RHSY) vasıtasıyla 4 mL/dk hacimsel akış hızıyla beslendi. Sürekli sistem deneyleri, ortam sıcaklığında (sonbahar mevsimi, ~25 °C) gerçekleştirildi. Kolon çıkışından her bir boydaki kolon için kendi yatak hacminin 4 katı kadar hacimdeki örnek alınarak analiz edildi. Elde edilen verilerden adsorpsiyon yoğunlukları Eşitlik 8.15 yardımı ile hesaplandı.

$$q_k = \frac{\sum_{i=1}^n (C_o - C_i) \times 4 \times YH}{m} \quad (8.15)$$

Burada;  $q_k$  (mmol/g), kolon adsorpsiyon yoğunluğu;  $C_o$  (1.0 mmol/L), kolondan geçen çözeltinin başlangıç konsantrasyonu;  $C_i$  (mmol/L), her bir 4 yatak hacmi miktarındaki

çözeltinin konsantrasyonu; YH (L), yatak hacmi (kolondaki dolgu malzemesinin hacmi); m (g), kolondaki adsorbent kütlesi ve n alınan örnek sayısıdır.

### 8.5.5. Desorpsiyon deneyleri

#### 8.5.5.1. Boyar madde adsorplamış malzemelerin hazırlanması

Desorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere SŞPK-EKH ve SŞPK-SA örnekleri 5.0 mmol/L konsantrasyonundaki BR46 ve BV7 çözeltileri ile temas ettirilerek boyar madde ile yüklendi. Bu amaçla, 250 mL'lik polietilen erlenlere 5.0 mmol/L konsantrasyonundaki çözeltilerden 250 mL konuldu ve üzerine 4 g/L doz olacak şekilde adsorbent ilave edildi. Bu şekilde hazırlanan süspansiyonlar ve polietilen kabın adsorpladığı boyar madde miktarını belirlemek için içerisinde sadece boyar madde çözeltisi bulunan erlenler çalkalamalı inkübatörün içerisinde 25 °C'de 24 saat süreyle 200 dev/dk hızla çalkalandı. Öngörülen süre sonunda süspansiyonlar süzülerek katı ile sıvı birbirinden ayrıldı. Sıvı kısımda boyar madde analizi yapılarak Eşitlik 8.13-8.14 kullanılarak adsorplanan boyar madde miktarı belirlendi. Boyar madde adsorplamış örnekler ince tabaka halinde serilerek bir fan yardımı ile kaba nemi giderildikten sonra 48 saat süreyle 50 °C'de kurutuldu.

#### 8.5.5.2. Kesikli desorpsiyon deneyleri

Boyar madde yüklenmemiş kütlesi 0.2 g olacak şekilde hesaplanarak tartılan BR46 ve BV7 adsorplamış SŞPK-EKH ve SŞPK-SA örnekleri destile su , 0.001 N  $C_6H_8O_7$ , 0.001 N HCl ve 0.001 N NaOH çözeltilerininin 100 mL'si ile 25 °C'de 200 dev/dk hızda 12 saat süre ile çalkalandı. Süre sonunda katı ile sıvı süzülerek ayrıldı. Sıvı kısımda boyar madde tayini yapılarak % desorplanan boyar madde miktarı Eşitlik 8.16 kullanılarak belirlendi.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \left( \frac{C_D \times V_D}{q_D \times m} \right) \times 100 \quad (8.16)$$

Eşitlik 8.16'da,  $C_D$  (mmol/L), desorpsiyon işleminden elde edilen çözeltinin konsantrasyonu;  $V_D$  (0.1 L), desorpsiyon çözeltisinin hacmi;  $q_D$  (mmol/g), adsorbentin adsorpsiyon yoğunluğu ve m (0.2 g) ise adsorbentin boyar madde yüklenmemiş kütlesidir.

### 8.5.5.3. Sürekli sistemde desorpsiyon

BR46 ve BV7 adsorplamış SŞPK-EKH ve SŞPK-SA örneklerinin desorpsiyonu sürekli sistemde incelendi. Desorpsiyon deneyleri, sürekli sistem adsorpsiyon deneylerinin yapıldığı düzenekte, 24 cm boyundaki cam kolon kullanılarak ortam sıcaklığında gerçekleştirildi. Öncelikle cam kolon tartılarak kütlesi belirlendi. Daha sonra, yatak yüksekliği 10.6 cm ( $10 \text{ cm}^3$  yatak hacmi) olacak şekilde adsorbent kolona yüklendi. Adsorbent yüklü kolonun kütlesi belirlendi ve darası çıkılarak kolana yüklenen boyar madde adsorplamış adsorbent miktarı belirlendi. Kolona yüklenen boyar madde adsorplamış örnek miktarları Ek 2.13'de verilmiştir. Desorpsiyon çözeltisi olarak destile su, 0.001 N  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 0.001 N HCl ve 0.001 N NaOH çözeltileri kullanıldı. Peristaltik bir pompa yardımı ile desorpsiyon çözeltisi 4 mL/dk akış hızıyla kolonun alt kısmından kolana beslendi. Çıkış akımından 40 mL (4 yatak hacmi) örnek alınarak analiz edildi. Sürekli sistemde % desorpsiyon Eşitlik 8.17 kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n C_{D_i} \times 4 \times \text{YH}}{q_D \times m} \right] \times 100 \quad (8.17)$$

Burada;  $C_D$  (mmol/L), çıkış akımından alınan örneğin boyar madde konsantrasyonunu; YH (0.01 L), yataktaki dolgu hacmini;  $q_D$  (mmol/g), adsorbentin adsorpsiyon yoğunluğunu; m (g), modifiye ürünün boyar madde yüklenmemiş kütlesini ve n ise alınan örnek sayısını temsil etmektedir.

## 9. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, şeker pancarı küspesi (ŞPK) ve ŞPK'nin çeşitli kimyasal maddelerle modifikasyonundan elde edilen ürünler ile sulu ortamlardan boyar maddelerin uzaklaştırılması araştırılmıştır. Çalışmada, ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile boyar madde giderilme verimlerinin birbiri ile kıyaslanabilmesi için iki farklı bazik boyar madde kullanılmıştır. Bu amaçla, Basic Red 46 (BR46) ve Basic Violet 7 (BV7) boyar maddelerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına başlangıç pH'sı ( $pH_b$ ), adsorbent dozu, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu ve süre gibi çeşitli parametrelerin etkileri, adsorpsiyon mekanizmaları, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Bu bölümde, deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara ait yorumlar verilecektir. Öncelikle boyar madde giderilmesinde kullanılan ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerinin bazı özellikleri verildikten sonra ŞPK'nin modifikasyonu sırasında cereyan eden mekanizmalar irdelenecektir. Ayrıca, ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile boyar maddelerin kesikli ve sürekli sistemde adsorpsiyonu ile ilgili çalışmaların sonuçları verilecektir. Son olarak, kesikli ve sürekli sistemde gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler üzerine değerlendirmeler yapılacaktır.

### 9.1. Şeker Pancarı Küspesi ve Modifikasyon Ürünlerinin Karakteristikleri

Sulu çözeltilerden bazik boyar maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılan ŞPK modifiye ürünlerinin elde edilmeleri sırasında belirlenen başlangıçtaki ham şeker pancarı küspesine göre ürün miktarları Tablo 9.1'de verilmiştir. Şeker pancarı küspesi, şeker pancarı küspesinin sodyum hidroksit çözeltisi ile işlem görmüş (saponifiye edilmiş) formu (ŞŞPK), saponifiye şeker pancarı küspesinin formaldehit ile modifiye ürünü (ŞŞPK-F), saponifiye şeker pancarı küspesinin epikolorohidrin ile modifiye ürünü (ŞŞPK-EKH), saponifiye şeker pancarı küspesinin sitrik asit ile modifiye ürünü (ŞŞPK-SA) ve saponifiye

**Tablo 9.1.** Şeker pancarı küspesinden elde edilen modifiye ürünlerin miktarları

Ürün	Ham ŞPK	ŞPK	ŞŞPK	ŞŞPK-F	ŞŞPK-EKH	ŞŞPK-SA	ŞŞPK-FA
Ağırlık, g	100	94.5	84.1	78.4	90.7	130.4	51.0

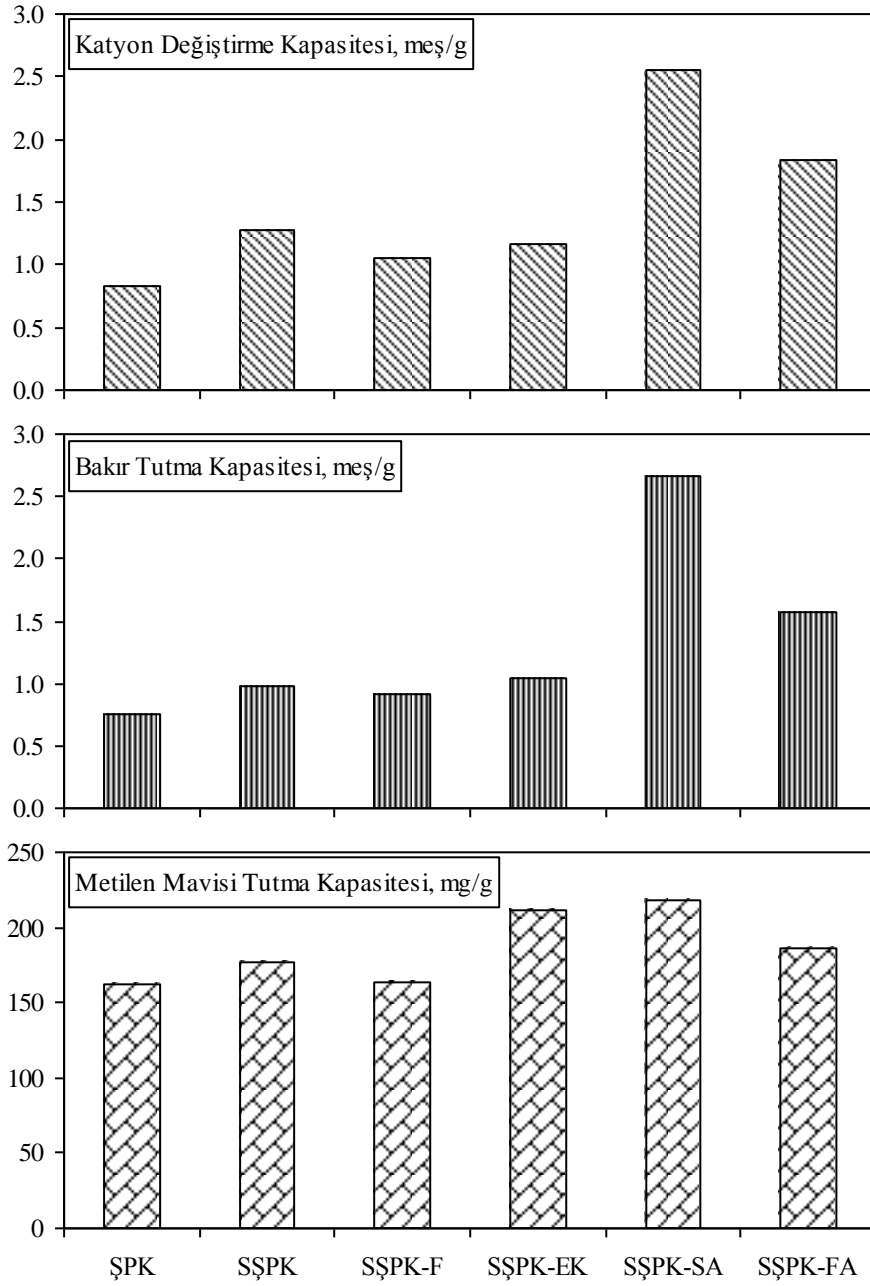
şeker pancarı küspesinin fosforik asit ile modifiye ürününe (SŞPK-FA) ait bazı fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri Tablo 9.2’de verilmiştir. Ayrıca, ŞPK’nin modifikasyonu ile katyon değiştirme, bakır tutma ve metilen mavisi adsorpsiyon yoğunluklarında meydana gelen değişimler Şekil 9.1’de verilen çubuk grafikte görülmektedir.

Tablo 9.1 ve 9.2 incelendiğinde, sadece SŞPK-SA’nın modifikasyonu sırasında kütle artışı olduğu görülmektedir. Diğer ürünlerin modifikasyonu sırasında ise bir miktar kütle kaybı söz konusudur. Tablo 9.2 ve Şekil 9.1’den ŞPK ve modifiye ürünlerinin katyon değiştirme kapasiteleri incelendiğinde, modifikasyon işleminin katyon değiştirme kapasitesini artırdığı görülmektedir. Örneğin, 1 g ŞPK 0.83 meş katyonu tutabilirken, 1 g ŞPK’den yola çıkılarak elde edilen 0.89 g SŞPK 1.14 meş, 0.83 g SŞPK-F 0.88 meş, 0.96 g SŞPK-EKH 1.12 meş, 1.34 g SŞPK-SA 3.43 meş ve 0.54 g SŞPK-FA 0.99 meş katyonu tutma kabiliyetine sahiptir. Bu açıdan bakıldığında, modifikasyon sırasında meydana gelen kütle kayıpları çok önemli değildir. Bu çalışmada bazik boyar madde

**Tablo 9.2.** Şeker pancarı küspesi ve modifiye ürünlerin bazı özellikleri

Özellik	ŞPK	SŞPK	SŞPK-F	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-FA
Başlangıçtaki ŞPK’den kazanılan (%)	100	89	83	96	134	54
pH*	5.33	8.16	3.70	5.87	3.75	4.71
İletkenlik* (micromhos/cm)	476	593	1600	300	769	675
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)* (mg-O <sub>2</sub> /L)	179.0	51.1	96.1	61.3	77.5	63.9
Suda çözünen madde (%)	4.64	3.29	0.73	0.56	1.07	0.84
Asitte çözünen madde (%)	7.58	5.36	1.96	3.02	3.42	2.67
Nem (%)	6.73	7.91	6.63	7.67	6.38	5.75
Kül (%)	3.81	5.37	5.05	2.74	4.94	5.48
Su tutma kapasitesi (g/g)	7.94	6.78	2.25	1.03	5.08	4.46
Şişme kapasitesi (mL/g)	6.72	4.27	1.91	0.79	3.69	2.82
Bakır tutma kapasitesi (meş/g)	0.75	0.98	0.91	1.05	2.67	1.57
Metilen mavisi adsorpsiyonu (mg/g)	161.8	176.4	163.7	211.3	218.5	186.8
Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) (meş/g)	0.83	1.28	1.06	1.17	2.56	1.83
Yığın yoğunluğu (g/mL)	0.294	0.315	0.348	0.422	0.342	0.490

\* 1g maddenin 100 mL su ile 24 saat süreyle dengelenmesi sonucunda elde edilen sıvıda yapılan ölçümler.



**Şekil 9.1.** Şeker pancarı küspesi ve modifiye ürünlerinin katyon değişirme, bakır tutma ve metilen mavisi tutma kapasiteleri

adsorpsiyonu söz konusu olduğundan modifikasyon işlemiyle beraber katyon değişirme kapasitelerinin artması olumlu bir netice olarak görülmektedir. Özellikle saponifiye edilmiş şeker pancarı küspesinin sitrik asit ve fosforik asit ile modifikasyonundan elde edilen ürünler için katyon değişirme ve bakır tutma kapasitelerindeki artış dikkat çekicidir.

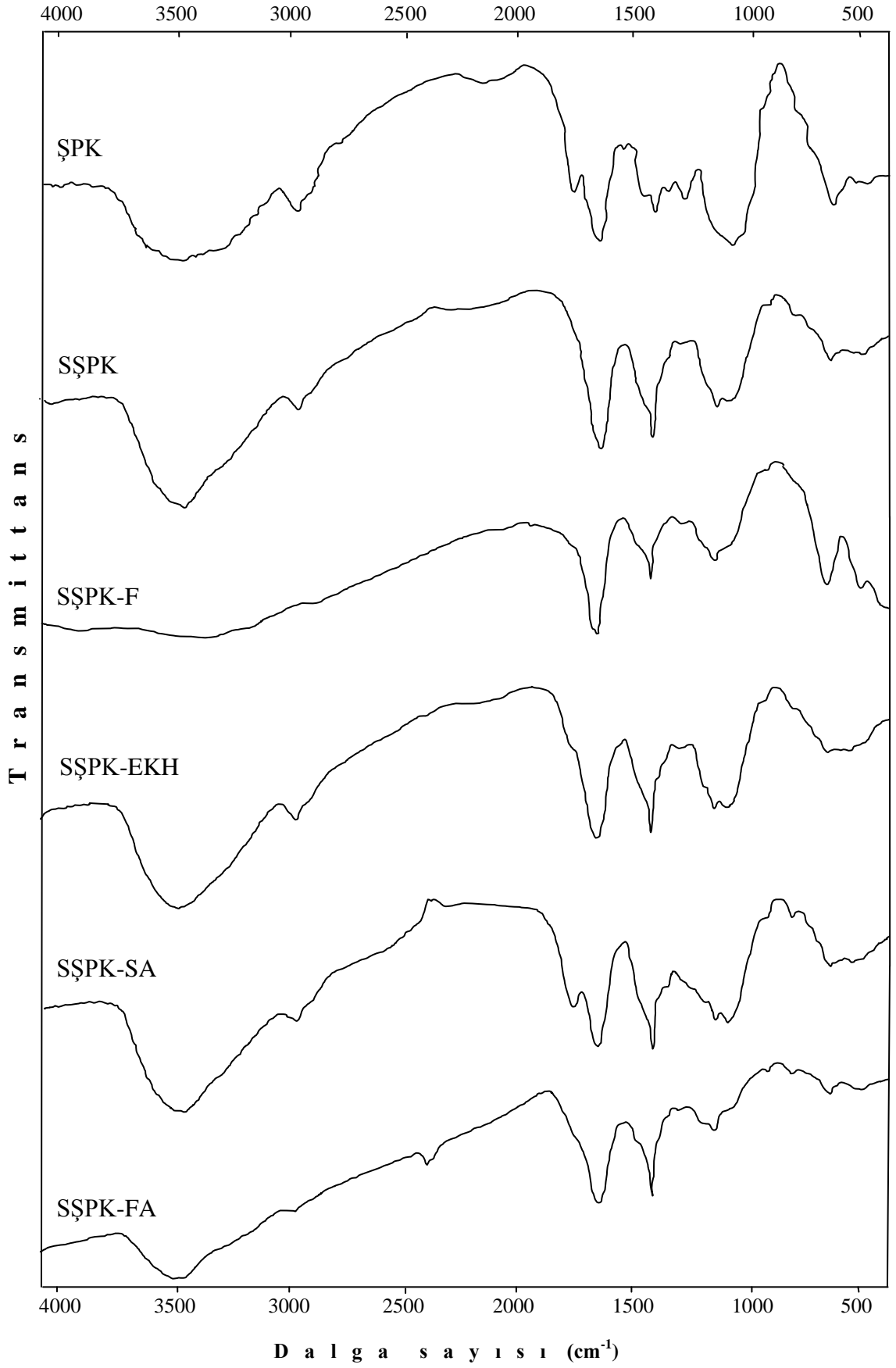
Sürekli sistemde adsorpsiyon esnasında, kolonda gerilimlere neden olması ve akışkanın hareket yolunu daraltması sebebi ile adsorbentin su tutma ve şişme kapasitelerinin yüksek

olması istenmeyen özelliklerdir. Hidratasyon özellikleri olarak ifade edilen bu özellikler için adsorbent karakterizasyonunun verildiği tabloya bakıldığında, ŞPK'nin modifikasyonu ile hidratasyon özelliklerinde önemli derecede iyileşmelerin olduğu açıktır. Örneğin, ŞPK'nin su tutma kapasitesi 7.94 g/g iken epiklorohidrin ile modifikasyona uğratılması ile bu değer 1.03 g/g'a kadar düşmüştür. Şişme kapasitesi, su tutma kapasitesiyle yakından ilişkilidir ve yapılan testlerden elde edilen şişme kapasitesindeki azalma ile su tutma kapasitesindeki düşme uyum içindedir. Özellikle SŞPK-EKH için şişme ve su tutma kapasitelerindeki azalmalar dikkat çekicidir.

Adsorbentlerin suda ve asitte çözünürlükleri incelendiğinde, modifiye ürünlerin ŞPK'ne göre suda ve asitte çözünme miktarlarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, adsorbentler ile muamele edilmiş suda yapılan KOİ testleriyle de teyit edilmektedir. ŞPK'nin saponifikasyonu ve bunu takip eden diğer tüm modifikasyon işlemleri esnasında bünyedeki küçük moleküllü maddeler çözünerek yapıdan uzaklaşmış olabilir. Bu nedenle, ŞPK modifiye ürünlerinin, ŞPK'ne göre daha kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Bu özellikleri sebebiyle modifiye ürünlerin boyar madde adsorpsiyonunda kullanılmaları daha avantajlı olarak görülmektedir.

Şekil 9.1 incelendiğinde, ŞPK, SŞPK, SŞPK-F, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA için bakır tutma ve katyon değiştirme kapasitelerinin birbiriyle uyum içinde olduğu görülmektedir. Bakır tutma kapasitesi ŞPK için 0.75 meş/g iken SŞPK, SŞPK-F, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA için sırasıyla 0.98, 0.91, 1.05, 2.67, 1.57 meş/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerin metilen mavisini tutma kapasiteleri tayin edildi. pH 4.8 tampon çözelti ortamında 250-1000 mg/L konsantrasyonlarındaki metilen mavisi çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda Langmuir eşitliğinden (Eşitlik 5.9) belirlenen yüzeyin tek tabaka ile kaplanması durumundaki maksimum metilen mavisi tutma kapasiteleri ŞPK, SŞPK, SŞPK-F, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA için sırasıyla 161.8, 176.4, 163.7, 211.3, 218.5 ve 186.8 mg/g'dır. Bu sonuçlara göre, metilen mavisi tutma kapasitelerinin bakır tutma ve katyon değiştirme kapasiteleri ile uyum içinde olduğu ve en iyi tutma kapasitesine sahip olan adsorbentlerin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA olduğu söylenebilir.

ŞPK ve ŞPK modifikasyon ürünlerin FTIR spektrumları Şekil 9.2'de görülmektedir. Şeker pancarı küspesinin temel bileşenleri selüloz, pektin, hemiselüloz ve lignindir. Tablo 9.3'te selüloz, hemiselüloz ve ligninin temel fonksiyonel grupları ve bu grupların gözlemlendiği FTIR spektrum dalga sayıları verilmiştir. Yang ve arkadaşları (2007) yapmış oldukları



Şekil 9.2. Şeker pancarı küspesi ve modifiye ürünlerin FTIR spektrumları

**Tablo 9.3.** Selüloz, hemiselüloz ve ligninin temel fonksiyonel grupları ve bu grupların gözlemlendiği FTIR spektrum dalga sayıları (Yang vd., 2007)

Dalga sayısı, $\text{cm}^{-1}$	Pik şiddeti	Fonksiyonel gruplar	Bileşikler
3600-3000	Kuvvetli	OH gerilme	Asit, metanol
2860-2970	Orta	C- $\text{H}_n$ gerilme	Alkil, alifatik, aromatik
1700-1730 ve 1510-1560	Orta	C=O gerilme	Keton, karbonil
1632	Orta	C=C	Benzen gerilme halkası
1613 ve 1450	Zayıf	C=C gerilme	Aromatik iskelet
1470-1430	Kuvvetli	O- $\text{CH}_3$	Metolsil- O- $\text{CH}_3$
1440-1400	Kuvvetli	OH esneme	Asit
1402	Orta	CH esneme	
1232	Kuvvetli	C- O- C gerileme	Aril-alkil eter bağlanması
1215	Kuvvetli	C- O gerilme	Fenol
1170 ve 1082	Kuvvetli	C- O- C gerilme titreşimi	Piranoz halka iskeleti
1108	Orta	OH birleşmesi	C- OH
1060	Zayıf	C- O gerilme ve C- O deformasyon	C- OH (Etanol)
700-900	Orta	C- H	Aromatik hidrojen
700-400	Zayıf	C- C gerilme	

bir çalışmada, selüloz, hemiselüloz ve ligninin FTIR spektrumlarını incelemiş ve C-O-H ( $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ ), C-O-C ( $1270 \text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1715-1765$ ), OH ( $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ ) gibi bağların varlığı nedeniyle bu üç maddenin yapılarında alken, ester, aromatik bileşik, keton ve alkol gibi oksijen içeren çok farklı çeşitte fonksiyonel grup içerdiklerini belirtmişlerdir. ŞPK, SŞPK, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA spektrumlarının en büyük pik verdikleri dalga sayıları  $1650$ ,  $1735$  ve  $2980 \text{ cm}^{-1}$  iken SŞPK-F,  $700$ ,  $1650$  ve  $1735 \text{ cm}^{-1}$ 'de en büyük pikleri vermiştir. ŞPK spektrumunda, parmak izi bölgesi olarak nitelendirilen  $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki karakteristik pikten selüloz içeren bir iskelete sahip olduğu anlaşılmaktadır (Chakravarty vd., 2007). Bu pikler modifiye ürün spektrumlarında da mevcuttu. Buna göre modifikasyon ile selüloz zincirinin parçalanmadığı söylenebilir. ŞPK ve ŞPK modifiye ürün spektrumlarının hepsinde görülen  $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki pikler, yapılarıdaki OH varlığını göstermektedir (Xu ve Liu, 2008).  $1550-1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklere dayanarak örnek bünyelerinde C=C bağlarının olduğunu söylenebilir. Tüm örnekler için bu dalga sayısındaki pikler belirgindir.  $1442 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1637 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, iyonik karboksil gruplarının ( $-\text{COO}^-$ ) sırasıyla simetrik ve simetrik olmayan

titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Li vd., 2007). 1650-1750  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler, serbest veya esterifiye karboksil grupları için karakteristik olan piklerdir (Pavan vd., 2008) ve bu pikler pektin varlığı için de karakteristik olabilir (Gnanasambandam and Proctor, 1999). Nitekim Li ve arkadaşları (2007), ŞPK spektrumunda 1735  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikin iyonik olmayan karboksil gruplarından (-COOH, -COOCH<sub>3</sub> gibi) kaynaklandığını ve bunun yapıda, pektinin yapı taşı olan galakturonik asit varlığı şeklinde yorumlanabileceğini ifade etmişlerdir. 1735  $\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerin SŞPK-SA spektrumunda daha da belirginleştiği görülmektedir. Bu duruma, sitrik asit modifikasyonu ile materyal yapısına fazladan karboksil gruplarının girmiş olması neden olmuş olabilir. SŞPK'de bu pikin bulunmaması, şeker pancarı küspesi bünyesinde bulunan karboksil grupları gibi nispeten küçük moleküllü ve asidik gruplar içeren maddelerin sodyum hidroksit çözeltisiyle muamele sırasında yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanabilir. 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi selüloz, pektin gibi büyük moleküllerdeki veya sudaki hidroksil grupları için belirleyicidir. 3490  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve OH bağlarının varlığını gösteren pikler ŞPK, SŞPK, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA spektrumlarında belirginken, SŞPK-F spektrumunda bu pikin çok küçük olduğu gözlenmiştir. SŞPK-EKH spektrum çizgisi, SŞPK için belirlenen çizgiye büyük oranda benzemektedir. Bunun, SŞPK-EKH'nün eldesi sırasında SŞPK'nin modifikasyonunda olduğu gibi NaOH kullanılmasından dolayı yapının çok fazla değişmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. SŞPK-FA spektrumundan, selüloz molekülüne fosfat grubunun girdiğine dair kesin bir bilgi edinilememiştir. Fakat bu durumun net olarak ortaya konulabilmesi için daha ayrıntılı FTIR çalışmalarına ihtiyaç vardır.

Organik yapıdaki fonksiyonel grupların nicel olarak belirlenmesinde kullanılan en yaygın yöntemlerden biri Boehm titrasyonudur. Bu yöntem, bir fonksiyonel grubun nötralizasyon davranışının diğer fonksiyonel grup türlerin nötralizasyon davranışlarından farklı olması prensibine dayanır ve NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> bileşikleri kullanılarak organik materyalin yüzeyindeki karboksilik, laktonik ve fenolik fonksiyonel grupların miktarının tayin edilmesi mümkündür (Boehm, 1994). Bu çalışmada Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grup miktarları belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak, ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerinin Boehm titrasyonu analizi sırasında oluşan yüksek bazik şartlardaki sulu ortamlara renk vermeleri nedeniyle titrasyon sırasında dönüm noktası anında meydana gelen renk değişimi tayin edilemediğinden, birbiri ile uyumlu ve güvenilir sonuçlar elde edilememiştir.

## 9.2. Şeker Pancarı Küspesinin Modifikasyon Çalışmaları

Şeker pancarı küspesi başlıca pektin, selüloz, hemiselüloz ve ligninden ibaret olup, daha az miktarda protein, tuzlar ve şeker içerir. Yapılan bazı çalışmalarda çeşitli tarımsal atık/artıklar kullanılarak sulu ortamda bulunan bazı ağır metaller tutulmuştur (Laszlo ve Dintzis, 1994; Dronnet vd., 1997; Lehrfeld, 1997; Özer, 1995; Dronnet vd., 1998-a; Dronnet vd., 1998-b; Reddad vd., 2002-a; Reddad vd., 2002-b; Aksu ve Isoğlu, 2006; Nameni vd., 2008; Bansal vd., 2009; Liang vd., 2010). Lignoselülozik içerikli tarımsal atık/artıkların bu özelliği, yapılarında bulunan negatif yüklü aktif noktalardan kaynaklanır. Şeker pancarı küspesinin yapısında da başta karboksilli asit ve karboksilli asit esteri gibi asidik fonksiyonel gruplar olmak üzere, serbest ve esterleşmiş haldeki alkolik fonksiyonel gruplar, karbonil gruplarının enolleşerek teşkil ettikleri oksijen köprüleri birer aktif nokta teşkil ederek katyonların tutulmasını sağlar.

Yapılan bazı çalışmalarda alkali çözeltiyle saponifiye edilen selülozik maddelerin katyon değiştirme kapasitelerinin arttığı belirlenmiştir (Dronnet vd., 1998-a; Dronnet vd., 1998-b; Wafwoyo vd., 1999; Marshall vd., 1999; Marshall vd., 2000; Wartelle ve Marshall, 2000; Vaughan vd., 2001; Arslanoğlu, 2008). Arslanoğlu'na (2008) göre, saponifikasyon işlemi esnasında, şeker pancarı küspesi bünyesinde bulunan pektinin yapısındaki ester grupları hidroliz olarak karboksil-sodyum formuna dönüşmekte ve selülozun yapısındaki esterleşebilen primer alkol grupları da hidroliz olarak serbest hale gelmektedir. Bu amaçla bu çalışmada, şeker pancarı küspesi, yapısına daha fazla aktif grup ilave etmek ve bünyesinde bulunan çözünebilen maddelerin çözünerek yapısından ayrılmasını sağlamak amacıyla sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele edilmiştir.

ŞPK'nin formaldehit ile modifikasyonu sırasında ŞPK üzerinden % 17'lik bir kütle kaybı söz konusudur. Adsorbent kütleindeki bu azalış formaldehit ilavesi ile şeker pancarı küspesi yapısında bulunan arabinoz, ramnoz ve galakturonik asitin bir miktarının çözünerek bünyeden uzaklaşması ile izah edilmektedir (Dronnet vd. 1998-a).

Şeker pancarı küspesinin epiklorohidrin ile çapraz bağlanması amacıyla yapılan bir çalışmada, şeker pancarı küspesi ve şeker pancarı küspesinin 4 °C'de 20 g/L süspansiyon yoğunluğunda 1 M NaOH çözeltisi ile saponifiye edilmesinden elde edilen ürünler epiklorohidrin ile muamele edilmiştir. Çalışmada, şeker pancarı küspesi ve saponifiye şeker pancarı küspesi 60 mL % 95'lik etil alkol, 40 mL 5 N NaOH ve farklı miktarlarda epiklorohidrin karışımı ile muamele edilmiştir. Çalışmada, epiklorohidrin/ŞPK'deki

şekerlerin toplamı 1-100 arasında olacak şekilde ortama epiklorohidrin ilave edilmiştir. Tablo 9.4'de bu çalışmada kaydedilen başlangıçtaki şeker pancarı küspesine göre elde edilen % ürün miktarları görülmektedir. Tablo 9.4 incelendiğinde, saponifiye şeker pancarı küspesinden elde edilen ürün miktarları şeker pancarı küspesinden elde edilen ürün miktarına göre daha yüksektir. Ortama hiç epiklorohidrin ilave edilmeden gerçekleştirilen modifikasyon işleminde şeker pancarı küspesinin ancak % 25'i kadar ürün kazanılabilirken saponifiye şeker pancarı küspesi için bu değer % 43 civarındadır. Araştırmacılar, epiklorohidrin/ŞPK'deki şekerlerin toplamı 10 oluncaya kadar ilave edilen epiklorohidrin miktarı ile elde edilen ürün miktarı arttığını, bundan daha fazla epiklorohidrin ilavesi ile kazanılan ürün miktarı değişmediğini belirtmektedirler. Ayrıca, modifikasyon sırasında, bir taraftan selüloz molekülleri ile epiklorohidrin moleküllerinin çapraz bağlanması sonucunda elde edilen ürün ağırlığının arttığı diğer taraftan ise aşırı bazik şartlar nedeniyle şeker pancarı küspesinin yapısında bulunan toplam nötr şekerlerin % 90 oranında çözünerek şeker pancarı küspesi yapısından ayrılması nedeniyle ürün miktarının azaldığı belirtilmektedir (Dronnet, 1998-a).

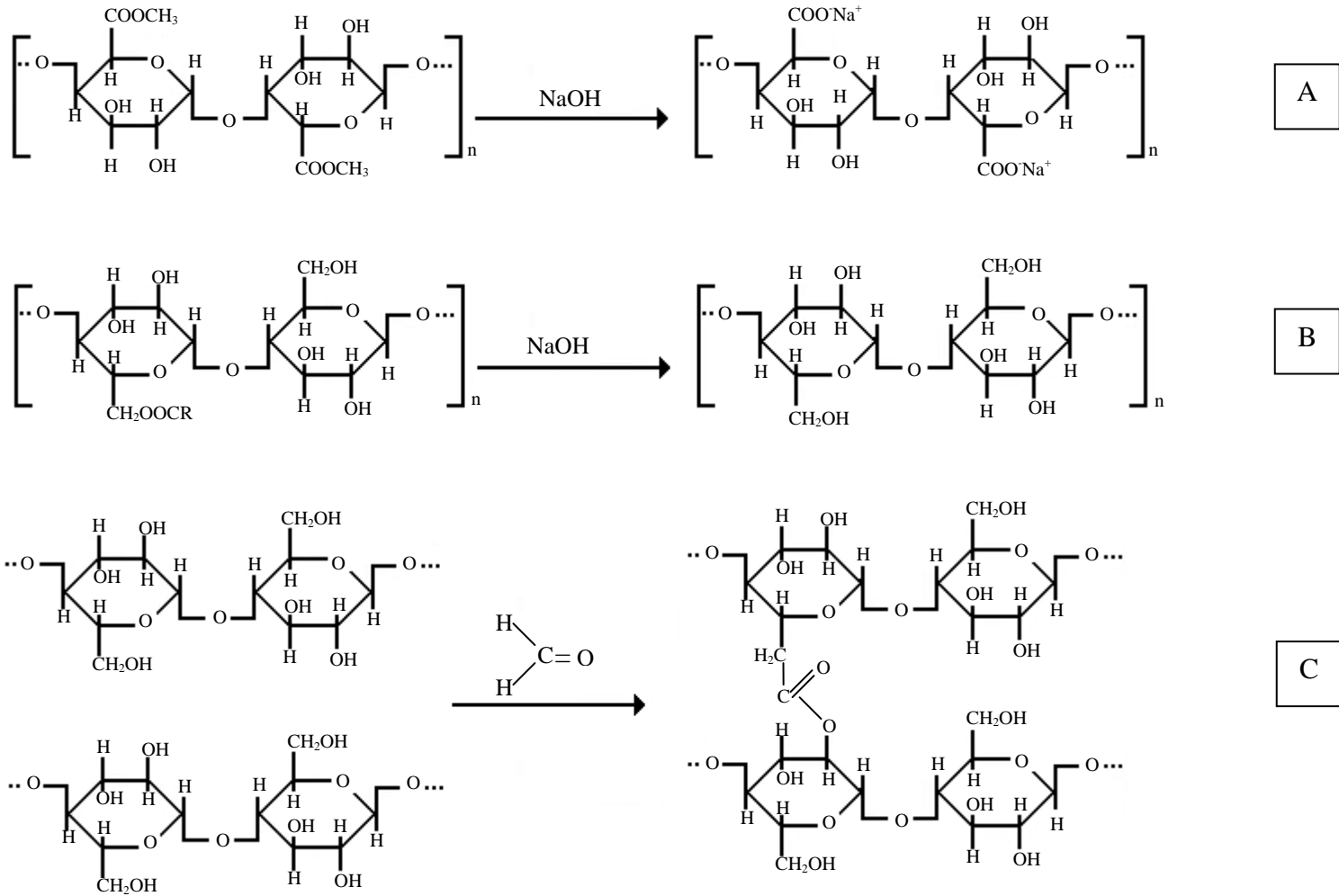
Sitrik ve fosforik asitler gibi poli asitler ile selülozun yapısında bulunan primer alkol gruplarının esterleşmesi sonucunda, yapıdan su molekülünün ayrılmasıyla asidik gruplar molekülleri çapraz bağlarla birbirine bağlar. Çapraz bağlanma neticesinde molekül daha da büyür ve kararlılığı artar (Marshall vd., 1999). Ayrıca, bu şekilde elde edilen modifiye ürün ekstra aktif asidik gruplar içeren bir hale gelir ve ürünün katyon değiştirme kapasitesi önemli derecede artırılmış olur. Tablo 9.2 incelendiğinde, özellikle sitrik asit ile modifiye edilmiş ürünün katyon değiştirme kapasitesinde önemli derecede bir artışın olduğu görülmektedir.

Şekil 9.3 ve Şekil 9.4'de şeker pancarı küspesinin modifikasyonu sırasında meydana gelmesi muhtemel reaksiyonlar verilmiştir. Arslanoğlu'na (2008) göre, ŞPK'nin NaOH

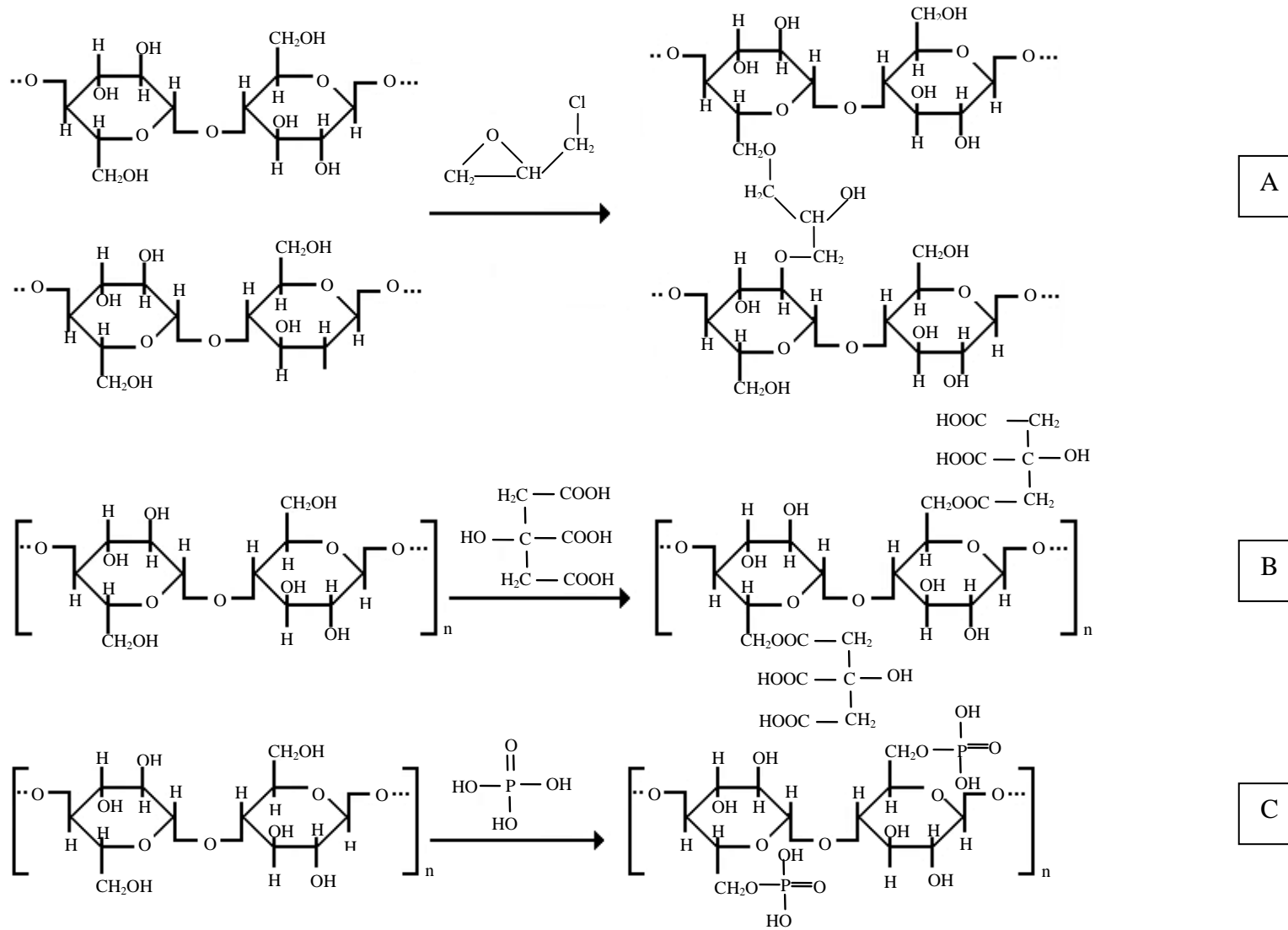
**Tablo 9.4.** Şeker pancarı küspesinin epiklorohidrin ile modifikasyonundan elde edilen % ürün miktarları (Dronnet vd., 1998-a)

	Epiklorohidrin/Şeker pancarı küspesindeki şeker toplamı						
	0	0.1	1	5	10	50	100
Şeker pancarı küspesi	25	49	49	99	92	109	117
Saponifiye şeker pancarı küspesi	43	-	73	99	111	110	112

(Not: % değerler, başlangıçta alınan şeker pancarı küspesi üzerinden verilmiştir.)



Şekil 9.3. Şeker pancarı küspesinin  $\text{NaOH}$  (A, B) ve (C) formaldehit ile modifikasyonu sırasında meydana gelmesi muhtemel reaksiyonlar

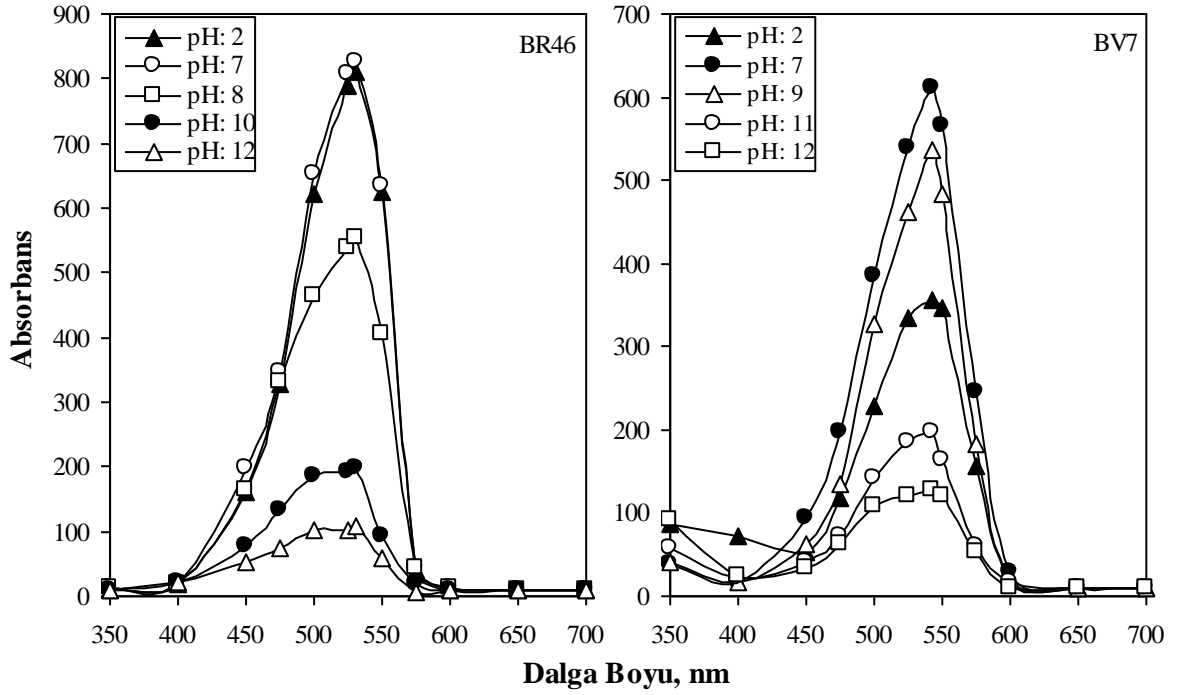


**Şekil 9.4.** Şeker pancarı küspesinin epiklorohidrin (A), sitrik asit (B) ve fosforik asit (C) ile modifikasyonu sırasında meydana gelmesi muhtemel reaksiyonlar

çözeltisi ile saponifikasyonu esnasında pektinin yapısında bulunan esterleşmiş gruplar hidrolizlenerek karboksil-sodyum formuna dönüşürken selülozun bünyesinde bulunan ve esterleşmesi muhtemel primer alkol grupları da hidroliz olarak serbest kalmaktadır (Şekil 9.3-A ve 9.3-B). Buna göre, bu çalışmada ŞPK NaOH çözeltisi ile saponifiye edilerek adsorbent yapısının daha kararlı hale gelmesi ve daha fazla fonksiyonel grup içermesi sağlanmıştır. Şekil 9.3-C ve 9.4-A'da görüleceği üzere, formaldehit ve epiklorohidrin ile modifikasyon sonucunda yapıya ekstra aktif grubun girmesinden ziyade selüloz hücrelerinin birbirine bağlanması ve molekül yapısının daha da büyümesi söz konusudur. SŞPK-F ve SŞPK-EKH'nün kation değiştirme kapasiteleri bu durumu teyit etmektedir. Nitekim, SŞPK-F ve SŞPK-EKH'nün kation değiştirme kapasiteleri SŞPK'nin kation değiştirme kapasitesinden çok farklı değildir. SŞPK-SA ve SŞPK-FA'nün muhtemel reaksiyonları incelendiğinde ise yapıya fazladan asidik grupların girmiş olduğu söylenebilir (Şekil 9.4-B ve 9.4-C). Tablo 9.2 ve Şekil 9.1'den SŞPK-SA ve SŞPK-FA'nün kation değiştirme kapasiteleri incelendiğinde, bu iki adsorbentin kation değiştirme kapasitelerinin SŞPK'nin kation değiştirme kapasitesinden önemli derecede fazla olduğu görülmektedir. Adsorbentlerin kation değiştirme kapasiteleri ve muhtemel oluşum mekanizmaları birbirini desteklemektedir.

### 9.3. Çözelti Rengine pH'nin Etkisi

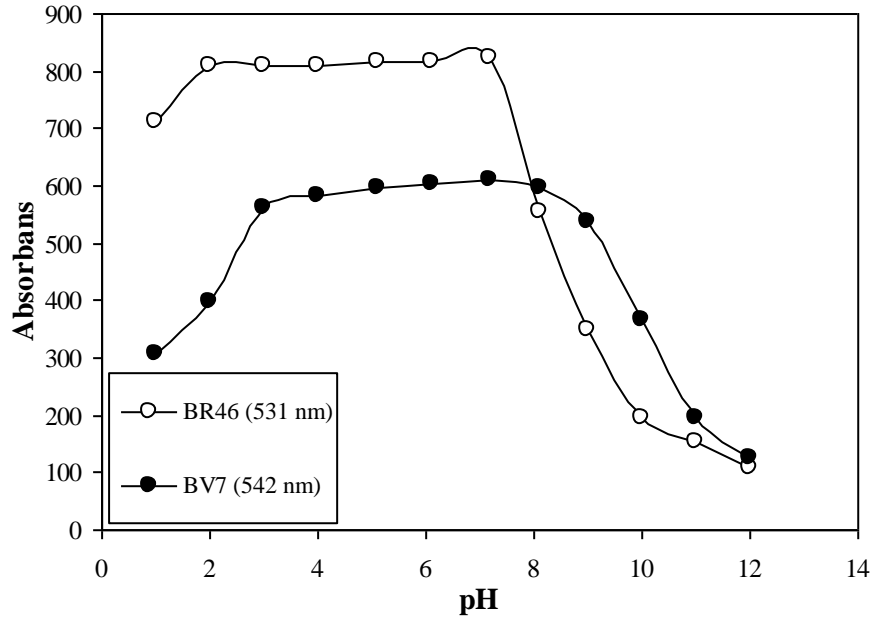
Bilindiği üzere boyar madde çözeltilerinin renkleri, dolayısıyla boyar madde çözelti absorbansları pH ile önemli ölçüde değişmektedir. Bu özellikleri nedeniyle bazı boyar maddeler indikatör olarak kullanılmaktadır. BR46 ve BV7 çözeltileri için pH ile absorbans değişiminin ortaya konulması ve boyar madde çözeltileri için maksimum absorbansların elde edildiği pH'lar ve dalga boylarının belirlenmesi için bir seri deneysel çalışma yapıldı. Bu amaçla, pH 1-12 arasındaki 0.05 mmol/L konsantrasyonundaki boyar madde çözeltilerinin 350-800 nm arasındaki dalga boylarında absorbansları belirlendi. Şekil 9.5'te pH 1-12 arasındaki çeşitli pH'lardaki BR46 ve BV7 boyar madde çözeltilerinin maksimum pik verdikleri dalga boyları görülmektedir. Şekil 9.5'ten anlaşılacağı üzere, 350-800 nm arasındaki dalga boylarında yapılan absorbans taramalarında maksimum absorbans BR46 için 531 nm ve BV7 için 542 nm'de elde edilmiştir. Ayrıca, çok yüksek pH'larda (10-12) elde edilen pikler ılıman pH'larda (7-9) elde edilen piklere göre oldukça küçüktür. Bu durumun daha iyi görülebilmesi için boyar maddelerin maksimum pik verdikleri dalga



Şekil 9.5. Farklı pH'daki BR46 ve BV7 çözeltilerinin maksimum pik verdikleri dalga boyları (Boyar madde kons.: 0.05 mmol/L).

boylarında (BR46 için 531 nm ve BV7 için 542 nm) pH ile absorbans değişimi incelenmiştir. Şekil 9.6'da boyar maddelerin maksimum pik verdikleri dalga boylarındaki pH ile absorbans değişimi görülmektedir.

Şekil 9.6 incelendiğinde, BR46 ve BV7 için pH 3-7 arasında absorbans yaklaşık sabitken pH'nin 2'nin altına düşmesi ve 8'in üzerine çıkması ile absorbansın önemli derecede düştüğü görülmektedir. BR46 için azalma pH 10'da % 75'e ve pH 12'de ise % 88'e kadar varmaktadır. Deneysel çalışmalar, pH 10'un üzerindeki BR46 ve BV7 çözeltilerinin pH'larının tekrar  $\leq 8$ 'e getirilmesi durumunda dahi absorbansın eski değerine dönmediğini ve absorbansta önemli miktarda azalmalar olduğunu göstermiştir. Örneğin pH 10'un üzerine getirilmiş BR46 çözeltisinin pH'sı 7'ye ayarlandığında maksimum absorbans değerinden % 25 oranında bir kayıp söz konusu olmuştur. Bu da, pH'nın 8'in üzerine çıkmasıyla rengin bir miktarının pH değişimi ile kaybolduğunu göstermektedir. Bu nedenle, pH ve dozun etkisinin incelendiği deney serisi hariç diğer deneysel çalışmalar sırasında boyar madde çözeltilerinin pH'sının 8'i aşmamasına özen gösterildi. Ayrıca pH'dan kaynaklanan renk kaybını bertaraf etmek amacıyla içerisinde sadece pH'sı ayarlanmış boyar madde çözeltisi bulunan erlenler, ana örnekler ile aynı sıcaklık ve sürede çalkalanmaya bırakılmak suretiyle şahit çözeltiler hazırlandı. Böylece pH



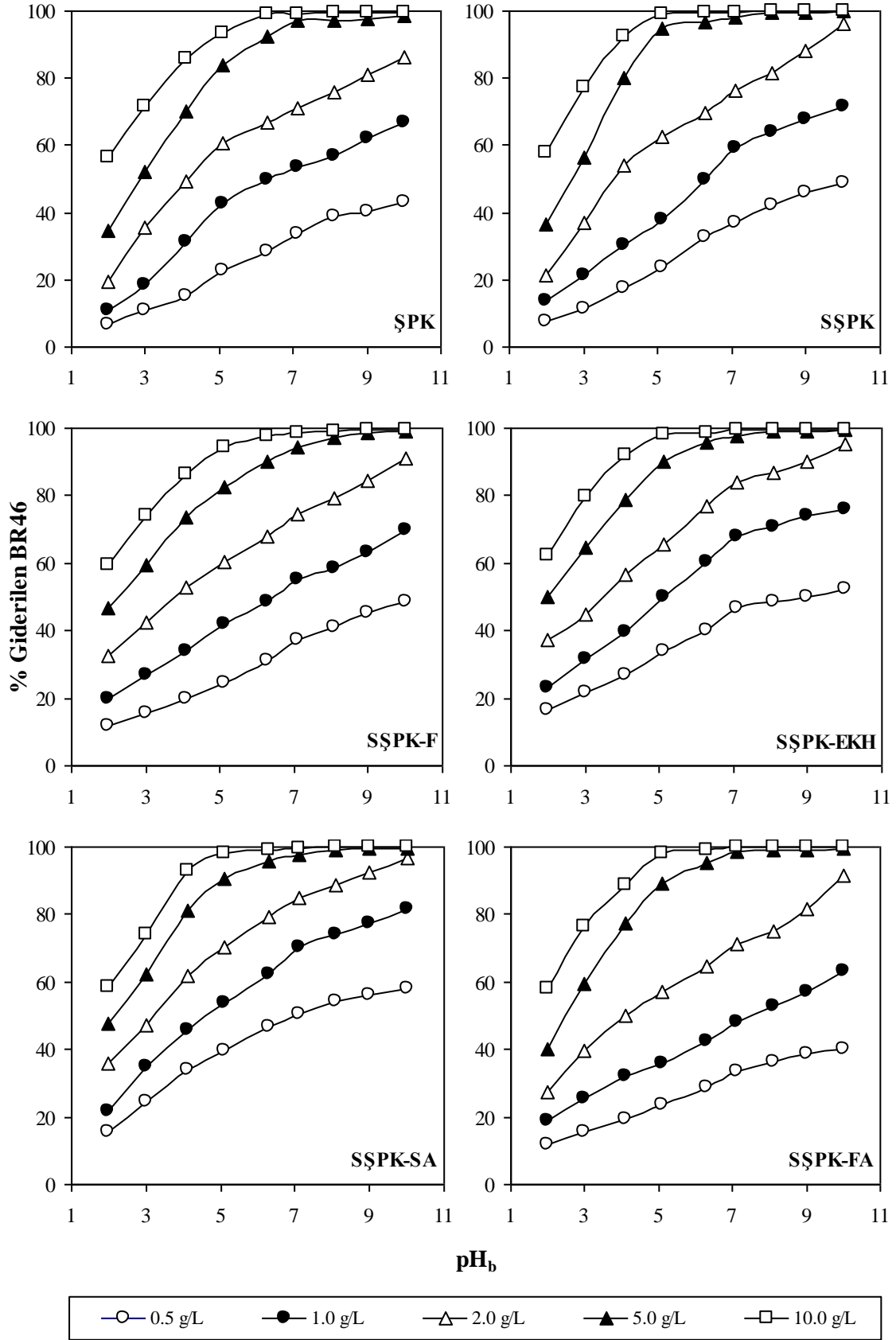
Şekil 9.6. BR46 ve BV7 çözeltilerinin maksimum pik verdiği dalga boyundaki pH ile absorbansın değişimi (Boyar madde kons.: 0.05 mmol/L).

değişiminden kaynaklanan renk kaybı tespit edildi. Ayrıca, adsorpsiyon işlemine tabi tutulan çözeltilerin pH'ları analiz edilmeden önce 6.5-7.5 arasına getirildi. Literatürde de, bazı bazik boyar madde adsorpsiyon çalışmalarında, boyar madde çözeltileri analiz edilmeden önce pH'ları belirli bir pH değeri aralığına getirilmiştir (Gong vd., 2006; Gong vd., 2007-a, 2007-b).

#### 9.4. Ön Denemeler

BR46 ve BV7 boyar maddelerinin ŞPK, SŞPK, SŞPK-F, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA ile adsorpsiyonuna adsorbent türünün, adsorbent dozunun ve boyar madde çözeltisi  $pH_b$ 'sının etkileri bir seri ön deneyle araştırıldı.  $pH_b$ 'sı 2-10 arasında olan 0.5 mmol/L konsantrasyonundaki boyar madde çözeltileri, ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile 0.5-10.0 g/L arasındaki 5 farklı dozda adsorpsiyon işlemine tabi tutuldu. Şekil 9.7'de BR46 için  $pH_b$  ve dozun boyar madde giderilmesi üzerine etkisi görülmektedir.

Şekil 9.7'den görüldüğü üzere tüm adsorbentler için  $pH_b$  2'de minimum BR46 giderimi elde edilirken  $pH_b$ 'nin artmasıyla % giderilen BR46 miktarı artmaktadır. Bu durumun, düşük  $pH_b$ 'lerinde adsorbentin yüzeyinin büyük oranda  $H^+$  iyonları tarafından işgal edilmesi nedeniyle adsorbent yüzeyine tutunabilen boyar madde katyon miktarının az oluşundan kaynaklandığı belirtilmektedir (Gong vd., 2007-a, Hamdaoui ve Chiha, 2007;



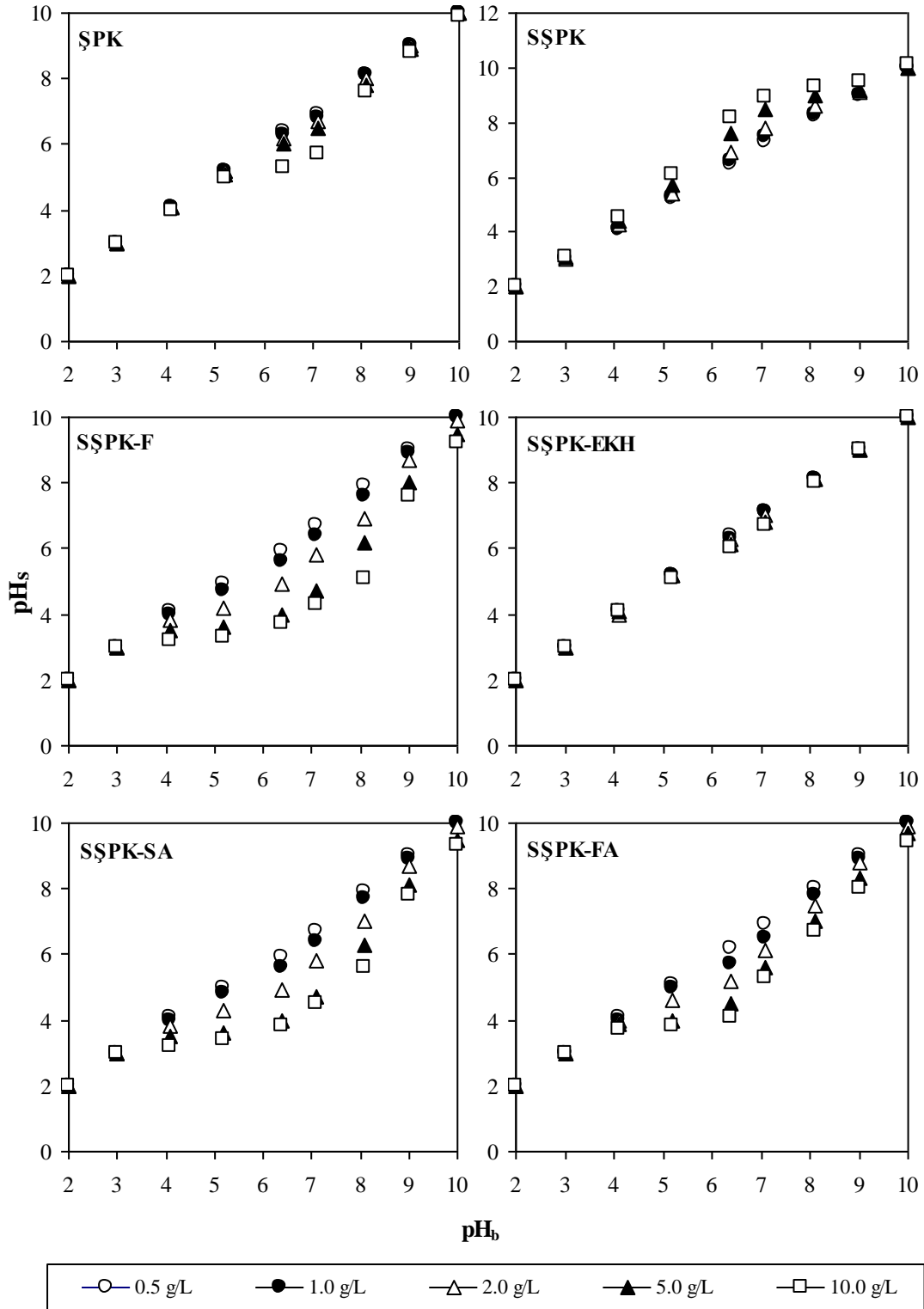
Şekil 9.7. ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile BR46 giderilmesi üzerine pH<sub>b</sub> ve dozun etkisi (Doz: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ve 10 g/L, BR46 kons.: 0.5 mmol/L, sıcaklık: 25 °C, süre: 12 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).

Bekçi vd., 2008; Hameed vd., 2009; Hameed, 2009-c). Daha önce değinildiği gibi, boyar madde çözeltisinin rengi pH'dan etkilenmektedir ve  $pH_b > 8$  istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle, sulu çözeltiden BR46'nin uzaklaştırılabilmesi için en uygun  $pH_b \sim 7$  olarak seçilmiştir. Diğer taraftan bütün adsorbentler ile gerçekleştirilen BR46 tutma çalışmalarında,  $pH_b \geq 7$  şartlarında 5 ve 10 g/L doz ile boyar maddenin nerdeyse tamamı giderilmiştir. Buna göre, 5 ve 10 g/L dozun bu konsantrasyondaki bir BR46 çözeltisi için aşırı doz olduğu söylenebilir. Bu nedenle 2 g/L doz, 0.5 mmol/L konsantrasyonundaki BR46 çözeltisinin adsorpsiyonu için en uygun doz olarak belirlenmiştir. 2 g/L doz ile  $pH_b$  7.1'de elde edilen % BR46 giderilme oranları ŞPK, SŞPK, SŞPK-F, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA için sırasıyla % 71.08, % 76.43, % 74.48, % 83.96, % 84.93 ve % 71.21'dir. Buna göre, adsorbentlerin BR46 tutma etkinliği büyükten küçüğe doğru SŞPK-SA > SŞPK-EKH > SŞPK > ŞPK-F > SŞPK-FA > ŞPK şeklinde sıralanabilir. ŞPK modifiye ürünlerinin adsorpsiyon verimleri ŞPK'den daha yüksektir. SŞPK-EKH ve SŞPK-SA'nın BR46 giderilme verimleri ise SŞPK'den daha büyüktür. Bu nedenle, ŞPK'nin saponifikasyonunun ve SŞPK'nin ikinci kademedeki epiklorohidrin ve sitrik asit ile modifikasyonunun BR46'nin uzaklaştırılmasına olumlu etkileri olduğu söylenebilir. En yüksek BR46 adsorpsiyon verimi SŞPK-SA ile elde edilmiştir ve BR46 adsorpsiyonu için en uygun adsorbent SŞPK-SA'dır. SŞPK-SA'nın katyon değiştirme kapasitesinin diğer adsorbentlerden yüksek olması nedeniyle bu beklenen bir durumdur. Fakat BR46 tutma kapasitesinin yüksek olması yanında, pratik adsorpsiyon çalışmalarının genelde kolon sisteminde gerçekleştirildiği bilgisi de göz önüne alındığında, hidrasyon özelliklerinin düşük olması gibi bir avantaja sahip olması nedeniyle BR46 adsorpsiyonu için SŞPK-EKH de iyi bir adsorbenttir. Bu nedenle bu tez çalışmasının bundan sonraki kısımlarında, BR46 adsorpsiyonu için SŞPK-EKH ve SŞPK-SA'nın kullanılmasının uygun olduğuna karar verildi.

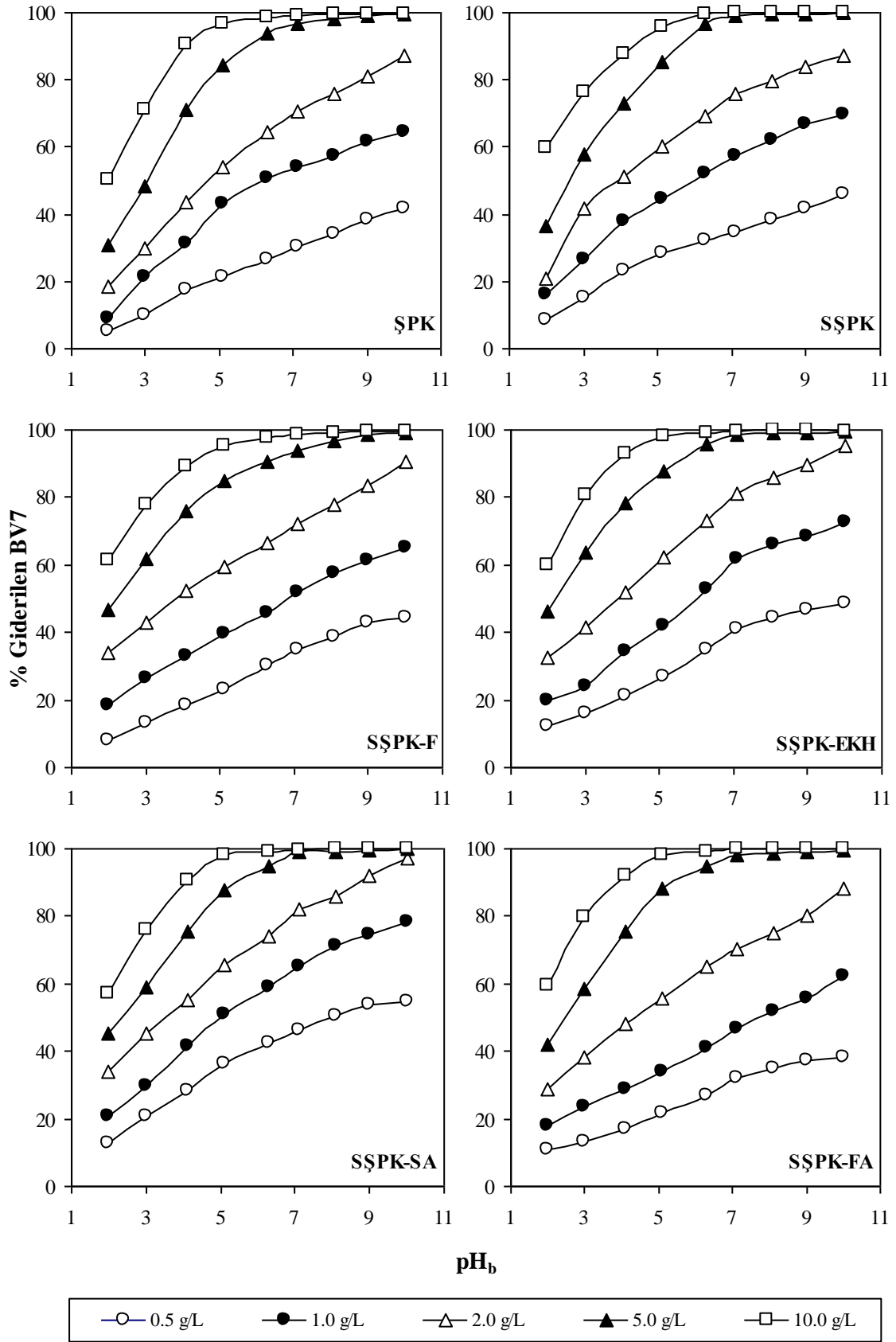
Özellikle sulu ortamın pH'sını önemli miktarda değiştiren, diğer bir değişle asidik veya bazik özellikteki adsorbentlerle adsorpsiyon söz konusu olduğunda dikkat edilmesi gereken bir husus da çözelti son pH ( $pH_s$ )'sıdır. Kullanılan adsorbentler farklı yapıda olduklarından çözeltiye kazandırdıkları  $pH_s$ 'lar birbirinden farklılık arz etmektedir. Boyar madde adsorpsiyonuna başlangıç pH'sı ve dozun etkisinin araştırıldığı çalışmada elde edilen  $pH_s$ 'lar Ek 2.1 ve 2.2'de verilmiştir. Diğer taraftan, adsorbentlerin destile su ortamına kazandırdıkları pH'ları belirlemek için bir çalışma yapıldı.  $pH_b$ 'ları 2-10 arasında olan destile su örneklerine adsorbent dozu 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ve 10.0 g/L olacak şekilde ŞPK

ve ŞPK modifiye ürünlerinden ilave edilip 12 saat süresince çalkalandı ve bu işlemi müteakip  $pH_s$ 'ları tespit edildi. Şekil 9.8'de ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile destile su ile yapılan çalkalama testlerinden elde edilen başlangıç ve son  $pH$ 'lar arasındaki ilişki görülmektedir. Şekil 9.8'de verilen destile su ortamı ve Ek 2.1'de verilen BR46 çözeltileri için elde edilen  $pH_s$ 'lar kıyaslandığında, bütün adsorbentler için BR46 adsorpsiyonundan elde edilen  $pH_s$ 'ların su ortamından elde edilen  $pH_s$ 'lardan daha küçük olduğu görülmektedir. Örneğin  $pH_b$ 'sı 7.1 olan destile su örneklerine 2 g/L dozda adsorbent ilave edilerek gerçekleştirilen deney sonucunda belirlenen  $pH_s$ 'lar ŞPK, SŞPK, SŞPK-F, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA için sırasıyla 6.7, 7.8, 5.8, 7.0, 5.8 ve 6.1 iken aynı şartlarda BR46 ile yapılan çalışmadan bu değerler 4.8, 5.3, 3.9, 4.5, 3.5 ve 4.1 olarak elde edilmiştir. BR46 ortamında elde edilen  $pH_s$  değerlerinin düşük olması, adsorpsiyon sırasında ortama  $H^+$  iyonu salındığını göstermektedir. Buna göre, boyar madde katyonu adsorbent yüzeyine tutunurken bir miktar  $H^+$  iyonunun serbest hale gelmesini sağlamaktadır. Boyar madde katyonu ve  $H^+$  iyonlarının yer değiştiriyor olması bütün adsorbentler için adsorpsiyonun bir kısmının iyon değişimi şeklinde meydana geldiği fikrini akla getirmektedir. Metilen mavisi, safranin T ve kristal viyole bazik boyar maddelerinin yüzeyi  $K^+$  iyonları ile kaplı bir organik polimer olan jalshakti ile adsorpsiyonun esnasında, boyar madde katyonlarının jalshakti yüzeyine tutunurken ortama  $K^+$  iyonlarının salındığı ve boyar madde adsorpsiyonunun önemli derecede iyon değişimi şeklinde cereyan ettiği belirtilmektedir (Dhodapkar vd., 2006 )

Diğer bir bazik boyar madde olan BV7'nin ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile adsorpsiyonuna  $pH_b$  ve dozun etkisi Şekil 9.9'da verilmektedir. BV7 adsorpsiyonu, BR46 adsorpsiyonu ile benzer özellikler göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere BV7 için de  $pH_b$ 'nın artması ile giderilen boyar madde miktarı artmakta ve  $pH_b \geq 7$  olduğu durumlarda 5 ve 10 g/L doz için % 100 giderilme sağlanmaktadır. Bu nedenle, 0.5 mmol/L konsantrasyonundaki boyar madde çözeltisinden BV7'nin giderilmesi için en uygun doz 2 g/L olarak belirlenmiştir.  $pH_b$  7.1 olan BV7 çözeltilerinin 2 g/L dozunda ŞPK, SŞPK, SŞPK-F, SŞPK-EKH, SŞPK-SA ve SŞPK-FA ile temas ettirilmesiyle elde edilen BV7 giderilme verimleri sırasıyla % 70.80, % 75.73, % 72.12, % 80.99, % 82.14 ve %70.14 olarak tespit edilmiştir. BV7 için adsorbentlerin boyar madde tutma verimleri büyükten küçüğe doğru SŞPK-SA> SŞPK-EKH> SŞPK> ŞPK-F> ŞPK> SŞPK-FA şeklinde sıralandığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon verimleri ve fizikokimyasal özellikleri dikkate alınarak sulu ortamdan BV7'nin uzaklaştırılması için en uygun adsorbentlerin SŞPK-EKH



**Şekil 9.8.** Destile su ile yapılan çalkalama testlerinde başlangıç ve son pH'lar arasındaki ilişki (Doz: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ve 10.0 g/L, , sıcaklık: 25 °C, süre: 12 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).



Şekil 9.9. ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile BV7 giderilmesi üzerine pH<sub>b</sub> ve dozun etkisi (Doz: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ve 10 g/L, BV7 kons.: 0.5 mmol/L, sıcaklık: 25 °C, süre: 12 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).

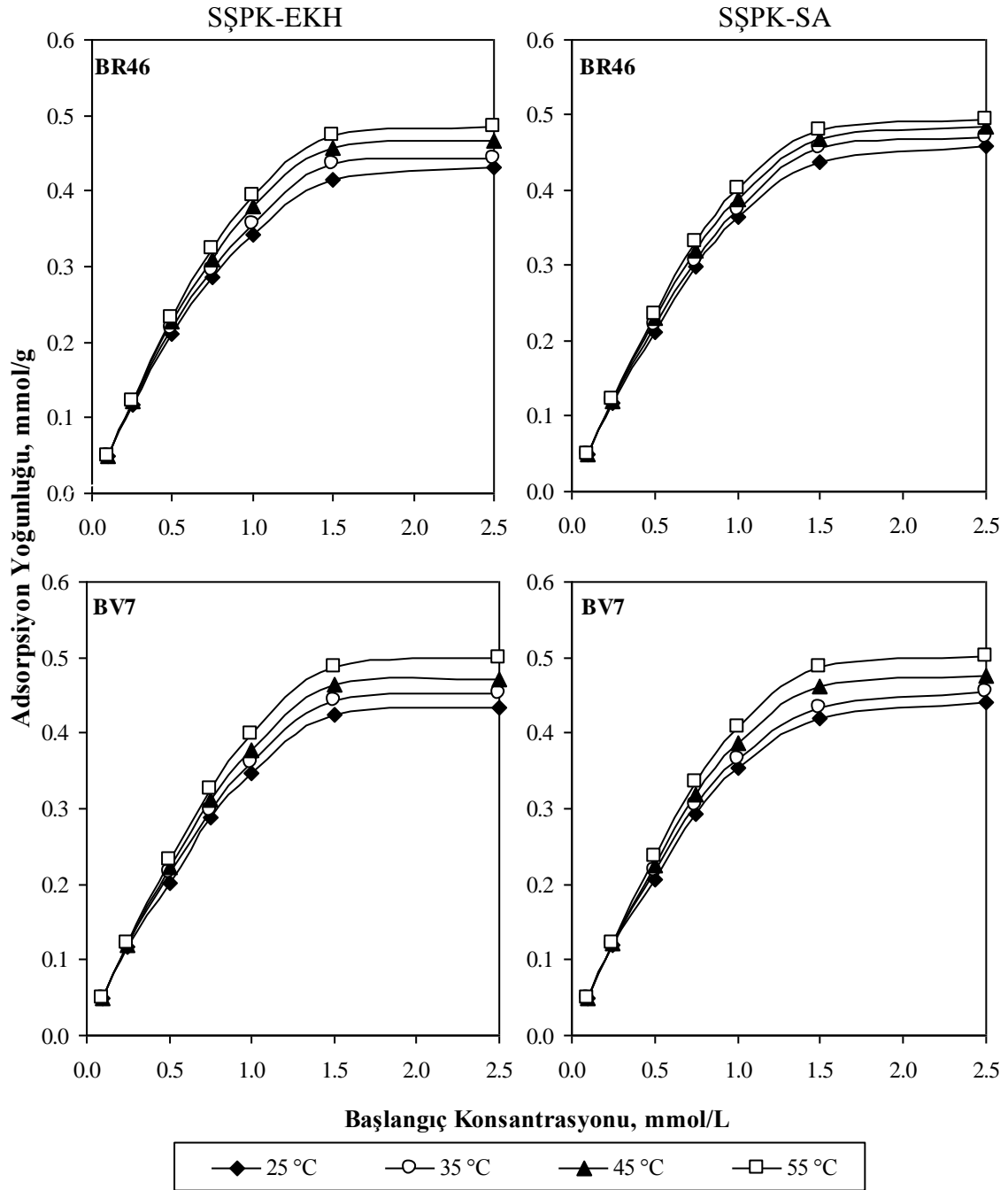
ve SŞPK-SA olduğu söylenebilir. Bu nedenle, çalışmanın bundan sonraki kısımlarında BV7 adsorpsiyonu için SŞPK-EKH ve SŞPK-SA'nın kullanılmasına karar verildi.

Ek 2.2'den BV7'nin giderilmesine ait  $pH_s$ 'lar incelendiğinde,  $pH_b$  7.1'de elde edilen  $pH_s$ 'ların ŞPK için 4.9, SŞPK için 5.1, SŞPK-F için 3.7, SŞPK-EKH için 4.4, SŞPK-SA için 3.6 ve SŞPK-FA için 4.0 olduğu görülmektedir. Bu değerler, ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerinin destile su ile temas ettirilmesinden elde edilen  $pH_s$ 'lardan daha düşüktür. Buna göre, adsorpsiyon esnasında adsorbent yüzeyinde  $H^+$  iyonları ile boyar madde katyonlarının yer değişimine girdiği söylenebilir. Bu durum, ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile BV7'nin adsorpsiyonu sırasında iyon değişiminin kısmen etkin olduğu fikrini akla getirmektedir.

Ön denemeler sonucunda model atıksulardan BR46 ve BV7 boyar maddelerinin uzaklaştırılması için en uygun ŞPK modifiye ürünlerinin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA olduğuna ve boyar madde adsorpsiyonu için en elverişli  $pH_b$ 'nın  $\sim 7$  olduğu belirlendi. Bu nedenle, BR46 ve BV7 boyar maddelerinin giderilmesine ait kinetik ve adsorpsiyon izoterm çalışmaları SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile  $pH_b \sim 7$  ve 2 g/L doz şartları altında gerçekleştirildi.

### 9.5. Başlangıç Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi

SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 adsorpsiyonu üzerine boyar madde başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Şekil 9.10'da SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 giderilmesine başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi görülmektedir. Şekil 9.10 incelendiğinde, boyar madde başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla SŞPK-EKH ve SŞPK-SA'nın boyar madde tutma kapasitelerinin de arttığı görülmektedir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorbent-çözelti arasındaki film tabaka ve adsorbent yüzeyi arasında boyar maddenin taşınabilmesini sağlayan en önemli yürütücü kuvvettir. Bununla beraber, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla boyar madde molekülleri ile adsorbent yüzeyi arasındaki etkileşimlerinin sayısı da artar (Aksu ve Isoğlu, 2006) ve buna bağlı olarak adsorplanan boyar madde miktarı artar. SŞPK-EKH ile BR46 boyar maddesinin 25 °C'deki adsorpsiyon yoğunluğu 0.1 mmol/L başlangıç konsantrasyonu için 0.049 mmol/g iken 2.5 mmol/L için bu değer 0.433 mmol/g olarak belirlenmiştir. 25 °C'de BV7'nin 0.1 mmol/L ve 2.5 mmol/L başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyon yoğunlukları



**Şekil 9.10.** SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 giderilmesine sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi ( Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, doz: 2 g/L, pH: 7.1, süre 12 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).

SŞPK-EKH için sırasıyla 0.049 ve 0.437 mmol/g ve SŞPK-SA için sırasıyla 0.049 ve 0.451 mmol/g'dır. Diğer taraftan başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon verimi düşmektedir. Örneğin, 25 °C'de 0.1 mmol/L ve 2.5 mmol/L başlangıç konsantrasyonundaki BR46 çözeltilerinin SŞPK-EKH ile adsorpsiyon verimleri sırasıyla %

97.45 ve % 34.64'dür. Bunun nedeni, boyar madde başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla birlikte birim kütle boyar madde başına düşen aktif alanların sayısının azalmasıdır. Ayrıca Şekil 9.10'dan görüleceği üzere başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla beraber adsorbentler doygun hale geldiğinden, belli bir başlangıç konsantrasyonundan sonra başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla beraber adsorpsiyon yoğunluğunda çok az bir artma olmaktadır.

Yine Şekil 9.10 incelendiğinde, adsorpsiyon sıcaklığının artmasıyla adsorpsiyon yoğunluklarının da arttığı görülmektedir. Örneğin, 0.5 mmol/L BV7'nin SŞPK-SA ile 25 °C'deki adsorpsiyon verimi 0.209 mmol/g iken 55 °C'de bu değer 0.238 mmol/g olarak tespit edilmiştir. Sıcaklığın yükselmesiyle boyar madde moleküllerinin adsorbent dışındaki sınır tabakaya doğru difüzyon hızı arttığından (Hameed vd., 2007; Hamdaoui ve Chiha, 2007; Gad ve El-Sayed, 2009) adsorpsiyon yoğunluğu sıcaklıkla artmaktadır. Ayrıca bu durumun, sıcaklığın artmasıyla boyar madde çözeltisinin viskozitesinin düşmesi ve yüzeydeki aktif alanlarla etkileşmeye uğrayan yeterli enerjiye sahip boyar madde molekülü sayısının artmasından kaynaklandığı belirtilmektedir (Özdemir vd., 2006).

## 9.6. Sürenin Etkisi

Daha önce belirlenen şartlar da göz önüne alınarak, farklı başlangıç konsantrasyonundaki BR46 ve BV7 çözeltileri SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile farklı sıcaklık ve sürelerde adsorpsiyon işlemine tabi tutuldu. Bu şekilde elde edilen veriler çeşitli kinetik modellere uygulandı. Böylece, bu bazik boyar maddelerin adsorpsiyon kinetiğini en iyi temsil eden kinetik model belirlenmeye ve bu kinetik modelden yararlanılarak adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı.

Literatürde boyar madde adsorpsiyon kinetiğinin katı fazdaki boyar madde konsantrasyonunun değişimini esas alan modellerle incelendiği pek çok çalışma mevcuttur. Bazı araştırmacılar boyar madde adsorpsiyonunun birinci mertebe (Lagergren) kinetik modele uyumluluğunu araştırmışlardır (Aksu ve Isoğlu, 2006; Choi vd., 2008; Al-Ghouti vd., 2009; Hameed, 2009-a; ). Bir çok boyar madde adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu belirtilmektedir (Bulut ve Aydın, 2006, Osma vd., 2007; Gong vd., 2008-a; Ong vd., 2007; Crini vd., 2008; Kyzas ve Lazaridis, 2009). Bazı bazik boyar maddelerin kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyon kinetiğinin incelendiği bir çalışmada, adsorpsiyonun yalancı birinci

meritebe, yalancı ikinci meritebede, Elovich, por difüzyonu, Bangham ve modifiye Freundlich kinetik modellerine uygunluğu araştırılmıştır (Önal, 2006).

Bu çalışmada zamana bağlı gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen veriler, lineer eşitlikleri Eşitlik 5.24, 5.26, 5.28, 5.30, 5.32 ve 5.34’de verilen sırasıyla yalancı birinci meritebe (Lagergren), yalancı ikinci meritebe, Elovich, por difüzyonu, modifiye Freundlich, ve Bangham kinetik modellerine uygulanmıştır. Eşitlik 5.24 ve 5.26’da t’ye karşı, Eşitlik 5.28 ve 5.32’de ln[t]’ye karşı, Eşitlik 5.30’da t<sup>1/2</sup>’ye karşı ve Eşitlik 5.34 de ise log[t]’ye karşı eşitliğin sol tarafındaki ifade grafiğe alınarak oluşturulan doğruların eğim ve kaymasından kinetik model parametreleri hesaplandı. Eşitlik 5.26’dan yalancı ikinci meritebe kinetik model için başlangıç adsorpsiyon hızı (h),

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (9.1)$$

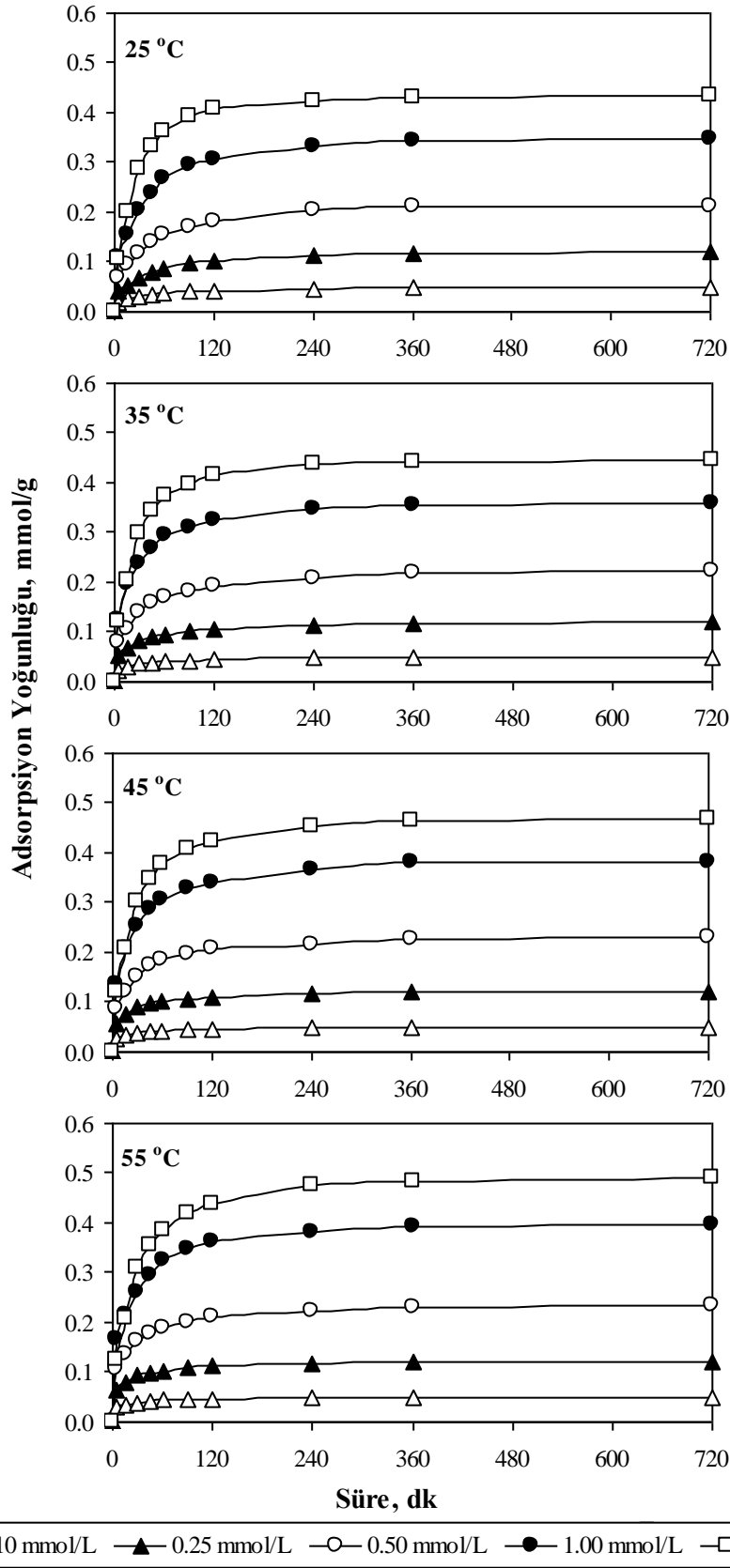
eşitliğinden belirlendi. Burada, h (mmol/g.dk), başlangıç adsorpsiyon hızı; k<sub>2</sub> (g/mmol.dk), yalancı ikinci meritebe hız sabiti ve q<sub>e</sub> (mmol/g), dengedeki adsorpsiyon yoğunluğudur. Eşitlik 5.28’de verilen Elovich kinetik model sabitleri α<sub>E</sub> ve β<sub>E</sub> kullanılarak,

$$t_o = \frac{1}{\alpha_E \cdot \beta_E} \quad (9.2)$$

eşitliğinden dk cinsinden adsorpsiyonun başlaması için geçmesi gereken süre (t<sub>o</sub>) hesaplandı. Burada, α<sub>E</sub> (mmol/g.dk), başlangıç hızı ve β<sub>E</sub> (g/mmol), kimyasal adsorpsiyon için yüzeyin örtünmesi ve aktivasyon enerjisi ile ilgili bir sabittir.

Boyar madde adsorpsiyon kinetiğini ortaya koymak amacıyla 0.1-2.5 mmol/L arası konsantrasyonlardaki BR46 ve BV7 özelteleri, 25-55 °C arası sıcaklıklarda 5-720 dakika arasındaki sürelerde SşPK-EKH ve SşPK-SA ile temas ettirildi ve elde edilen verilerden her bir süre için konsantrasyon değişim hızları (ΔC/Δt) belirlendi. Bu hız değişim değerinin 0.0005 mmol/L.dk’nın altına düştüğu an denge anı olarak kabul edildi ve bu noktaya kadar elde edilen veriler kullanılarak kinetik model doğruları oluşturuldu. Elde edilen bu doğruların kayma ve eğiminden kinetik model sabitleri ve regresyon katsayıları belirlendi.

BR46’nın SşPK-EKH ile adsorpsiyonuna sürenin etkisi şekil 9.11’de verilmiştir. şekilden görüleceği üzere bütün başlangıç konsantrasyonları ve sıcaklıklar için adsorpsiyon dengesi 360 dakika içerisinde kurulmaktadır. Bu sürenin üzerindeki sürelerde

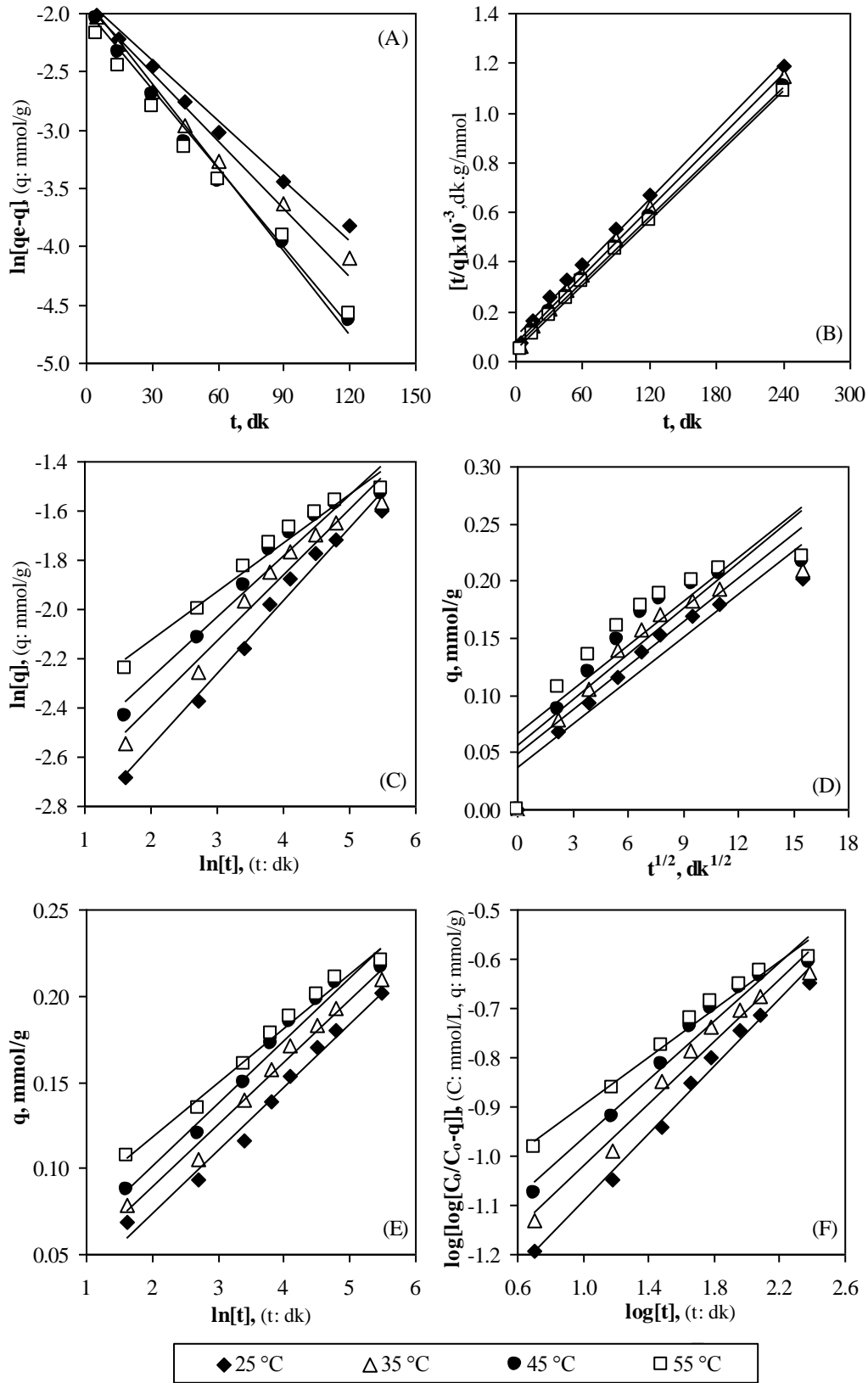


Şekil 9.11. BR46'nın SŞPK-EKH ile giderilmesine sürenin etkisi (BR46 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 ve 2.50 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, karıştırma hızı: 200 dev/dk).

adsorplanan boyar madde miktarında önemli değişiklikler olmamaktadır. 25 °C'de 1.0 mmol/L BR46 çözeltilisinin 360 dk sonundaki adsorpsiyon yoğunluğu 0.343 mmol/g iken 720 dk sonunda bu değer ancak 0.345 mmol/g'a ulaşmıştır. Şekil 9.12'de BR46'nın SŞPK-EKH ile adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları verilmiştir. Bütün sıcaklık değerleri için doğruların eğim ve kaymasından hesaplanan hız sabitleri, diğer eşitlik parametreleri ve regresyon katsayıları Tablo 9.5'te görülmektedir.

Tablodan 9.5'ten SŞPK-EKH ile BR46 giderilmesi için belirlenen katı yüzeyindeki boyar madde konsantrasyon değişimini esas alan yalancı birinci mertebe (Lagergren), yalancı ikinci mertebe, mofidiye Freundlich, por difüzyonu, Elovich ve Bangham kinetik modellerine ait regresyon katsayıları incelendiğinde, en yüksek değerlerin yalancı ikinci mertebe kinetik modelinden elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlara dayanılarak, BR46 boyar maddesinin SŞPK-EKH ile adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelin yalancı ikinci mertebe kinetik model olduğu söylenebilir. Metilen mavisi, malahit yeşili ve kristal viyole boyar maddelerini kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla giderildiği bir çalışmada, 3 boyar madde için de adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu belirtilmektedir (Önal, 2006). Benzer sonuç metilen mavisinin çay atığı üzerine adsorpsiyon çalışmasında da elde edilmiştir (Hameed, 2009-a). Adsorpsiyon kinetiğini en iyi temsil eden model yalancı ikinci mertebe kinetik model olduğu durumlarda, adsorpsiyon proses hızını kontrol eden basamağın adsorbent yüzeyine tutunma basamağı olduğu ifade edilmiştir (Crini vd., 2008; Hameed, 2009-a; Nameni vd., 2008; Bansal vd., 2009).

Yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller difüzyon mekanizmasını tanımlamak için yeterli değildir. Bundan dolayı, Weber ve Moris (1963) tarafından por difüzyon modeli geliştirilmiştir. Eşitlik 5.30'da  $t^{1/2}$ 'ye karşı q grafiğe alındığında bir doğru elde edilmesi adsorpsiyon prosesinin por difüzyonu şeklinde gerçekleştiğinin göstergesidir (Crini vd., 2008). Por difüzyonu başka mekanizmalarla birlikte bulunabilir. Eğer elde edilen doğru orijinden geçiyorsa, proses hızını belirleyen basamak sadece por difüzyon basamağıdır (Ho ve McKay, 1998-b; Uzun, 2006; Chiou ve Chuang, 2006). Uçucu kül ile reaktif bir boyar maddenin adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, ilk kısımda makro gözeneklere, ikinci adımda ise mikro gözeneklere boyar maddenin tutunduğu ve bu nedenle adsorpsiyonun kısa ve uzun vadeli olmak üzere iki kademedede incelenmesi gerektiği ifade edilmektedir. Kinetik verilerin kısa ve uzun vadeli olmak üzere iki



**Şekil 9.12.** BR46'nın SŞPK-EKH ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları: A- Yalancı birinci merteye (Lagergren), B- Yalancı ikinci merteye, C- Modifiye Freundlich, D-Por difüzyonu, E- Elovich, F- Bangham model doğrularıdır (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, BR46 kons.: 0.5 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, karıştırma hızı: 200 dev/dk).

**Tablo 9.5.** SŞPK-EKH ile BR46 giderilmesi için belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik model sabitleri (BR46 kons.: 0.5 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, karıştırma hızı: 200 dev/dk)

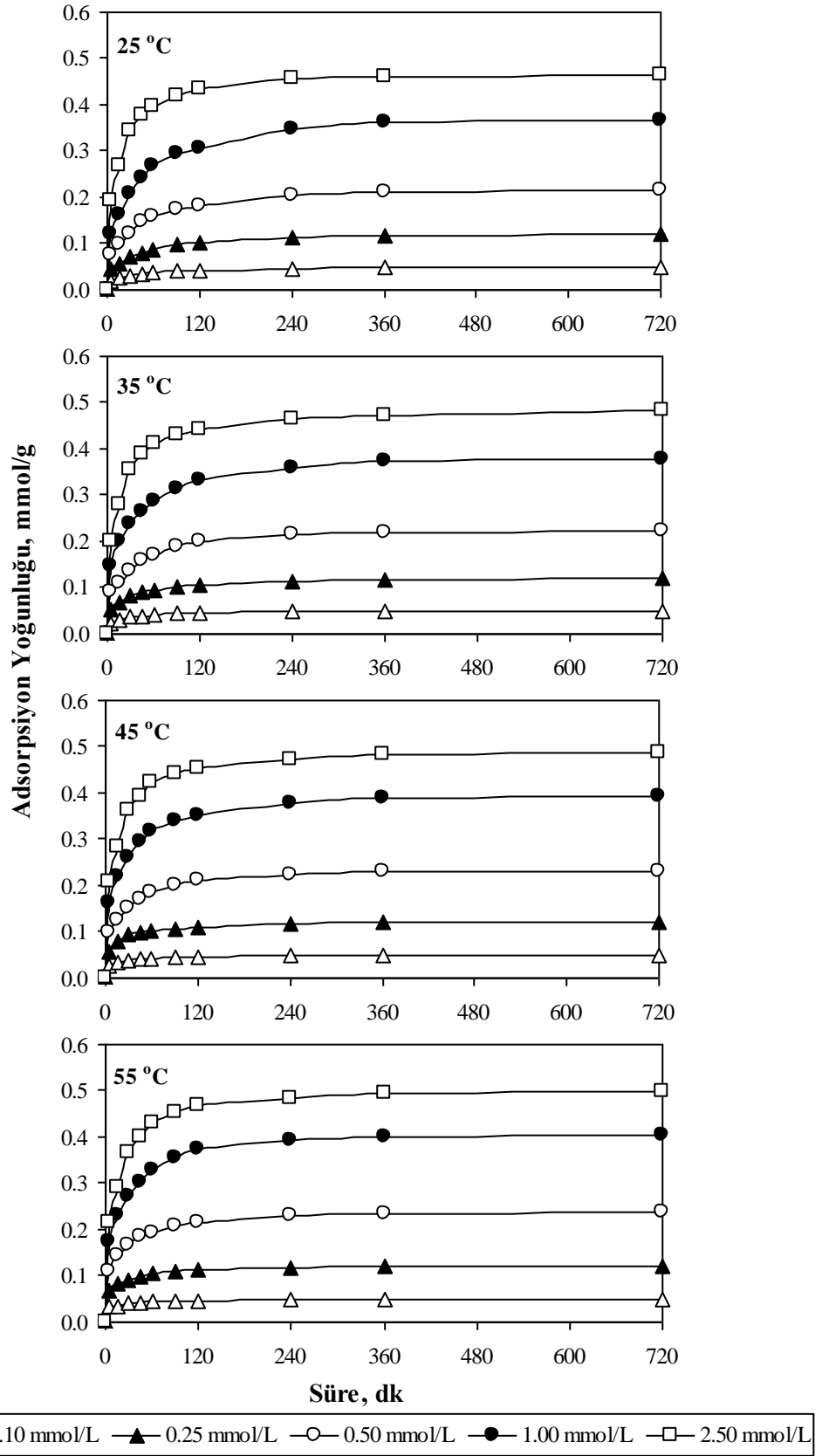
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
<b>q<sub>e</sub>(Deneysel), mmol/g</b>		0.202	0.209	0.217	0.221
<b>Kinetik Model</b>	<b>Sabit</b>	<b>25 °C</b>	<b>35 °C</b>	<b>45 °C</b>	<b>55 °C</b>
<b>Yalancı birinci mertebe (Lagergren)</b>	R <sup>2</sup>	0.967	0.952	0.973	0.952
	k <sub>1</sub> , 1/dk	0.017	0.020	0.024	0.023
	q <sub>e</sub> , mmol/g	0.153	0.146	0.153	0.139
<b>Yalancı ikinci mertebe</b>	R <sup>2</sup>	0.995	0.998	0.999	0.999
	k <sub>2</sub> , g/mmol.dk	0.211	0.279	0.340	0.400
	q <sub>e</sub> , mmol/g	0.217	0.222	0.227	0.227
	h, mmol/g.dk	0.010	0.014	0.018	0.021
<b>Modifiye Freundlich</b>	R <sup>2</sup>	0.985	0.966	0.958	0.973
	k <sub>mF</sub> , L/g.dk	0.086	0.107	0.125	0.161
	m <sub>KL</sub>	3.38	3.73	4.03	5.03
<b>Por difüzyonu</b>	R <sup>2</sup>	0.897	0.843	0.810	0.769
	k <sub>d</sub> , mmol/g.dk <sup>1/2</sup>	0.013	0.013	0.013	0.013
	C	0.037	0.049	0.057	0.068
<b>Elovich</b>	R <sup>2</sup>	0.982	0.986	0.978	0.987
	α <sub>E</sub> , mmol/g.dk	0.038	0.058	0.081	0.180
	β <sub>E</sub> , g/mmol	27.2	27.6	27.5	31.6
	t <sub>0</sub> , sn	59	37	27	11
<b>Bangham</b>	R <sup>2</sup>	0.988	0.973	0.965	0.979
	k <sub>0</sub> , mL/(g/L)	42.40	53.39	63.37	83.71
	α, mmol/g.dk	0.344	0.316	0.298	0.243

kademede irdelendiği söz konusu çalışmada, adsorpsiyonun por difüzyonu modeline uyduğu ve hız sınırlayıcı basamağın da por difüzyonu olduğu belirtilmektedir (Dizge vd., 2008). Tablo 9.5 incelendiğinde, SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 adsorpsiyonu için por difüzyonu modelinden elde edilen regresyon katsayılarının 1'den oldukça farklı olduğu görülmektedir. Şekil 9.12-D incelendiğinde ise, kinetik verilerin kısa ve uzun vadeli olmak üzere iki kademedeki incelenmesi durumunda elde edilecek doğruların regresyon katsayılarının tek bir doğru ile temsil edildiği durumdan elde edilen katsayılara göre daha yüksek olacağı açıktır. Fakat Crini ve arkadaşlarının (2008) katyon değiştirme kabiliyeti artırılmış çitosan ile metilen mavisinin adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında,

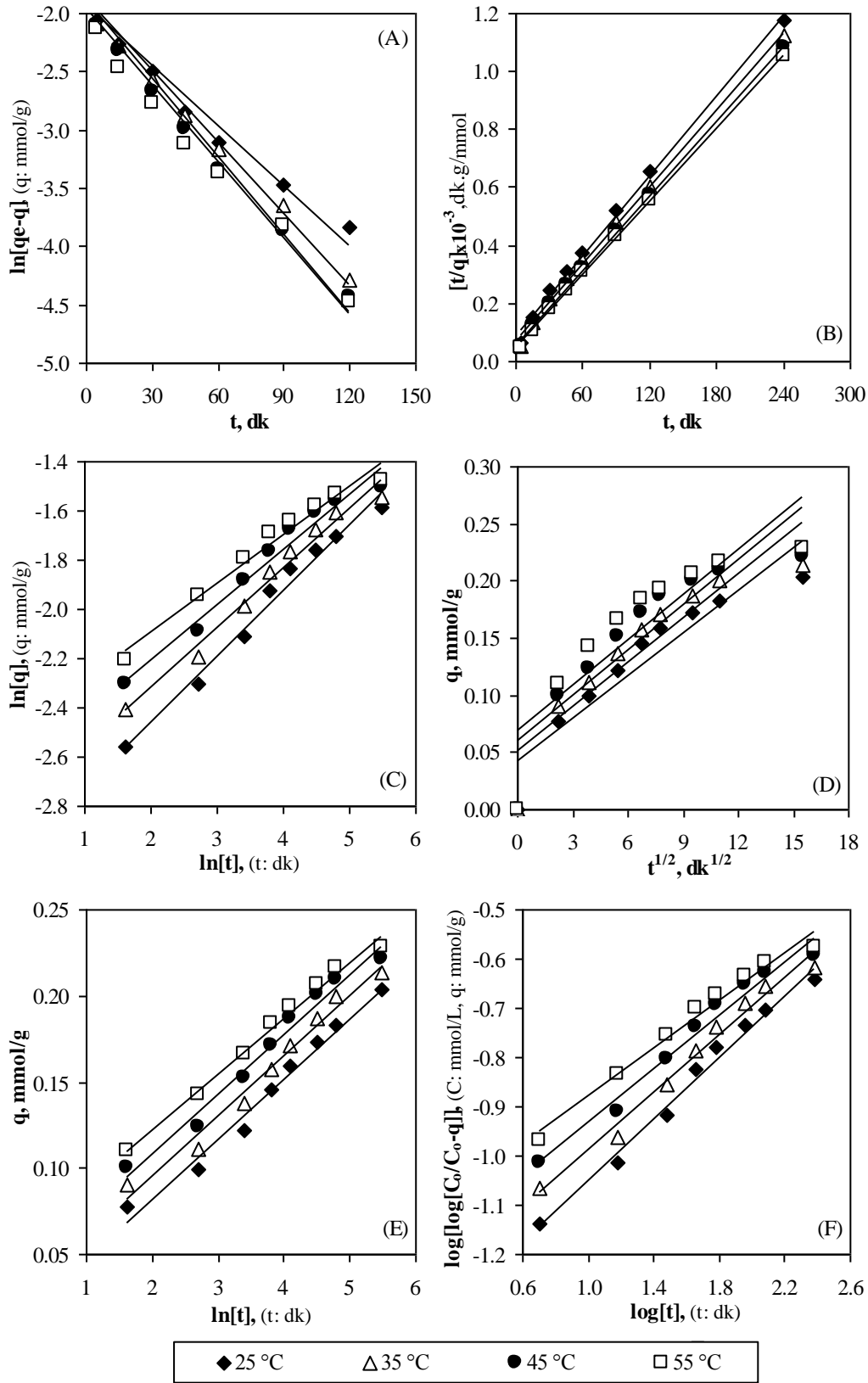
adsorpsiyonun iyon değişimi veya kompleksleşme yolu ile meydana geldiği proseslerde hız sınırlayıcı basamağın por difüzyonu ile temsil edilemeyeceğini ve bu gibi adsorpsiyon işlemlerinde reaksiyon hızını, boyar maddenin adsorbent yüzeyine difüzyonu, yığın içine difüzyonu ve kimyasal reaksiyonlar olmak üzere çoklu proseslerin sınırlandırdığını belirtmektedirler. Crini ve arkadaşlarının ifade ettiği bu durum da göz önüne alındığında, bu çalışma için partikül içi difüzyonun diğer hız sınırlayıcı basamaklardan daha etkin bir rol oynayamayacağı söylenebilir.

Tablo 9.5 incelendiğinde, yalancı ikinci mertebeye kinetik eşitlikten elde edilen denge anındaki adsorpsiyon yoğunlukları ( $q_e$ ) ile deneysel olarak belirlenen dengedeki adsorpsiyon yoğunluklarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca, sıcaklığın artması ise dengede adsorplanan boyar madde miktarı ve kinetik modellerden hesaplanan reaksiyon hız sabitleri artmıştır. BR46 çözeltisinden SŞPK-EKH ile boyar madde adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeye kinetik modelden hesaplanan hız sabitleri 25 ve 55 °C için sırasıyla 0.211 ve 0.400 g/mmol.dk olarak hesaplanmıştır. Bu sıcaklıklarda deneysel yoldan belirlenen denge anındaki adsorpsiyon yoğunlukları 0.202 ve 0.221 mmol/g iken yalancı ikinci mertebeye kinetik modelden bu değerler 0.217 ve 0.227 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Şekil 9.11'den görüleceği üzere, sıcaklık artışının adsorpsiyon yoğunlukları ve hızları üzerine olumlu etkileri olmuştur. Daha önce değinildiği gibi sıcaklığın yükselmesiyle boyar madde moleküllerinin adsorbent dışındaki film tabakaya doğru difüzyon hızı arttığından adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon hızı artmaktadır. Ayrıca, bu çalışmadaki boyar madde giderilme proseslerinde iyi bir karıştırma olduğundan, adsorbent-çözelti arasındaki film tabaka kalınlığının ihmal edilecek kadar ince olması nedeniyle, bu prosesleri için hız sınırlayıcı basamağın film tabakadan difüzyon basamağının olamayacağı söylenebilir.

BR46'nın SŞPK-SA ile adsorpsiyonuna sürenin etkisi adsorpsiyon yoğunluğu cinsinden Şekil 9.13'te görülmektedir. Şekil 9.13 incelendiğinde, SŞPK-SA ile BR46 adsorpsiyon prosesinin bütün konsantrasyon ve sıcaklıklar için 360 dk içinde dengeye ulaştığı görülmektedir. BR46'nın SŞPK-SA ile adsorpsiyonuna sürenin etkisinin incelendiği çalışma verilerinden yola çıkarak adsorpsiyon kinetiği ortaya konulmuştur. Şekil 9.14'de BR46'nın SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki kinetik model doğruları verilmiştir. Tablo 9.6'da ise SŞPK-SA ile BR46 adsorpsiyonu için deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanmasıyla belirlenen kinetik model sabitleri görülmektedir.



Şekil 9.13. BR46'nın SŞPK-SA ile giderilmesine sürenin etkisi (BR46 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 ve 2.50 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, karıştırma hızı: 200 dev/dk).



**Şekil 9.14.** BR46'nın SŞPK-SA ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları: A- Yalancı birinci mertbe (Lagergren), B- Yalancı ikinci mertbe, C- Modifiye Freundlich, D-Por difüzyonu, E- Elovich, F- Bangham eşitliği doğrularıdır (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C. BR46 kons.: 0.5 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, karıştırma hızı: 200 dev/dk).

**Tablo 9.6.** SŞPK-SA ile BR46 giderilmesi için belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik model sabitleri (BR46 kons.: 0.5 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, karıştırma hızı: 200 dev/dk)

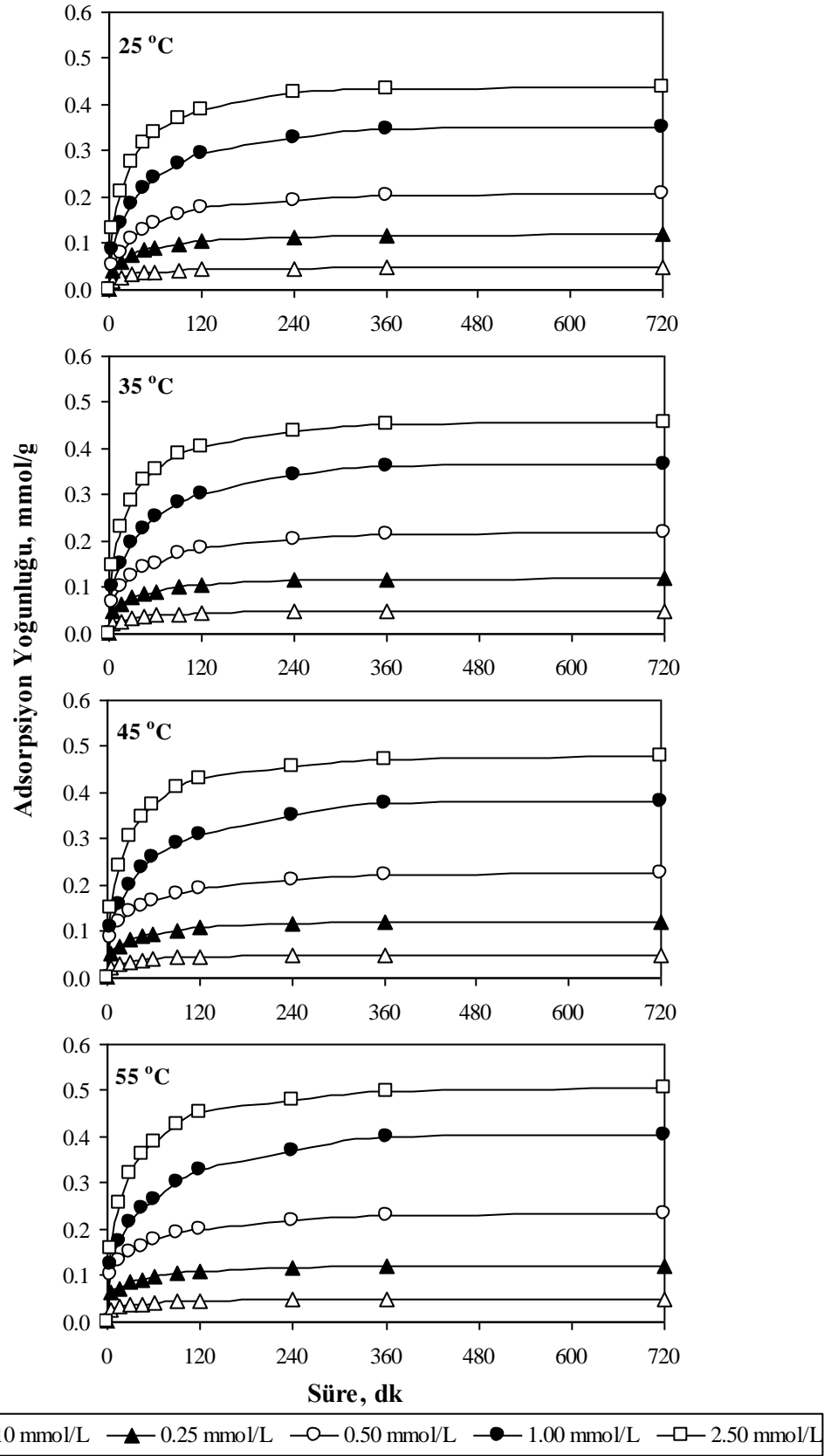
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
<b>q<sub>e</sub>(Deneysel), mmol/g</b>		0.204	0.214	0.222	0.228
<b>Kinetik Model</b>	<b>Sabit</b>	<b>25 °C</b>	<b>35 °C</b>	<b>45 °C</b>	<b>55 °C</b>
<b>Yalancı birinci merteye (Lagergren)</b>	R <sup>2</sup>	0.952	0.971	0.966	0.944
	k <sub>1</sub> , 1/dk	0.017	0.021	0.022	0.022
	q <sub>e</sub> , mmol/g	0.147	0.154	0.151	0.141
<b>Yalancı ikinci merteye</b>	R <sup>2</sup>	0.996	0.997	0.999	0.999
	k <sub>2</sub> , g/mmol.dk	0.238	0.271	0.326	0.379
	q <sub>e</sub> , mmol/g	0.217	0.227	0.233	0.238
	h, mmol/g.dk	0.011	0.014	0.018	0.021
<b>Modifiye Freundlich</b>	R <sup>2</sup>	0.983	0.980	0.972	0.973
	k <sub>mF</sub> , L/g.dk	0.101	0.122	0.142	0.167
	m <sub>KL</sub>	3.74	4.12	4.47	5.08
<b>Por difüzyonu</b>	R <sup>2</sup>	0.875	0.845	0.807	0.766
	k <sub>d</sub> , mmol/g.dk <sup>1/2</sup>	0.013	0.013	0.013	0.013
	C	0.043	0.052	0.061	0.070
<b>Elovich</b>	R <sup>2</sup>	0.980	0.978	0.979	0.990
	α <sub>E</sub> , mmol/g.dk	0.050	0.073	0.108	0.196
	β <sub>E</sub> , g/mmol	28.7	28.7	28.9	31.0
	t <sub>0</sub> , sn	42	29	19	10
<b>Bangham</b>	R <sup>2</sup>	0.986	0.982	0.976	0.980
	k <sub>0</sub> , mL/(g/L)	50.16	61.24	72.42	87.51
	α, mmol/g.dk	0.313	0.290	0.272	0.243

BR46 boyar maddesinin SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model regresyon katsayıları incelendiğinde, yalancı ikinci merteye kinetik modelden hesaplanan katsayıların 1'e daha yakın olduğu görülmektedir. Yalancı ikinci merteye kinetik modelden hesaplanan denge anındaki adsorpsiyon yoğunlukları, konsantrasyonun artması ile artmaktadır. Yalancı ikinci merteye kinetik model hız sabiti 25 °C'de 0.238 g/mmol.dk iken 55 °C'de bu değer 0.379 g/mmol.dk olarak hesaplanmıştır. Modifiye Freundlich kinetik modeli hız sabiti (k<sub>mF</sub>), 25 ve 55 °C'de sırasıyla 0.101 ve 0.167 L/g.dk olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere dayanarak sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hızının önemli derecede arttığı ve sıcaklığın adsorpsiyon hızı üzerine olumlu etkileri olduğu söylenebilir.

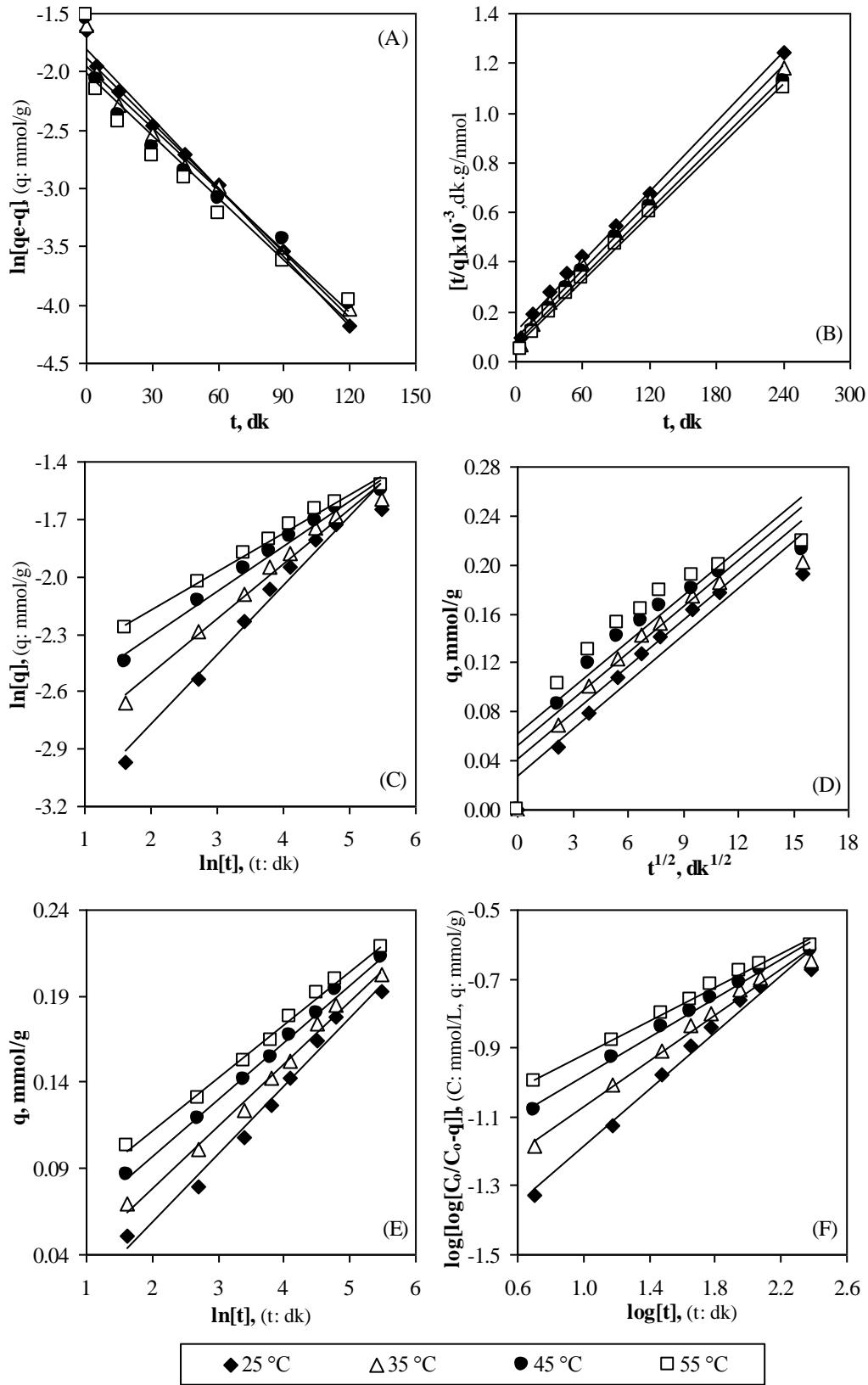
BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonundan elde edilen kinetik veriler birlikte değerlendirildiğinde, her iki adsorbentın BR46 adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu söylenebilir. Adsorpsiyon yoğunluklarına bakıldığında, 25 °C'de SŞPK-EKH ve SŞPK-SA için deneysel olarak belirlenen dengedeki adsorpsiyon yoğunluklarının sırasıyla 0.202 ve 0.204 mmol/g ve 55 °C'de ise 0.221 ve 0.228 mmol/g olduğu görülmektedir. Her iki adsorbent için belirlenen dengedeki adsorpsiyon yoğunlukları birbirine oldukça yakındır. Bu şartlar altında yalancı ikinci mertebe kinetik model hız sabiti ( $k_2$ ), SŞPK-EKH için 0.211 mmol/g.dk ve SŞPK-SA için ise 0.238 mmol/g.dk olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, SŞPK-EKH ile kıyaslandığında SŞPK-SA ile BR46 adsorpsiyonunun daha hızlı meydana geldiği söylenilebilir.

BV7'nin SŞPK-EKH ile adsorpsiyonuna sürenin etkisi Şekil 9.15'te görülmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorplanan BV7 miktarı artmıştır. Şekil 9.16'da BV7'nin SŞPK-EKH ile adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları ve Tablo 9.7'de ise SŞPK-EKH ile BV7 adsorpsiyonu için tespit edilen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik model sabitleri verilmiştir. Tablo 9.7'den görüleceği üzere BR46 adsorpsiyonunda olduğu gibi, hem deneysel hem de teorik olarak belirlenen denge anında adsorplanan boyar madde miktarı sıcaklığın artmasıyla birlikte önemli derecede artmıştır. Kinetik model regresyon katsayıları incelendiğinde ise, en yüksek katsayıların yalancı ikinci mertebe kinetik modele ait olduğu görülmektedir. Buna göre, SŞPK-EKH ile BV7 adsorpsiyon prosesinin hız kontrol basamağının adsorbent yüzeyine tutunma basamağı olduğu söylenebilir. Yalancı ikinci mertebe kinetik model hız sabit ( $k_2$ ), sıcaklığın artmasıyla önemli derecede artmıştır. Hız sabiti, 25 °C'de 0.184 g/mmol.dk ve 55 °C'de 0.324 g/mmol.dk olarak hesaplanmıştır. Yine Tablo 9.7 incelendiğinde, farklı sıcaklıklardaki kinetik model doğrularından hesaplanan regresyon katsayıları göz önüne alındığında, adsorpsiyon prosesinin kinetik modellere uygunluğunun büyükten küçüğe doğru yalancı ikinci mertebe> yalancı birinci mertebe> Elovich> Bangham> modifiye Freundlich> Lagergren> por difüzyon modeli şeklinde sıralandığı ve sıcaklığın artmasıyla beraber Elovich, Bangham ve modifiye Freundlich kinetik modellerine ait regresyon katsayılarının 1'e yaklaştığı görülmektedir.

BV7'nin SŞPK-SA ile adsorpsiyon kinetiği bir seri deneyle incelenmiştir. Şekil 9.17'de BV7'nin SŞPK-SA ile adsorpsiyonuna sürenin etkisi verilmiştir. BR46'da olduğu gibi BV7'de de bütün konsantrasyon ve sıcaklık değerleri için adsorpsiyonun başlamasından



Şekil 9.15. BV7'nin SŞPK-EKH ile giderilmesine sürenin etkisi (BV7 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 ve 2.50 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.2, karıştırma hızı: 200 dev/dk).

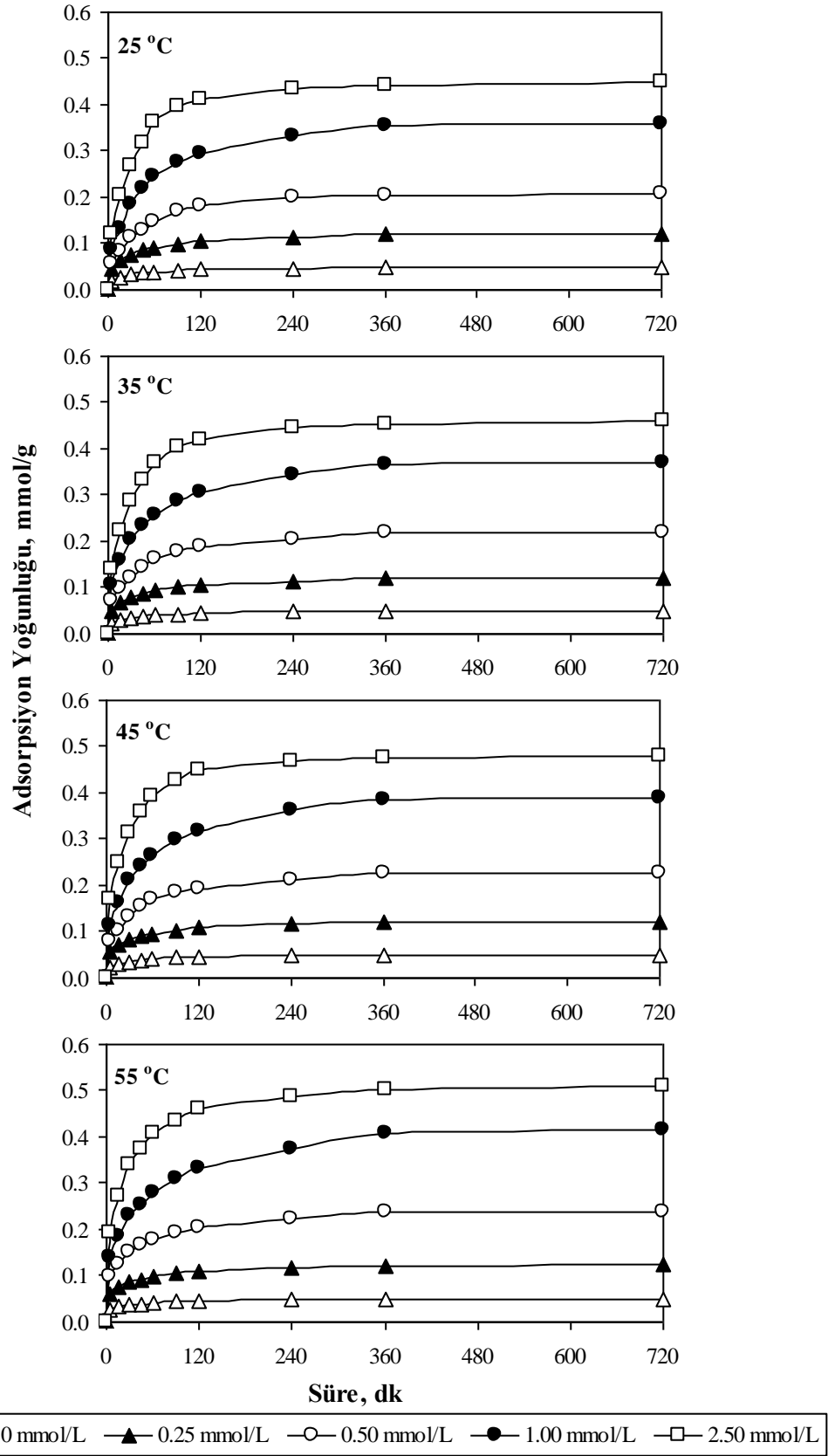


**Şekil 9.16.** BV7'nin SŞPK-EKH ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları: A--Yalancı birinci mertebe (Lagergren), B- Yalancı ikinci mertebe, C- Modifiye Freundlich, D-Por difüzyonu, E- Elovich, F- Bangham eşitliği doğrularıdır (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C. BV7 kons.: 0.5 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, karıştırma hızı: 200 dev/dk).

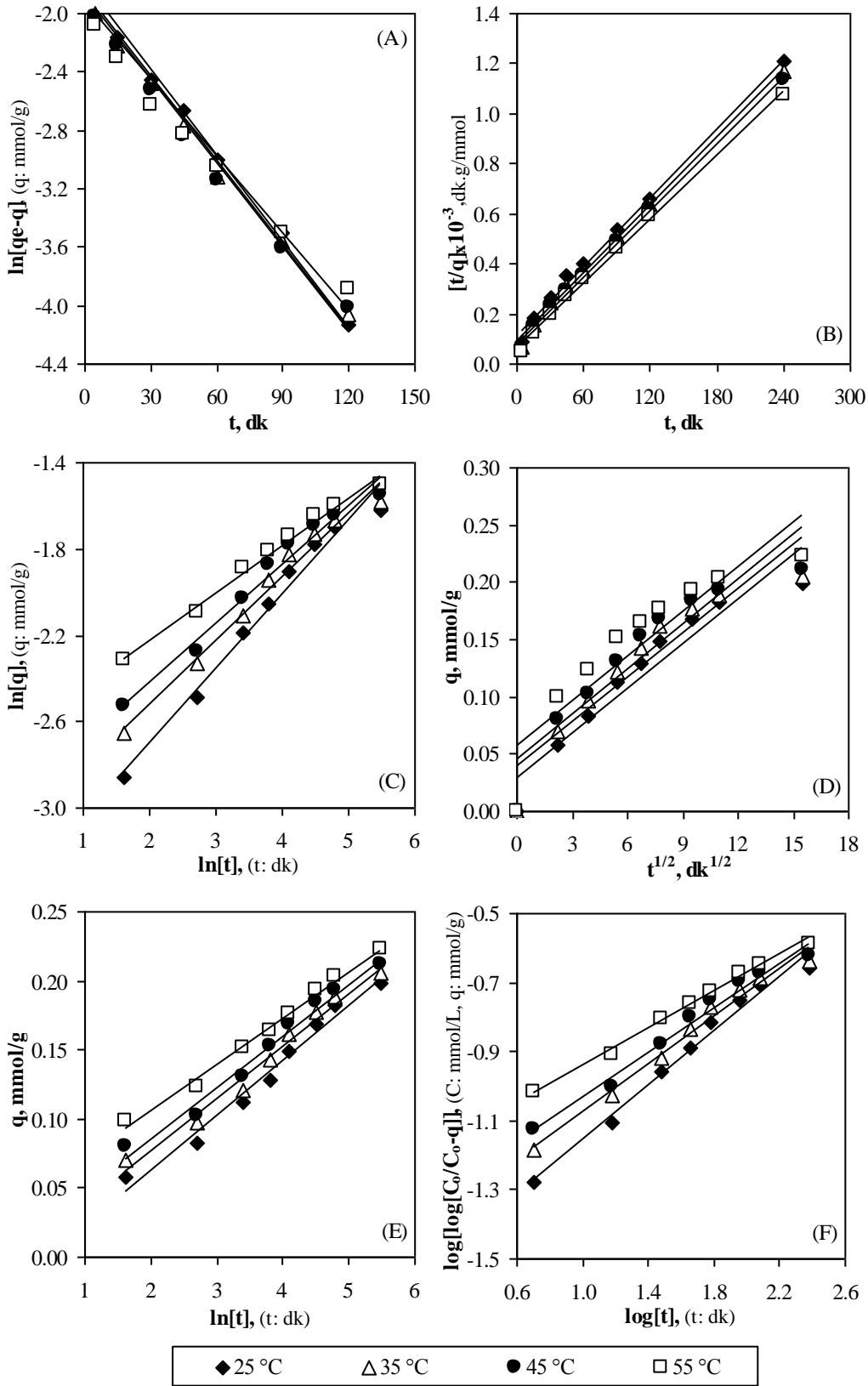
**Tablo 9.7.** SŞPK-EKH ile BV7 giderilmesi için belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik model sabitleri (BV7 kons.: 0.5 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, karıştırma hızı: 200 dev/dk)

		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
<b>q<sub>e</sub>(Deneysel), mmol/g</b>		0.193	0.203	0.212	0.218
<b>Kinetik Model</b>	<b>Sabit</b>	<b>25 °C</b>	<b>35 °C</b>	<b>45 °C</b>	<b>55 °C</b>
<b>Yalancı birinci mertebe Lagergren</b>	R <sup>2</sup>	0.992	0.972	0.941	0.917
	k <sub>1</sub> , 1/dk	0.020	0.019	0.018	0.018
	q <sub>e</sub> , mmol/g	0.165	0.153	0.143	0.135
<b>Yalancı ikinci mertebe</b>	R <sup>2</sup>	0.996	0.996	0.996	0.997
	k <sub>2</sub> , g/mmol.dk	0.184	0.233	0.279	0.324
	q <sub>e</sub> , mmol/g	0.213	0.217	0.222	0.227
	h, mmol/g.dk	0.008	0.011	0.014	0.017
<b>Modifiye Freundlich</b>	R <sup>2</sup>	0.976	0.984	0.987	0.991
	k <sub>mF</sub> , L/g.dk	0.061	0.093	0.124	0.153
	m <sub>KL</sub>	2.76	3.50	4.25	5.01
<b>Por difüzyonu</b>	R <sup>2</sup>	0.915	0.882	0.839	0.796
	k <sub>d</sub> , mmol/g.dk <sup>1/2</sup>	0.013	0.013	0.013	0.125
	C	0.028	0.041	0.053	0.063
<b>Elovich</b>	R <sup>2</sup>	0.982	0.991	0.997	0.995
	α <sub>E</sub> , mmol/g.dk	0.066	0.043	0.083	0.158
	β <sub>E</sub> , g/mmol	25.3	27.7	30.0	32.5
	t <sub>0</sub> , sn	36	50	24	12
<b>Bangham</b>	R <sup>2</sup>	0.982	0.989	0.993	0.994
	k <sub>0</sub> , mL/(g/L)	29.44	45.79	62.93	79.33
	α, mmol/g.dk	0.412	0.333	0.280	0.242

sonraki 360 dakika içinde sistemin dengeye ulaştığı söylenebilir. Şekil 9.18’de ise BV7’nin SŞPK-SA ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları ve Tablo 9.8’de ise SŞPK-SA ile BV7 adsorpsiyonu için tespit edilen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik model sabitleri görülmektedir. Kinetik model regresyon katsayıları incelendiğinde, yalancı ikinci mertebeden kinetik modelden elde edilen katsayıların diğer modellere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre, BV7’nin SŞPK-SA ile giderilme prosesini en iyi tanımlayan kinetik model yalancı ikinci mertebe kinetik modeldir.



Şekil 9.17. BV7'nin SSPK-SA ile giderilmesine sürenin etkisi (BV7 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 ve 2.50 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.2, karıştırma hızı: 200 dev/dk).



**Şekil 9.18.** BV7'nin SŞPK-SA ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları: A-Yalancı birinci merteye (Lagergren), B- Yalancı ikinci merteye, C- Modifiye Freundlich, D-Por difüzyonu, E- Elovich, F- Bangham eşitliği doğrularıdır (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C. BV7 kons.: 0.5 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, karıştırma hızı: 200 dev/dk).

**Tablo 9.8.** SŞPK-SA ile BV7 giderilmesi için belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik model sabitleri (BV7 kons.: 0.5 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, karıştırma hızı: 200 dev/dk)

		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
<b>q<sub>e</sub>(Deneysel), mmol/g</b>		0.198	0.205	0.212	0.223
<b>Kinetik Model</b>					
	<b>Sabit</b>	<b>25 °C</b>	<b>35 °C</b>	<b>45 °C</b>	<b>55 °C</b>
<b>Yalancı 1. mertebe Lagergren</b>	R <sup>2</sup>	0.990	0.977	0.966	0.935
	k <sub>1</sub> , 1/dk	0.020	0.019	0.019	0.018
	q <sub>e</sub> , mmol/g	0.166	0.158	0.155	0.147
<b>Yalancı 2. mertebe</b>	R <sup>2</sup>	0.996	0.997	0.997	0.996
	k <sub>2</sub> , g/mmol.dk	0.187	0.222	0.252	0.279
	q <sub>e</sub> , mmol/g	0.217	0.222	0.222	0.233
	h, mmol/g.dk	0.009	0.011	0.012	0.015
<b>Modifiye Freundlich</b>	R <sup>2</sup>	0.979	0.979	0.977	0.991
	k <sub>mF</sub> , L/g.dk	0.068	0.090	0.104	0.140
	m <sub>KL</sub>	2.92	3.38	3.68	4.55
<b>Por difüzyonu</b>	R <sup>2</sup>	0.912	0.884	0.866	0.828
	k <sub>d</sub> , mmol/g.dk <sup>1/2</sup>	0.013	0.013	0.013	0.013
	C	0.030	0.040	0.046	0.058
<b>Elovich</b>	R <sup>2</sup>	0.978	0.981	0.980	0.991
	α <sub>E</sub> , mmol/g.dk	0.058	0.040	0.052	0.107
	β <sub>E</sub> , g/mmol	25.3	26.5	27.0	29.7
	t <sub>0</sub> , sn	41	57	43	19
<b>Bangham</b>	R <sup>2</sup>	0.983	0.983	0.981	0.994
	k <sub>0</sub> , mL/(g/L)	33.00	44.05	51.61	71.67
	α, mmol/g.dk	0.393	0.345	0.322	0.267

BR46 ve BV7 boyar maddelerinin ŞPK modifiye ürünleri ile adsorpsiyonu için hesaplanan bütün modifiye Freundlich modeli hız ile ilgili sabitler (k<sub>mF</sub>), sıcaklığın etkisini belirgin bir şekilde yansıtmaktadır. Bir çalışmada, modifiye Freundlich modelinden elde edilen hız sabitinin sıcaklıkla artmasının adsorpsiyon prosesinin difüzyon kontrollü olarak geliştiğinin bir göstergesi olduğu belirtilmektedir (Hameed, 2009-a). Chien ve Clayton (1980), Elovich kinetik model sabitleri α<sub>E</sub> ve β<sub>E</sub> dikkate alarak reaksiyon hızı hakkında fikir edinilebileceğini belirtmişler ve adsorpsiyon hızının α<sub>E</sub> değerlerinin artması veya β<sub>E</sub> değerlerinin azalmasıyla arttığını ifade etmişlerdir. Tablo 9.8 incelendiğinde de, düzensiz olmakla beraber α<sub>E</sub> değerlerin sıcaklıkla önemli miktarda ve β<sub>E</sub> değerlerinin ise bir miktar

arttığı görülmektedir. Sıcaklığın 25 °C'den 55 °C'ye çıkarılmasıyla  $\alpha_E$  değeri yaklaşık 2 kat artarken  $\beta_E$  değeri de 25.3 g/mmol'den 29.7 g/mmol'e yükselmiştir. Buna göre, sıcaklığın adsorpsiyon hızını olumlu şekilde etkilediği söylenebilir. Ancak, sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi uzamaktadır.

BV7 boyar maddesinin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu karşılaştırıldığında, deneysel yoldan elde edilen dengedeki adsorpsiyon yoğunluklarının yaklaşık aynı olduğu görülmektedir. Her iki adsorbent ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebe kinetik modelle tanımlanabileceği belirlenmiştir. Yalancı ikinci mertebe kinetik modelden hesaplanan adsorpsiyon yoğunlukları deneysel olarak belirlenen değerlerle paralellik arz etmektedir. Bu modelden elde edilen hız sabitiyle ilgili değerler göz önüne alındığında SŞPK-SA ile BV7 adsorpsiyonunun daha hızlı gerçekleştiği söylenebilir.

BR46 ve BV7 bazik boyar maddelerinin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı ikinci mertebeden kinetik model ile izah edilebileceği belirlenmiştir. Adsorpsiyon proseslerinin izahı için yalancı ikinci mertebe kinetik modelin kullanıldığı proseslerde, hız sınırlayıcı basamağın adsorbent yüzeyine tutunma basamağı olması (Crini vd., 2008; Hameed, 2009-a; Nameni vd., 2008; Bansal vd., 2009) nedeniyle BR46 ve BV7'nin ŞPK modifiye ürünleri ile adsorpsiyonlarını adsorbent yüzeyindeki olayların sınırlandırdığı ifade edilebilir. Her iki adsorbent için BR46 adsorpsiyon yoğunluğu ve hızının BV7'ye göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yalancı ikinci mertebe kinetiğe uyumluluğu nedeniyle adsorpsiyon hızını etkileyen en önemli basamağın yüzeyde gerçekleşen kimyasal reaksiyonların olduğu söylenebilir.

BR46 ve BV7 boyar maddeleri katyonik birer boyar maddedir ve bu boyar maddeler sulu ortamda iyonize olarak anyon ve katyonuna ayrılır. Epiklorohidrin ve sitrik asit ile modifiye edilerek katyon değiştirme kapasiteleri artırılmış birer şeker pancarı küşpesi modifiye ürünü olan SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile bu bazik boyar maddelerin adsorpsiyon yoğunlukları mmol cinsinden birbirine yakın değerlere sahiptir. BR46 ve BV7 çözeltilerinden SŞPK-EKH ile adsorpsiyonu sonucunda deneysel olarak belirlenen dengedeki adsorpsiyon yoğunlukları BR46 için 0.202 mmol/g ve BV7 için 0.193 mmol/g gibi birbirine oldukça yakın değerlerdir. Yine, SŞPK-SA ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminden hesaplanan adsorpsiyon yoğunlukları BR46 için 0.204 mmol/g ve BV7 için ise 0.198 mmol/g'dır.

Hız sabitlerinden faydalanarak boyar madde adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjileri hesaplanabilir. Arrhenius eşitliği aşağıdaki gibidir;

$$k_{ads} = Z_A(e^{-E_a/RT}) \quad (9.3)$$

İfadenin her iki tarafının logaritması alınırsa,

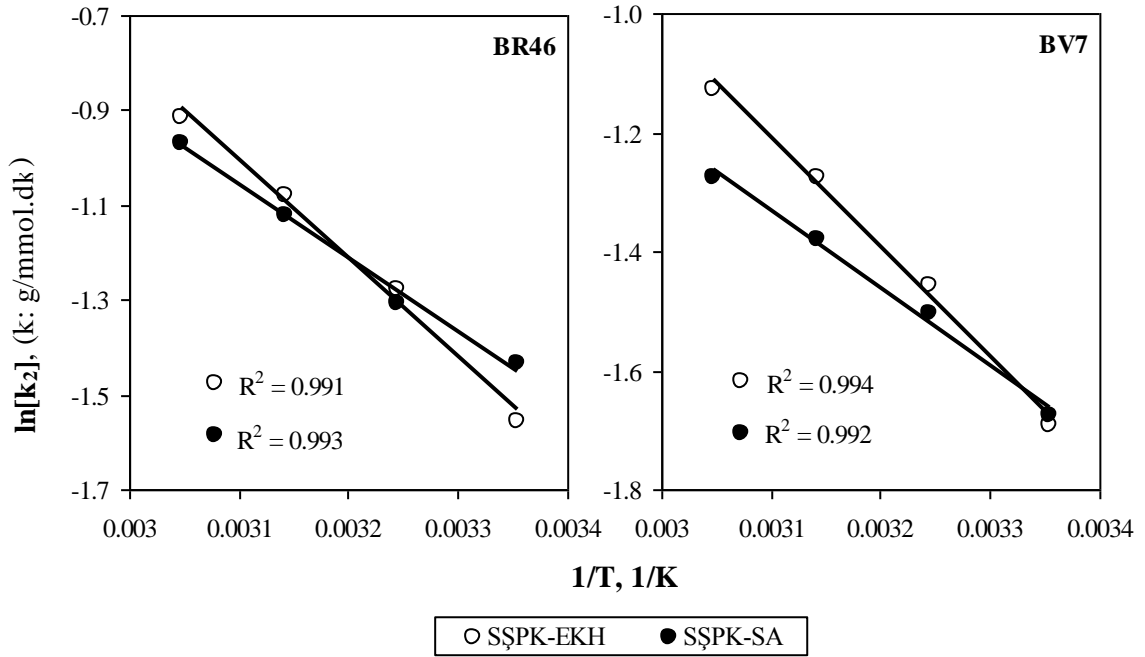
$$\ln[k_{ads}] = \ln[Z_A] - \frac{E_a}{RT} \quad (9.4)$$

eşitliği elde edilir. Burada,  $k_{ads}$ , adsorpsiyon hız sabiti;  $Z_A$ , frekans faktörü;  $T$  (K), mutlak sıcaklık;  $E_a$ (kJ/mol), aktivasyon enerjisi ve  $R$  (8.314 J/mol.K), ideal gaz sabitidir. Eşitlik 9.4'de görüldüğü üzere,  $1/T$ 'ye karşı  $\ln(k_{ads})$  değerlerinin grafiğe alınmasıyla oluşturulan doğrunun eğimi  $-E_a/R$ 'ye eşit olacaktır. Dolayısı ile eğimden aktivasyon enerjisinin hesaplanması mümkündür.

Aktivasyon enerjisi, adsorpsiyon mekanizmasının türünün belirlenmesinde kullanılan önemli araçlardan biridir. Nollet ve arkadaşları (2003), aktivasyon enerjisinin 5-40 kJ/mol arasında olduğu adsorpsiyon proseslerinde fiziksel adsorpsiyonun, 40-800 kJ/mol arasında olduğu proseslerde ise kimyasal adsorpsiyonun etkin olduğunu ifade etmektedirler. Lazaridis ve Asouhidou (2003), difüzyon kontrollü adsorpsiyon proseslerinde aktivasyon enerjisinin 25-30 kJ/mol'den daha küçük olduğunu belirtmektedirler. Al-Ghouti ve arkadaşları (2005) ise 42 kJ/mol'den daha küçük aktivasyon enerjisine sahip adsorpsiyon proseslerinde hız kontrol basamağının difüzyon kontrollü olduğunu, 42 kJ/mol'den daha büyük aktivasyon enerjisine sahip proseslerde ise por difüzyonunun sıcaklığa bağımlılığı nispeten azaldığından proses hızını sınırlayan basamağın kimyasal reaksiyonlar olduğunu bildirmektedirler.

Şekil 9.19'da şeker pancarı küspesi modifiye ürünleri ile boyar madde adsorpsiyonu için Arrhenius grafikleri ve Tablo 9.9'da ise bu grafiklerden hesaplanan aktivasyon enerjileri verilmiştir. Buna göre, ŞPK modifiye ürünleri ile BR46'nin adsorpsiyonu için 12.84-17.27 kJ/mol ve BV7'nin adsorpsiyonu için ise 10.82-15.31 kJ/mol arasındaki miktarlarda enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu değerlere dayanılarak, SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile sulu ortamdan BR46 adsorpsiyonunun BV7'ye göre daha kolay gerçekleştiği söylenilebilir. Yine bu değerler göz önünde bulundurularak bu adsorpsiyon proseslerinde kimyasal adsorpsiyondan ziyade fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğu söylenilebilir.

Yapılan bir çalışmada, buğday kepeği ile metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjisinin 13.41 kJ/mol olduğu ve adsorpsiyon prosesinde sadece kimyasal



**Şekil 9.19.** SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 adsorpsiyonu için Arrhenius grafikleri

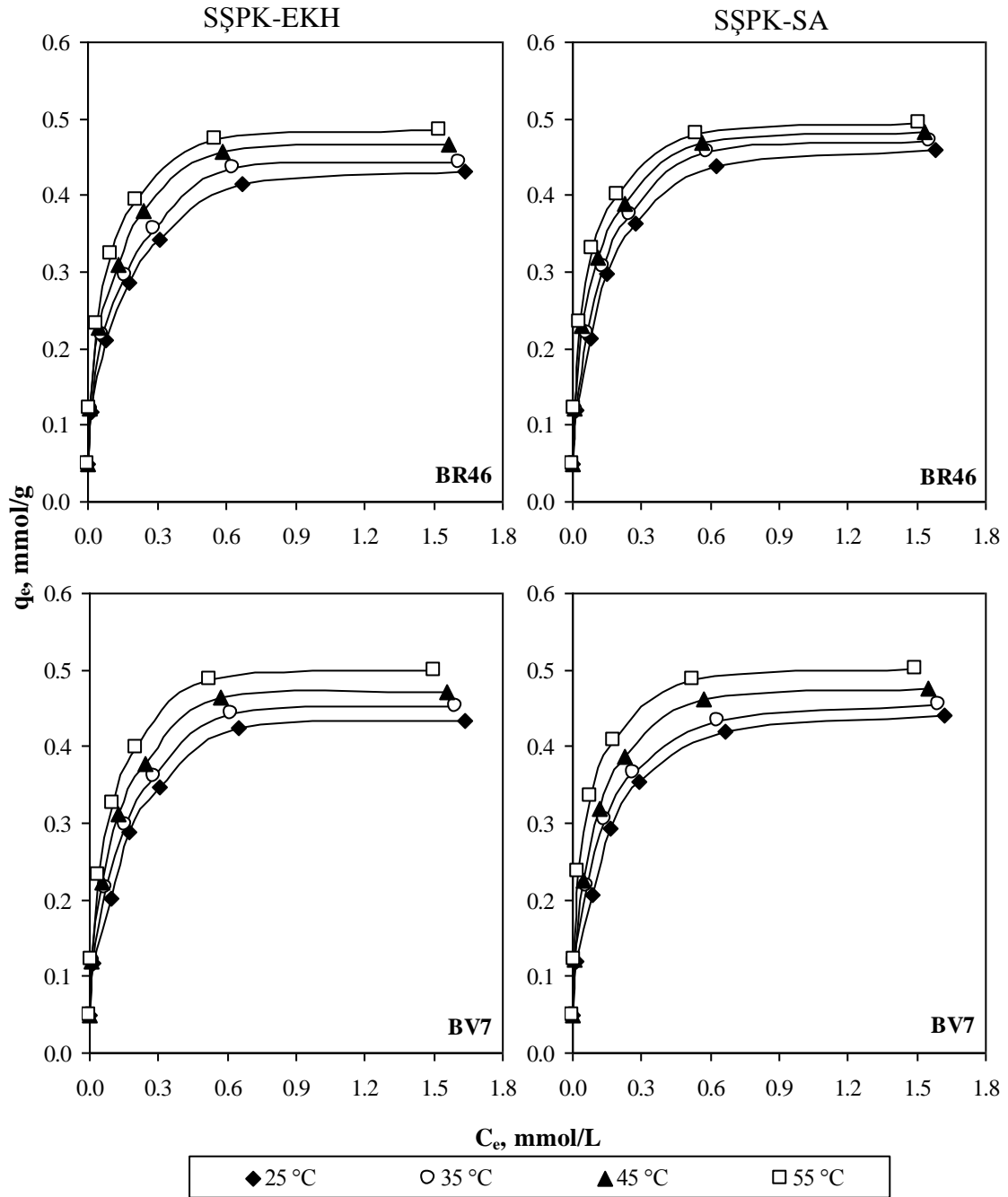
değil aynı zamanda fiziksel adsorpsiyonun da meydana geldiği ifade edilmektedir. (Hamdaoui ve Chica, 2007). Aktivasyon enerjisinin, metilen mavisinin durian (bir tür meyve) kabuğunun potasyum hidroksit ile modifikasyonundan elde edilen ürün ile adsorpsiyonu için 8.97 kJ/mol (Chandra vd., 2007), malahit yeşilinin deniz kabuğu ile adsorpsiyonu için 15.71 kJ/mol (Chowdhury ve Saha, 2010), metilen mavisinin buğday kepeği ile adsorpsiyonu için 16.62 kJ/mol (Bulut ve Aydın, 2006), Basic Red 46'nın bor endüstrisi atığı ile adsorpsiyonu için 18.15 kJ/mol (Olgun ve Atar, 2009) olarak hesaplandığı ve bu boyar madde adsorpsiyonlarının daha çok fiziksel karakterde olduğu ifade edilmektedir. Diğer taraftan aktivasyon enerjisi, kristal viyolenin bentonit ile adsorpsiyonu için 56.45 kJ/mol (Eren, 2009), malahit yeşilinin çitosan ile adsorpsiyonu için 85.6 kJ/mol (Bekçi vd., 2008) olarak elde edildiği ve bu boyar madde adsorpsiyon proseslerinde ise daha çok kimyasal mekanizmaların etkin olduğu belirtilmektedir.

**Tablo 9.9.** SŞPK -EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 adsorpsiyonu için Arrhenius grafiklerinden hesaplanan aktivasyon enerjileri

Adsorbent	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol	
	BR46	BV7
SŞPK-EKH	17.27	15.31
SŞPK-SA	12.84	10.82

### 9.7. İzoterm Çalışması

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı ve analizi için kullanılan temel araçlardır. İzotermeler, sabit sıcaklıktaki bir adsorpsiyon prosesinin dengeye ulaştığı anda adsorbentün birim kütle başına adsorplayabileceği madde miktarı ve akışkan fazdaki madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi verir. Şekil 9.20’de BR46 ve BV7 boyar



Şekil 9.20. SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile B46 ve BV7 adsorpsiyonu için denge konsantrasyonu ile denge adsorpsiyon yoğunluğu arasındaki ilişki (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, doz: 2 g/L, pH: 7.1, süre 6 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).

maddeleri için dengedeki boyar madde konsantrasyonu ile dengedeki boyar madde adsorpsiyon yoğunluğunun değişimi görülmektedir. Bu izoterm, her ne kadar  $C_e$ 'nin küçük bir değişimine karşı  $q_e$  değerleri büyük miktarda değişmiyor olsa da, düşük konsantrasyonda çözülmüş madde tamamen adsorbe olduğundan H tipi eğriyi göstermektedir. H-tipi izoterm, çözülmüş maddenin seyreltik konsantrasyonda yüksek affinite ile tamamen adsorbe olduğu, en azından ölçülemeyecek kadar küçük miktarlara indiği durumu gösterir. Bu tip izotermde adsorbe edilen türler genellikle nispeten küçük miseller, polimer maddeler ve boyar maddeler gibi büyük moleküllerdir (Giles vd., 1960, Mahramanlıoğlu vd., 2006'dan). H-tipi eğri L-tipi eğrinin özel bir durumudur. L-tipi izoterm Langmuir izotermi olarak adlandırılır. Bu tipte başlangıç eğimi, çözeltideki madde konsantrasyonu ile artmaz ve izoterm derişim eksenine konkavdır. Şekil 9.20'de verilen izoterm eğrileri H-tipi ve L-tipi izoterm tanımına uymaktadır. Adsorpsiyon izotermi L-tipi olduğunda, adsorpsiyonun kimyasal etkileşimlerin var ve etkin olduğu belirtilmektedir (Inbagaj vd., 2006).

Şekil 9.20'de verilen denge bilgileri çeşitli adsorpsiyon izotermine uygulanarak BR46 ve BV7 boyar maddelerin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için en uygun izoterm belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, izoterm sabitlerinden adsorbent yüzey özellikleri ve boyar maddeye olan ilgisi hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla adsorpsiyon denge verileri, lineerleştirilmiş formları Eşitlik 5.10, 5.12, 5.14, 5.16, 5.18 ve 5.20'de verilen sırasıyla Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Frumkin, Temkin ve Elovich izotermine uygulandı. Langmuir eşitliğinde  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$ , Freundlich eşitliğinde  $\ln[C_e]$ 'ye karşı  $\ln[q_e]$ , Dubinin-Radushkevich izotermine  $\varepsilon^2$ 'ye karşılık  $\ln[q_e]$ , Frumkin izotermine  $\ln[C_e/q_e]$ 'ye karşılık  $q_e$ , Temkin izotermine  $\ln[C_e]$ 'ye karşılık  $q_e$ , ve Elovich izotermine de ise  $q_e$ 'ye karşılık  $\ln[q_e/C_e]$  değerlerinin grafiğe alınmasıyla elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından ilgili izoterm sabitleri hesaplandı.

Eşitlik 5.18'de verilen Temkin izotermi sabiti  $K_T$ , adsorpsiyon ısıyla ilgili sabitleridir. Bir başka Temkin izotermi sabiti olan  $b_T$  (J/mol) ise, maksimum adsorpsiyon enerjisidir ve

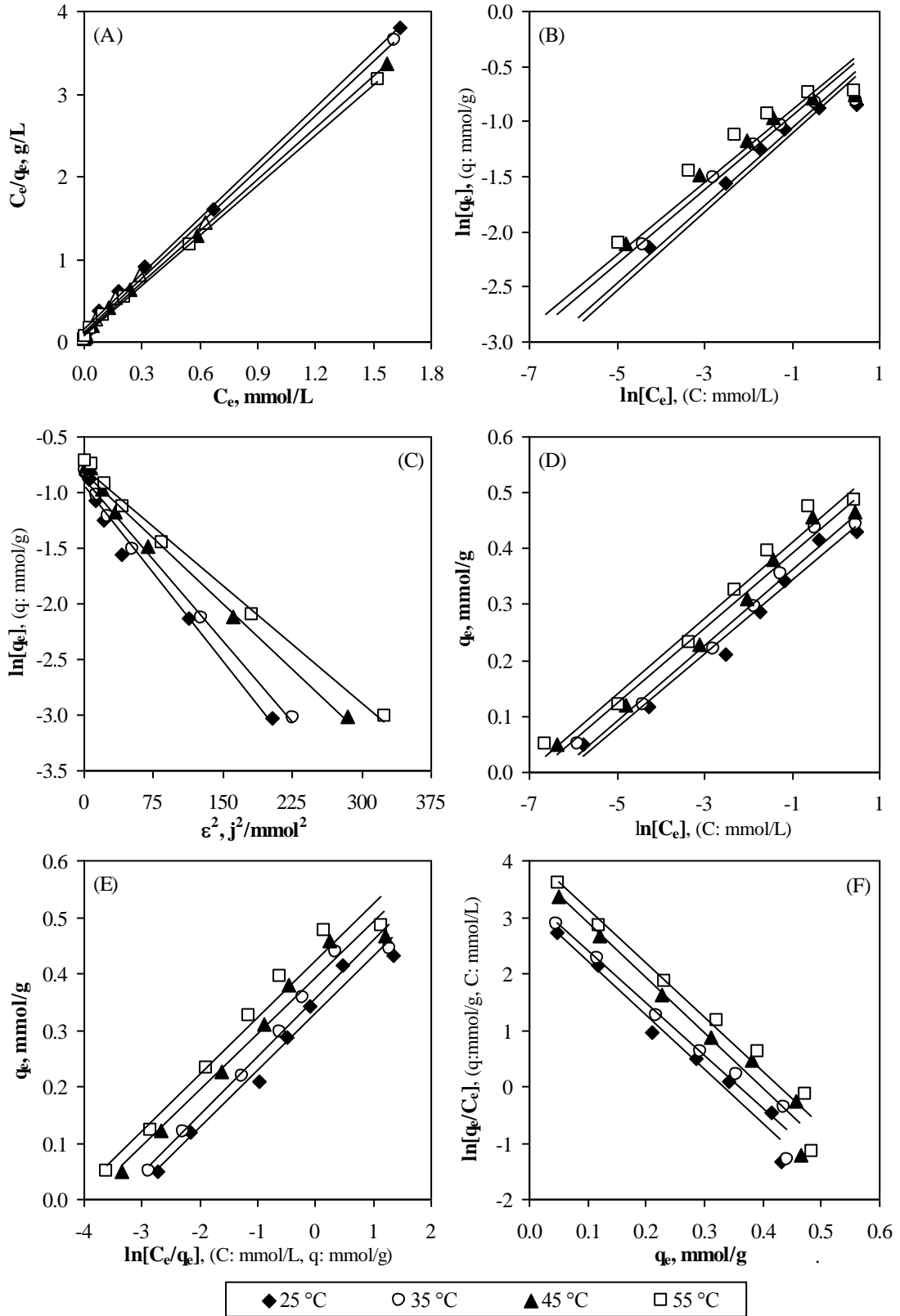
$$b_T = \frac{R.T}{K_T} \quad (9.5)$$

şeklinde tanımlanır. Burada T (K), mutlak sıcaklık ve R (8.314 J/mol.K), ideal gaz sabitidir.

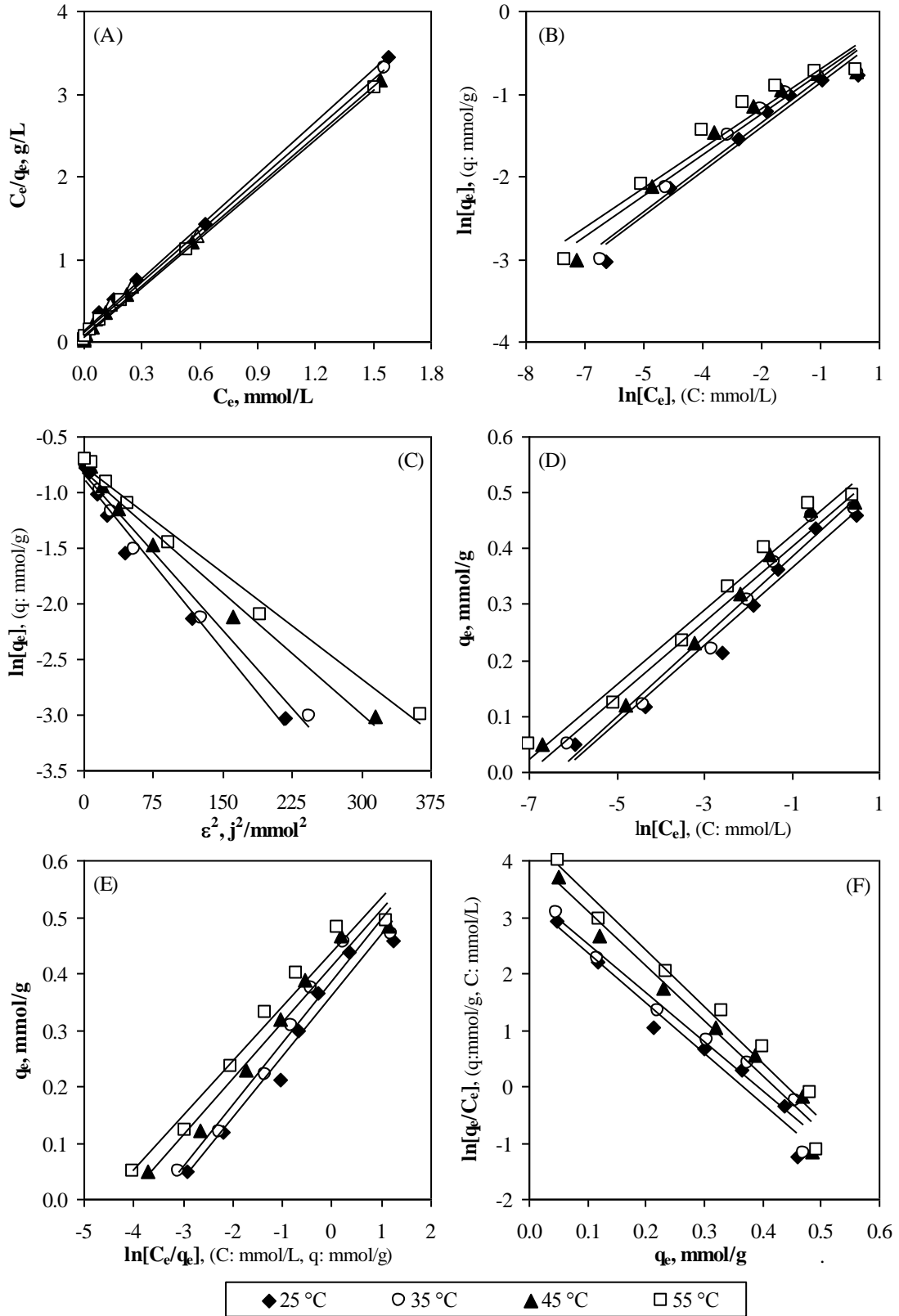
Şekil 9.21’de SŞPK-EKH ile ve Şekil 9.22’de SŞPK-SA ile sulu çözeltilerden BR46 uzaklaştırmak için belirlenen adsorpsiyon izoterm doğruları verilmiştir. Bu doğrulardan elde edilen izoterm sabitleri ise Tablo 9.10’da görülmektedir. BR46 için elde edilen regresyon katsayıları altı izoterm için de yüksektir fakat, en yüksek regresyon katsayıları Langmuir izoterminden elde edilmiştir. Sposito (1989), L-tipi denge eğrileri oluşturan adsorpsiyon sistemlerinin tarif edilmesi için en uygun izotermilerin Langmuir ve Freundlich izotermi olduğunu belirtmektedir. Frumkin ve Temkin izotermi de Langmuir izoterminden bazı kabullerle türetildiği düşünülürse, bu dört izoterm ile L-tipi denge eğrisi oluşturan sistemlerin temsilinin mümkün olduğu söylenebilir.

Birer bazik boyar madde olan metilen mavisi ve metil viyolenin sepiolit ile (Özdemir vd., 2006), metilen mavisinin fosforik asitle esterleştirilmiş pirinç samanı ile (Gong vd., 2007-b), metilen mavisi ve kristal viyolenin sitrik asit ile esterleştirilmiş buğday samanı ile (Gong vd., 2008-a), Basic Blue 3’ün çitosan ile (Crini vd., 2008) ve metilen mavisinin çay atığı ile (Hameed, 2009-a) adsorpsiyonlarının Langmuir izotermi ile tanımlanabileceği belirtilmektedir. Langmuir izotermi, belirli miktarda aktif alana sahip tamamen homojen olan bir yüzey üzerine tek tabaka halinde adsorpsiyonun gerçekleştiği varsayımına dayanmaktadır. Langmuir izotermindeki  $q_m$  (mmol/g), adsorbent performansını gösteren ve yüzeyin tamamen boyar madde molekülleri ile kaplandığı durumdaki kapasiteyi temsil eden bir limit kapasite değeridir. Tablo 9.9 incelendiğinde, BR46’nın her iki adsorbent ile adsorpsiyonu için elde edilen maksimum adsorpsiyon yoğunluklarının 25 °C’de SŞPK-EKH ve SŞPK-SA için sırasıyla 0.447 ve 0.476 mmol/g olduğu ve maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun sıcaklıkla arttığı görülmektedir.

Eşitlik 5.12’de lineer hali verilen Freundlich izotermi, bir çok adsorpsiyon prosesini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu izoterm, Langmuir eşitliğinde homojen yüzeyler için tanımlanan b enerji sabiti yerine heterojen yüzey enerjilerinin varlığını kabul etmekte ve adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değiştiğini öngörmektedir. Malahit yeşilinin tavuk tüyü (Mittal, 2005), metil oranjin taban külü ve yağsız soya (Mittal vd., 2007) ile adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu bildirilmektedir. Freundlich izotermi, özellikle adsorpsiyonun çok tabakalı meydana geldiği durumları tanımlamak için kullanılır. BR46 için Tablo 9.10 incelendiğinde, Freundlich izoterminden elde edilen regresyon katsayılarının 0.939-0.958 arasında değişmekte olduğu ve diğer izoterm katsayılarına göre biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Langmuir izoterminden



Şekil 9.21. SŞPK-EKH ile BR46 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm doğruları: A-Langmuir İzotermi, B-Freundlich İzotermi, C-Dubinin-Radushkevich İzotermi, D-Temkin İzotermi, E-Frumkin İzotermi, F- Elovich İzotermi (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, BR46 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 ve 2.50 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, süre 6 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).



Şekil 9.22. SŞPK-SA ile BR46 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm doğruları: A-Langmuir İzotermi, B-Freundlich İzotermi, C-Dubinin-Radushkevich İzotermi, D-Temkin İzotermi, E-Frumkin İzotermi, F- Elovich İzotermi (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, BR46 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 ve 2.50 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, süre 6 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).

**Tablo 9.10.** SPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm sabitleri (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, BR46 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 ve 2.50 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, süre 6 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk)

İzoterm	Sabit	SŞPK-EKH				SŞPK-SA			
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir	$R^2$	0.998	0.998	0.999	0.999	0.998	0.998	0.999	0.999
	$q_m$ , mmol/g	0.447	0.458	0.478	0.495	0.476	0.487	0.495	0.503
	$b$ , L/mmol	15.11	18.10	24.24	28.79	15.71	18.63	25.23	33.07
	$R_L$	0.026	0.022	0.016	0.014	0.025	0.021	0.016	0.012
Freundlich	$R^2$	0.955	0.947	0.944	0.939	0.958	0.953	0.952	0.942
	$n_F$ , g/L	2.824	2.830	2.985	3.019	2.776	2.786	3.022	3.126
	$k_F$ , mmol/g	0.467	0.498	0.539	0.576	0.508	0.539	0.562	0.591
Dubinin-Radushkevich	$R^2$	0.982	0.988	0.991	0.993	0.977	0.982	0.984	0.989
	$\beta$ , (mmol/J) <sup>2</sup>	0.011	0.010	0.008	0.007	0.010	0.009	0.007	0.006
	$q_{DRm}$ , mmol/g	0.391	0.413	0.438	0.462	0.412	0.431	0.444	0.465
	$E_o$ , kJ/mol	6.901	7.217	7.956	8.452	7.001	7.332	8.276	8.839
Temkin	$R^2$	0.978	0.978	0.979	0.980	0.970	0.971	0.975	0.977
	$K_T$	0.066	0.068	0.067	0.068	0.070	0.071	0.067	0.067
	$a_T$ , L/g	499.8	568.3	933.1	1154.4	530.06	606.3	1123.1	1592.3
	$b_T$ , kJ/mol	37.67	37.85	39.54	40.01	35.62	35.98	39.36	41.03
Frumkin	$R^2$	0.972	0.967	0.968	0.966	0.964	0.963	0.970	0.965
	$B$	0.101	0.103	0.099	0.100	0.108	0.110	0.100	0.097
	$A$	0.331	0.355	0.394	0.423	0.362	0.386	0.413	0.437
Elovich	$R^2$	0.972	0.967	0.968	0.966	0.964	0.963	0.970	0.965
	$q_{Em}$ , mmol/g	0.104	0.107	0.103	0.104	0.112	0.114	0.103	0.100
	$k_E$ , L/mmol	237.2	267.6	470.0	584.3	235.08	268.3	566.2	827.4

belirlenen regresyon katsayılarının yüksek, Freundlich izotermi regresyon katsayılarının ise düşük olması adsorpsiyonun çok tabakalıdan ziyade tek tabaka şeklinde meydana geldiği fikrini akla getirmektedir.

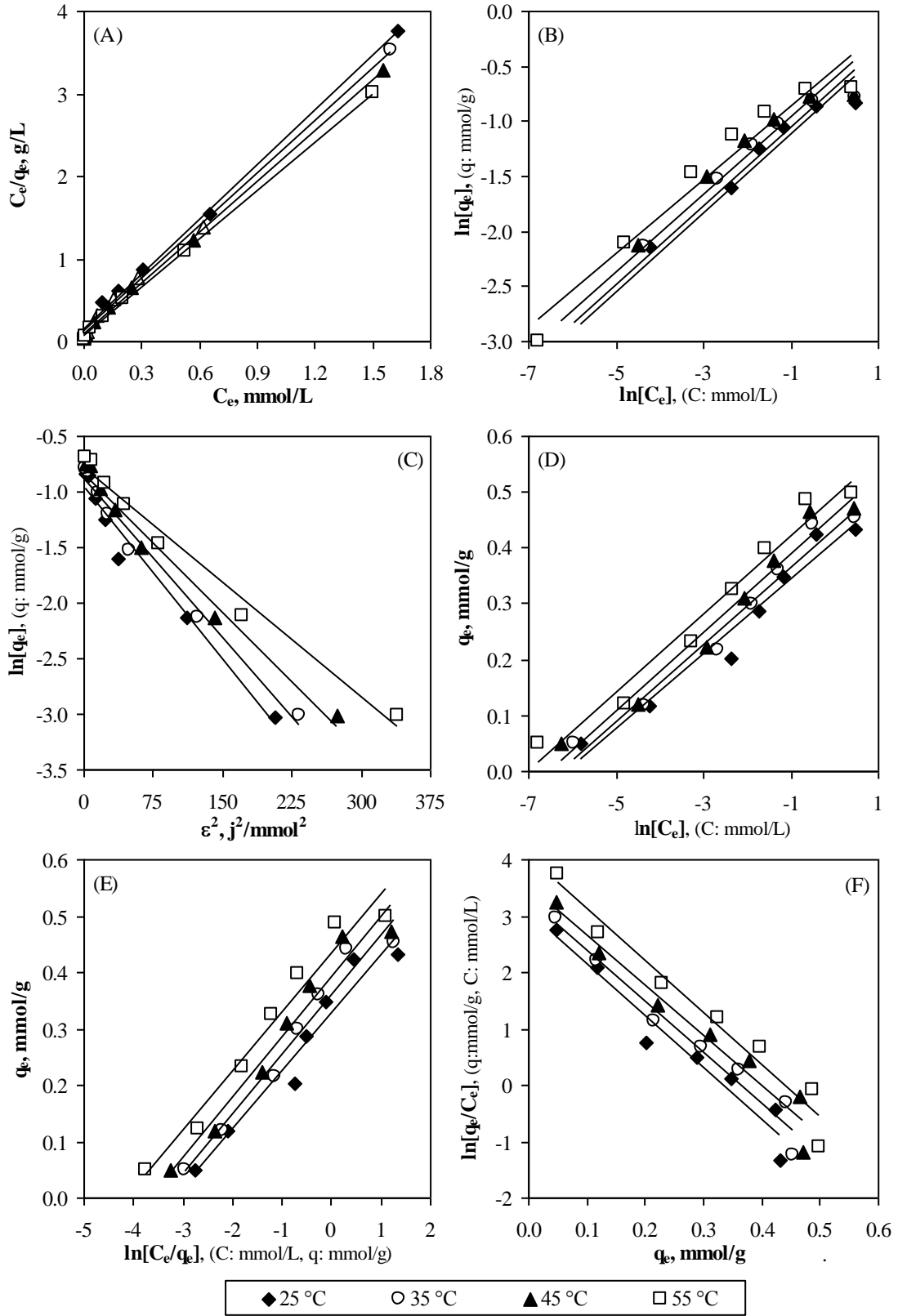
Polanyi karakteristik eğrisinin mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğu prensibine dayanan Dubinin-Radushkevich izotermindeki Polanyi potansiyeli ( $\epsilon$ ,  $([\text{mmol}/\text{J}]^2)$ ) Eşitlik 5.21'de ve adsorpsiyon serbest enerjisi ( $E_o$ , k/mol) ise Eşitlik 5.22'de verildiği gibi tanımlanmıştır. Dubinin-Radushkevich izotermindeki  $\beta$  ( $([\text{mmol}/\text{J}]^2)$ ), çözeltilen sonsuz mesafe uzaklıkta bulunan adsorbentün yüzeyine transfer olan adsorbantın birim molü başına adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir değerdir (Ho vd., 2002). Bu izoterm, tekdüze ve elektriksel olarak homojen olan adsorpsiyon yüzeyinin çok küçük bir kısım olduğunu varsayar (Bukallah vd., 2007). Dubinin-Radushkevich izoterminden hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi değerinin ( $E_o$ ), 8 ile 16 kJ/mol aralığında olmasının prosesde iyon değişiminin etkin ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının da baskın olduğuna dair bir işaret olarak yorumlanabileceği ifade edilmektedir (Ho vd., 2002). Yapılan bazik boyar madde adsorpsiyon çalışmalarında Dubinin-Radushkevich izoterminden elde edilen serbest enerji değerlerinin metilen mavisinin kum ile adsorpsiyonu için 1.22 kJ/mol (Bukallah vd., 2007), metil viyolenin uçucu kül ile 1.29 kJ/mol (Mall vd., 2006), auramin O'nun ticari aktif karbon ile 5.62 kJ/mol ve ticari olmayan aktif karbon ile 3.71 kJ/mol (Mall vd., 2007), parlak yeşil boyar maddesinin pirinç kabuğu külü ile 318 K'de 2.41 kJ/mol (Mane vd., 2007) olarak bulunduğu bildirilmektedir. Gupta ve arkadaşları (2009), karmosin A boyar maddesinin taban külü ve yağsız soya ile adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında, serbest enerji değerlerinin taban külü için 7.91 kJ/mol ve yağsız soya için ise 11.18 kJ/mol olarak hesapladıklarını ve her iki adsorpsiyon sistemi için kimyasal adsorpsiyon ve iyon değişiminin önemli bir rol oynadığını belirtmektedirler. Tablo 9.10 incelendiğinde, BR46'nın adsorpsiyonu için hesaplanan Dubinin-Radushkevich izotermi enerji değerlerinin sıcaklığın 25 °C'den 55 °C'ye çıkarılmasıyla SŞPK-EKH için 6.901 kJ/mol'den 8.452 kJ/mol'a ve SŞPK-SA için ise 7.001 kJ/mol'den 8.839 kJ/mol'a çıktığı görülmektedir. Bu değerler göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasında iyon değişiminin de rol oynadığını ve sıcaklığın artmasıyla bu etkinin payının arttığı söylenebilir.

Temkin izotermine göre, yüzeydeki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı adsorbent-adsorbat arasındaki etkileşimler nedeniyle azalır ve adsorpsiyon, maksimum bağ enerjisi değerine kadar homojen olarak dağılmış adsorpsiyon bağ enerjileri ile karakterize

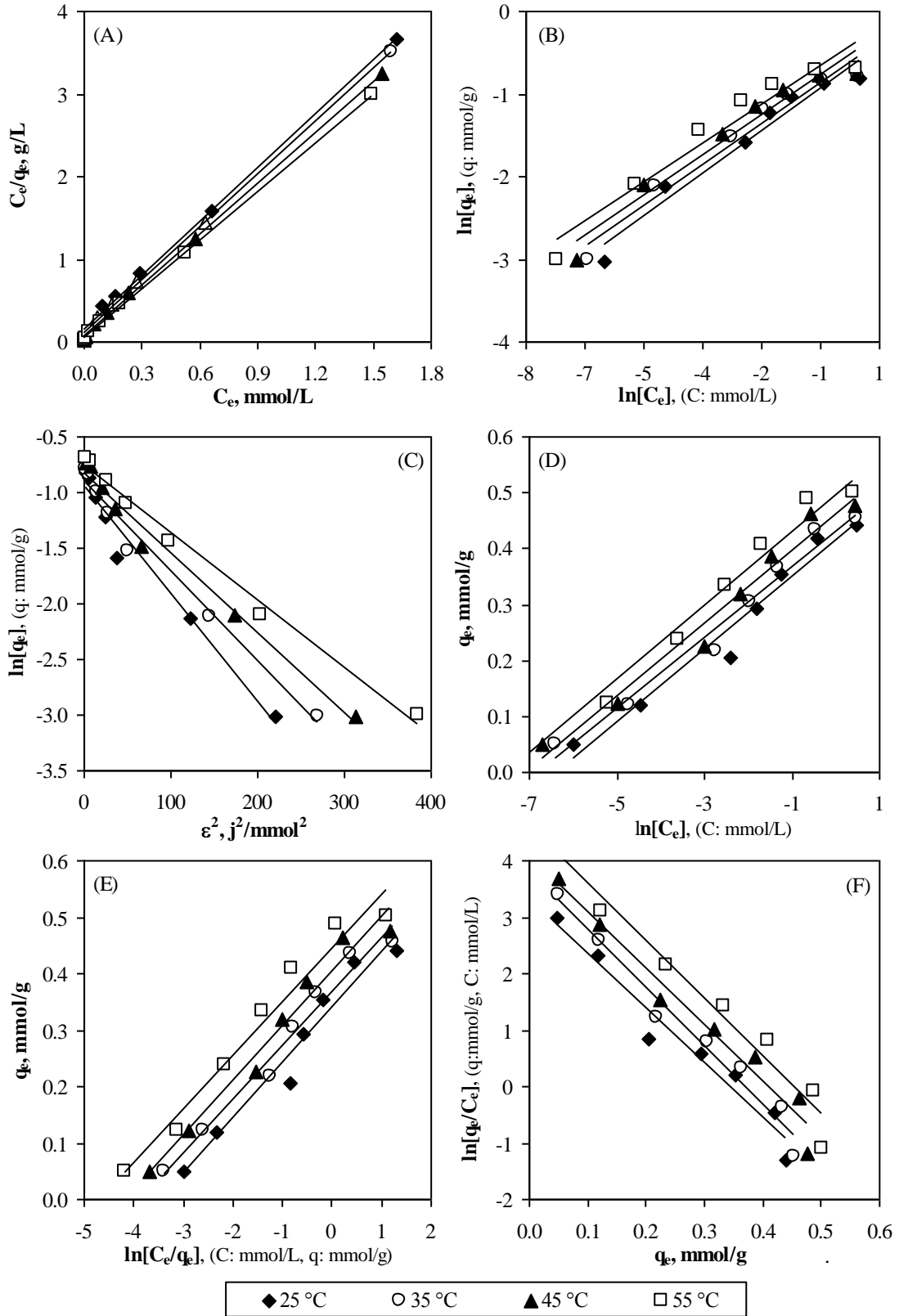
edilir (Temkin, 1940). Temkin izoterminde  $a_T$ , maksimum adsorplama enerjisi ile ilgili dengedeki adsorpsiyon sabitidir. Bazı boyar madde adsorpsiyon çalışmalarında denge verilerinin Temkin izoterminine uygunluğunun araştırıldığı ve  $a_T$  değerinin talaş ile metilen mavisi adsorpsiyonu için 39620 L/g (Ahmad vd., 2009), kongo kırmızısının mantar biyokütlesiyle adsorpsiyonu için 10540 L/g (Binupriya vd., 2008), rodamin B'nin bagas özü ile adsorpsiyonu için 172700 L/g (Gad ve El-Sayed, 2009), metilen mavisinin jakfurit kabuğu ile adsorpsiyonu için 0.45 L/g (Hameed, 2009-c), indigo karminin pirinç kabuğu külüyle adsorpsiyonu için 410.6 L/g olarak bulunduğu ifade edilmektedir. Bu çalışmada, 25-55 °C sıcaklıkları arasında BR46'nin giderilmesinden elde edilen  $a_T$  sabitlerinin SŞPK-EKH için 499.8-1154.4 L/g ve SŞPK-SA için ise 530.6-1592.3 L/g arasında değişmekte olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlar altındaki Temkin izotermi maksimum adsorpsiyon enerji değerleri ise SŞPK-EKH için 37.67-40.01 kJ/mol ve SŞPK-SA için ise 35.62-41.03 kJ/mol arasında değişmektedir.

Langmuir izoterminin genişletilmiş hali olan Frumkin izotermi, adsorplanan moleküllerin kendi aralarında etkileştiğini, moleküllerin itme veya çekme kuvvetlerinin adsorplanan madde miktarını etkilediğini varsayan bir eşitliktir. Tablo 9.10'da BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için Frumkin sabitleri verilmiştir. Görüldüğü üzere Frumkin izotermi için elde edilen regresyon katsayıları oldukça yüksektir.

BV7'nin SŞPK-EKH ile adsorpsiyonu için izoterm doğruları Şekil 9.23'te ve SŞPK-SA ile BV7 giderilmesi için elde edilen adsorpsiyon izoterm doğruları Şekil 9.24'de verilmiştir. Bu doğrulardan elde edilen adsorpsiyon izoterm sabitleri de Tablo 9.11'de görülmektedir. Tablo 9.11'den adsorpsiyon izoterminin uygunluğunu gösteren regresyon katsayıları incelendiğinde, Langmuir izoterminden elde edilen regresyon katsayılarının Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Frumkin ve Elovich izotermi ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre, BV7'nin ŞPK modifiye ürünleri ile adsorpsiyonunu en iyi tanımlayan izotermi Langmuir izotermi olduğu söylenebilir. Langmuir izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon yoğunlukları 25 ve 55 °C'de SŞPK-EKH için sırasıyla 0.452 ve 0.511 mmol/g ve SŞPK-SA için ise sırasıyla 0.457 ve 0.510 mmol/g olarak bulunmuştur. Her iki adsorbentin adsorpsiyon yoğunluklarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bunun önemli bir nedeninin de boyar madde molekül ağırlıklarının birbirine yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 25-55 °C sıcaklıkları arasında Dubinin-Radushkevich izotermi enerji değerleri SŞPK-EKH için 25 °C'de 6.934 kJ/mol ve 55 °C'de ise 8.513 kJ/mol olarak



**Şekil 9.23.** SŞPK-EKH ile BV7 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm doğruları: A-Langmuir İzotermi, B-Freundlich İzotermi, C-Dubinini-Radushkevich İzotermi, D-Temkin İzotermi, E-Frumkin İzotermi, F- Elovich İzotermi (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, BV7 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 ve 2.50 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, süre 6 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).



Şekil 9.24. SŞPK-SA ile BV7 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm doğruları: A-Langmuir İzotermi, B-Freundlich İzotermi, C-Dubinin-Radushkevich İzotermi, D-Temkin İzotermi, E-Frumkin İzotermi, F- Elovich İzotermi (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, BV7 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 ve 2.50 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, süre 6 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).

**Tablo 9.11.** SPK-EKH ve SŞPK-SA ile BV7 giderilmesi için adsorpsiyon izoterm sabitleri (Sıcaklık: 25, 35, 45 ve 55 °C, BV7 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 ve 2.50 mmol/L, doz: 2 g/L, pH: 7.1, süre 6 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk)

İzoterm	Sabit	SŞPK-EKH				SŞPK-SA			
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir	R <sup>2</sup>	0.997	0.998	0.998	0.999	0.997	0.998	0.999	0.999
	q <sub>m</sub> , mmol/g	0.452	0.470	0.487	0.511	0.457	0.467	0.488	0.510
	b, L/mmol	14.28	16.87	20.79	26.95	15.24	19.72	25.07	36.00
	R <sub>L</sub>	0.027	0.023	0.019	0.015	0.026	0.020	0.016	0.011
Freundlich	R <sup>2</sup>	0.959	0.957	0.953	0.950	0.958	0.958	0.953	0.942
	n <sub>F</sub> , g/L	2.786	2.795	2.839	2.969	2.894	3.030	3.072	3.188
	k <sub>F</sub> , mmol/g	0.469	0.507	0.547	0.594	0.475	0.502	0.548	0.603
Dubinin-Radushkevich	R <sup>2</sup>	0.969	0.980	0.981	0.983	0.970	0.980	0.984	0.990
	β, (mmol/J) <sup>2</sup>	0.010	0.010	0.008	0.007	0.010	0.008	0.007	0.006
	q <sub>DRm</sub> , mmol/g	0.387	0.412	0.435	0.461	0.391	0.408	0.437	0.472
	E <sub>o</sub> , kJ/mol	6.934	7.255	7.762	8.513	7.217	7.857	8.333	9.054
Temkin	R <sup>2</sup>	0.959	0.971	0.968	0.970	0.965	0.975	0.973	0.977
	K <sub>T</sub>	0.067	0.069	0.070	0.070	0.065	0.064	0.066	0.066
	a <sub>T</sub> , L/g	470.7	552.5	708.6	1110.8	603.1	912.4	1189.1	1916.8
	b <sub>T</sub> , kJ/mol	37.11	37.13	37.63	38.92	38.20	40.28	40.39	41.40
Frumkin	R <sup>2</sup>	0.948	0.964	0.958	0.960	0.956	0.972	0.967	0.966
	B	0.103	0.106	0.107	0.104	0.098	0.094	0.096	0.095
	A	0.332	0.362	0.395	0.434	0.341	0.368	0.404	0.448
Elovich	R <sup>2</sup>	0.948	0.964	0.958	0.960	0.956	0.972	0.967	0.966
	q <sub>Em</sub> , mmol/g	0.108	0.110	0.112	0.109	0.103	0.097	0.099	0.098
	k <sub>E</sub> , L/mmol	202.4	247.7	316.4	528.5	279.1	467.3	609.3	1021.6

belirlenirken SŞPK-SA için bu değerler 25 °C’de 7.217 kJ/mol ve 55 °C’de 9.054 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre BV7’nin ŞPK modifiye ürünleri ile adsorpsiyon prosesinde iyon değişiminin etkin olduğu ve sıcaklığın artmasıyla beraber her iki adsorbent için iyon değişimi mekanizmasının daha önemli hale geldiği söylenebilir.

BR46 ve BV7 için Langmuir izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon yoğunlukları birlikte incelendiğinde, SŞPK-SA ile gerçekleştirilen adsorpsiyondan elde edilen adsorpsiyon yoğunluklarının her iki boyar madde için daha yüksek olduğu görülmektedir. 25 °C’de SŞPK-EKH’in BR46 adsorpsiyon yoğunluğu 0.447 mmol/g ve SŞPK-SA’nün ise 0.476 mmol/g’dır. Aynı sıcaklıkta SŞPK-EKH ile 0.452 mmol/g BV7 adsorplanırken, SŞPK-SA ile 0.457 mmol/g BV7 adsorplanmaktadır. BR46 ve BV7 boyar maddelerinin molekül ağırlıkları sırasıyla 401.31 ve 417.41 g/gmol’dur. Buna göre, mg/g cinsinden adsorpsiyon yoğunlukları BR46’nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için sırasıyla 178.4 ve 191.0 mg/g ve BV7’nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için ise sırasıyla 188.7 mg/g ve 190.8 mg/g’dır. Bu çalışmadan elde edilen maksimum adsorpsiyon yoğunlukları ile literatürde bulunan tarımsal kaynaklı adsorbentler ile bazı bazik boyar madde adsorpsiyon çalışmalarından elde edilmiş maksimum adsorpsiyon yoğunlukları Tablo 9.12’de verilmiştir. Buna göre, SŞPK-EKH ve SŞPK-SA boyar madde adsorpsiyonu için etkin birer adsorbent olduğu söylenebilir.

Yapılan bazı çalışmalarda, Langmuir izoterminden elde edilen sonuçlarla adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliğinin tayin edilebileceği belirtilmektedir (Özdemir vd., 2006; Hameed, 2009-a; Demirbaş ve Nas, 2009). Langmuir izotermi karakteristiklerinden olan ve denge parametresi olarak adlandırılan  $R_L$  Langmuir boyutsuz sabiti Eşitlik 5.8’de tanımlanmıştır.  $R_L > 1$  için proses uygulanabilir değildir,  $R_L = 1$  için izoterm tipi lineerdir,  $1 > R_L > 0$  için proses uygulanabilir ve  $R_L = 0$  olduğunda proses tersinmezdir. BR46 ve BV7 boyar maddelerinin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için  $R_L$  değerlerinin  $0.011 < R_L < 0.027$  şeklinde sıralandığı ve adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir bir proses olduğu belirlenmiştir.

Yüksek konsantrasyonlu çözeltilerin adsorpsiyonunda yüksek adsorbent/çözelti hacmi oranı yani adsorpsiyon dozu kullanılması gerekmektedir. Unnithan and Annirudhan (2001), Langmuir eşitliğinden yola çıkarak adsorpsiyon sonunda istenilen son konsantrasyon değerini elde edebilmek için kullanılması gereken adsorbent dozunun aşağıda verilen Eşitlik 9.6’dan belirlenebileceği belirtmişlerdir.

**Tablo. 9.12.** Literatürde mevcut bazı tarımsal kaynaklı atık, artık ve modifiye ürünler ile bazik boyar maddelerin giderilmesi çalışmalarından belirlenen maksimum adsorpsiyon yoğunlukları

Boyar madde	Tarımsal atık	$q_m$ , mg/g	Kaynak
<b>Basic Blue 9</b> <b>Metilen mavisi</b>	Nişasta (Akrilonitril-amidoksim ile çapraz bağlama yapılmış)	7.2	Abdel-Aal vd., 2006
	Buğday samanı (sitrik asit ile esterifiye edilmiş)	312	Gong vd., 2008-c
	Mango tohum çekirdeği tozu	153.8	Kumar ve Kumaran, 2005
	Odun talaşı (hidroklorik asitle aktive edilmiş)	29.5	Ferrero, 2007
	Pirinç samanı (oksalik asitle esterifiye edilmiş)	256.4	Gong vd., 2008-a
	Pirinç samanı (fosforik asitle esterifiye edilmiş)	208.3	Gong vd., 2007-a
	Sarımsak kabuğu	82.6	Hameed ve Ahmad, 2009
	Tik ağacı talaşı	914	McKay vd., 1999
<b>Basic Green 4</b> <b>Malahit yeşili</b>	Nişasta (epiklorohidril ile çapraz bağlama yapılmış)	104.8	Shimei vd., 2006
	Pirinç kepeği	70.0	Wang vd., 2008
	Pirinç samanı (sitrik asitle esterifiye edilmiş)	256.4	Gong vd., 2006
	Soya fasulyesi kabuğu (fosforik asitle esterifiye edilmiş)	120.5	Gong vd., 2008
	Yaprak	77.2	Hamdaoui vd., 2008-b
<b>Basic Red 2</b>	Pamuk atığı	838	McKay vd., 1999
	Pirinç kabuğu	875	McKay vd., 1999
<b>Basic Red 5</b>	Fıstık kabuğu	87.7	Gong vd., 2005-a
<b>Basic Red 46</b>	<b>SŞPK-EKH</b>	<b>178.4</b>	<b>Bu çalışma</b>
	<b>SŞPK-SA</b>	<b>191.0</b>	<b>Bu çalışma</b>
<b>Basic Orange 14</b>	Soya fasulyesi kabuğu (fosforik asitle esterifiye edilmiş)	117.6	Gong vd., 2008-a
<b>Basic Violet 1</b>	Odun talaşı	17.1	Ofomaja ve Ho, 2008
<b>Basic Violet 3</b>	Buğday samanı (sitrik asitle esterifiye edilmiş)	227.3	Gong vd., 2008-c
<b>Basic Violet 7</b>	Nişasta (akrilonitril-amidoksim ile modifiye edilmiş)	7.3	Abdel-Aal vd., 2006
	<b>SŞPK-EKH</b>	<b>188.7</b>	<b>Bu çalışma</b>
	<b>SŞPK-SA</b>	<b>190.8</b>	<b>Bu çalışma</b>
<b>Basic Violet 10</b> <b>Rodamin B</b>	Bagas iliği (fosforik asit varlığında karbonize edilmiş)	263.8	Gad ve El-Sayed, 2009

(q<sub>m</sub>: Maksimum adsorpsiyon yoğunluğu)

$$\frac{m}{V} = \frac{C_o - C_e}{(q_m \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e)} \quad (9.6)$$

Burada,  $m/V$ (g/L), adsorbent kütlesi/çözelti hacmi oranını;  $C_o$  ve  $C_e$  (mmol/L) sırasıyla başlangıç ve denge konsantrasyonunu;  $q_m$  (mmol/g), maksimum adsorpsiyon yoğunluğunu ve  $b$  (L/mmol), Langmuir izoterm sabitini temsil etmektedir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BR46 ve BV7 çözeltilerinin % 90, % 95 ve % 99 oranında giderilebilmesi için kullanılması gereken ŞPK modifiye ürün miktarları Tablo 9.13'te görülmektedir.

Freundlich izoterm sabiti olan  $n_F$ 'nin değerine göre adsorpsiyon prosesinin kalitesi hakkında karar verilebileceği bildirilmiştir (Helby, 1952, McKay vd., 1980'den). Buna göre  $n_F$  değeri 2-10 arasında ise iyi bir adsorpsiyondan bahsetmek mümkündür. 25-55 °C arasındaki sıcaklıklarda BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonundan elde edilen  $n_F$  değerleri 2.776-3.126 arasında ve BV7'nin bu iki adsorbent ile adsorpsiyonundan elde edilen  $n_F$  değerlerinin ise 2.786-3.188 arasında değiştiği saptanmıştır. Sonuç olarak, bu iki bazik boyar maddelerin şeker pancarı küspesi modifiye ürünleri ile adsorpsiyonunun iyi nitelikte bir adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

**Tablo 9.13.** Belirli bir denge konsantrasyonda boyar madde çözeltisi elde etmek için Langmuir izoterminden belirlenen gerekli modifiye ürün miktarları

Boyar Madde	Baş. Kons., mM	Gerekli adsorbent miktarları, g/L					
		% 90'lık giderilme		% 95'lik giderilme		% 99'luk giderilme	
		SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA
BR46	0.10	1.5	1.4	3.0	2.7	14.9	13.4
	0.25	1.8	1.7	3.3	3.0	15.2	13.8
	0.50	2.3	2.1	3.9	3.5	15.8	14.3
	0.75	2.8	2.6	4.4	4.0	16.3	14.8
	1.00	3.3	3.1	4.9	4.5	16.9	15.3
	1.50	4.4	4.0	6.0	5.5	18.0	16.4
	2.50	6.4	5.9	8.1	7.5	20.2	18.4
BV7	0.10	1.6	1.5	3.2	2.9	15.6	14.4
	0.25	1.9	1.8	3.5	3.2	15.9	14.8
	0.50	2.4	2.3	4.0	3.8	16.4	15.3
	0.75	2.9	2.8	4.5	4.3	17.0	15.8
	1.00	3.4	3.3	5.0	4.8	17.5	16.4
	1.50	4.4	4.2	6.1	5.8	18.6	17.5
	2.50	6.4	6.2	8.2	7.9	20.8	19.6

## 9.8. Termodinamik Parametreler

Langmuir izoterminden elde edilen parametreler yardımıyla boyar maddelerin adsorpsiyonuna ait bazı termodinamik sonuçların çıkarılması mümkündür. Bir çok adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon için termodinamik parametreler Langmuir sabiti  $b$  kullanılarak hesaplanmıştır (Inbagaj vd., 2006; Wang vd., 2008; Gong vd., 2008-c; Crini vd., 2008; Demirbaş ve Nas, 2009). Langmuir sabiti olan  $b$ , adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir parametre olup, adsorpsiyon entalpisi ile ilişkisi aşağıdaki gibidir:

$$\ln[b] = \ln[b^{\circ}] - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (9.7)$$

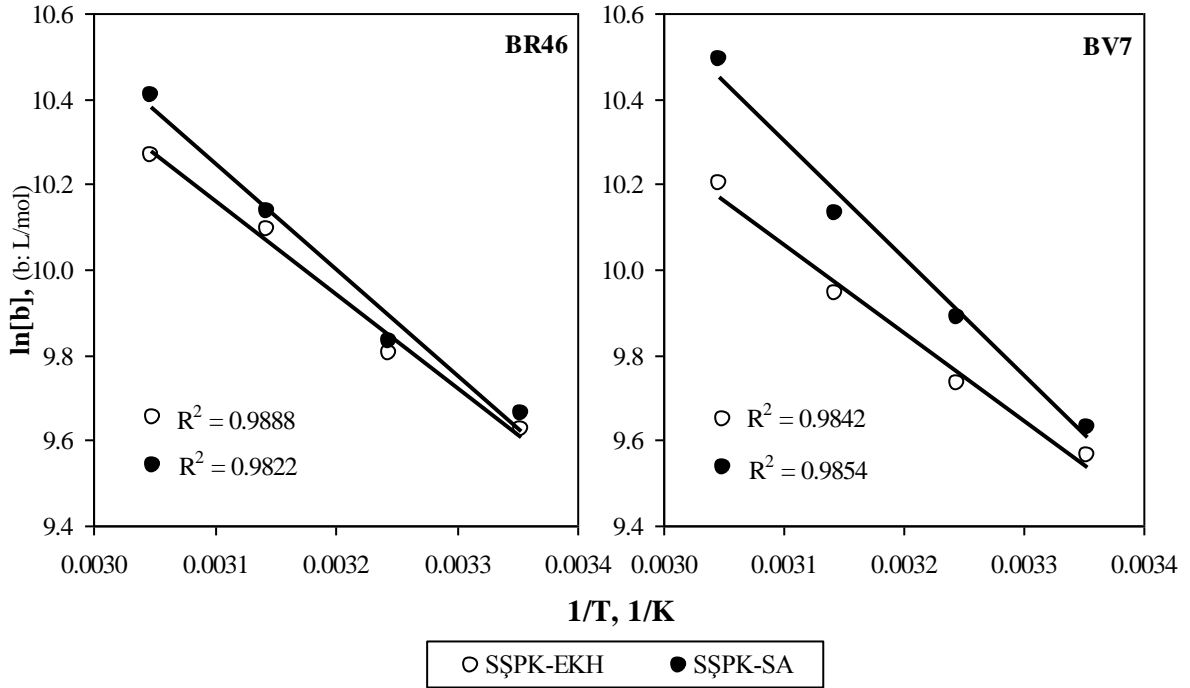
Burada,  $b$  (L/mmol), Langmuir sabiti;  $\Delta H^{\circ}$  (kJ/mol), adsorpsiyon entalpisi değişimi;  $R$  (8.314 J/mol.K), ideal gaz sabiti ve  $T$  (K), mutkal sıcaklıktır. Bu eşitlik gereğince  $\ln[b]$  değerlerinin  $1/T$  değerlerine karşı grafiğe alınması sonucu elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi hesaplanabilir. Şekil 9.25'te boyar madde adsorpsiyonu için  $1/T - \ln[b]$  grafikleri verilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropi değişimi değerleri ise Eşitlik 9.8 ve 9.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln\left[\frac{1}{b}\right] = \frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \quad (9.8)$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{(\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ})}{T} \quad (9.9)$$

Bu eşitliklerde,  $\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol), standart adsorpsiyon serbest entalpi değişimini ve  $\Delta S^{\circ}$  (kJ/mol.K), adsorpsiyon entropi değişimini temsil etmektedir.

Tablo 9.14'de  $1/T - \ln[b]$  grafiğindeki doğruların eğiminden hesaplanan  $\Delta H^{\circ}$  ve Eşitlik 9.8 ve 9.9'dan hesaplanan  $\Delta G^{\circ}$  ve  $\Delta S^{\circ}$  değerleri görülmektedir. BR46 ve BV7 boyar maddelerinin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için belirlenen entalpi değişimleri 17.15-22.86 kJ/mol arasında değişmektedir. Tablodan görüldüğü üzere, şeker pancarı küspesi modifiye ürünleri ile BR46 ve BV7 boyar maddelerinin adsorpsiyon entalpi değişimleri pozitif işaretlidir. Entalpi değişiminin pozitif işaretli oluşu adsorpsiyon



Şekil 9.25. SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 boyar maddelerinin giderilmesi için  $1/T$ - $\ln b$  grafiği.

olayının endotermik olarak cereyan ettiğini göstermektedir. Bu sonucu, Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon yoğunlukları ve Freundlich izotermi sabiti olan  $k$  değerlerinden de görmek mümkündür. Zira her iki boyar maddeler için sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyon yoğunlukları ve  $k$  değerlerinin arttığı tablolardan görülmektedir. Adsorpsiyon prosesi serbest enerji değişimleri negatif işaretlidir. Bu değerlerin negatif işaretli oluşu, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca serbest enerji değişimlerinin sıcaklığın artışıyla beraber mutlak

Tablo 9.14. Boyar madde giderilmesi için hesaplanan termodinamik parametreler

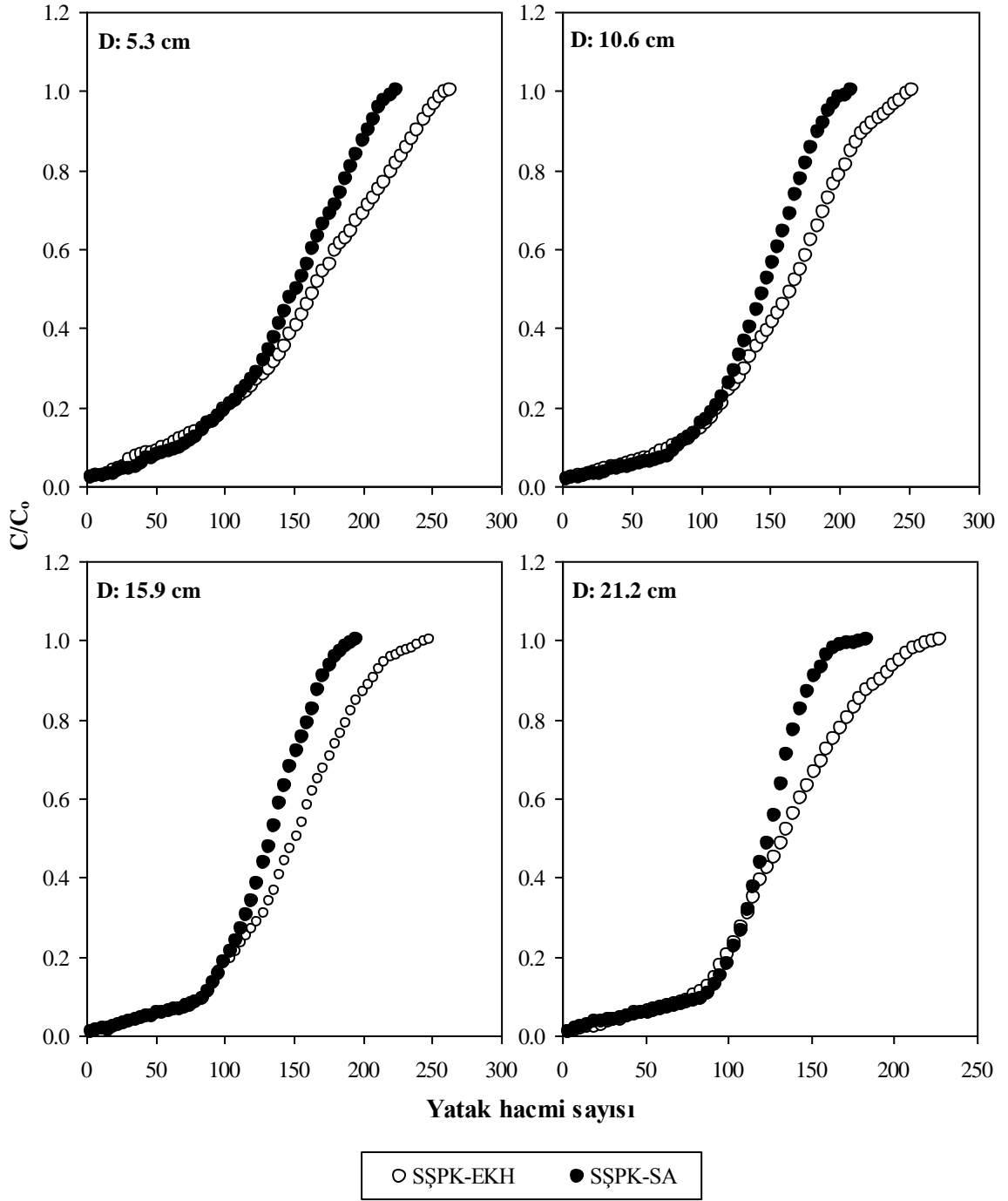
Boyar Madde	Sıcaklık °C	SŞPK-EKH			SŞPK-SA		
		$\Delta H^\circ$ kJ/mol	$\Delta G^\circ$ kJ/mol	$\Delta S^\circ$ kJ/mol.K	$\Delta H^\circ$ kJ/mol	$\Delta G^\circ$ kJ/mol	$\Delta S^\circ$ kJ/mol.K
BR46	25	18.11	-23.85	0.14	20.57	-23.95	0.15
	35		-25.12			-25.19	
	45		-26.70			-26.81	
	55		-28.01			-28.39	
BV7	25	17.15	-23.71	0.14	22.86	-23.88	0.16
	35		-24.94			-25.34	
	45		-26.30			-26.79	
	55		-27.83			-28.62	

değer olarak artması, adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda uygulanabilir olduğunu göstermektedir (Panday vd., 1985). Entropi değerinin pozitif işaretli oluşu ise, adsorbent ve adsorbe olan moleküllerdeki yapısal değişiklikler ile yorumlanabilir (Altundoğan, 2005).

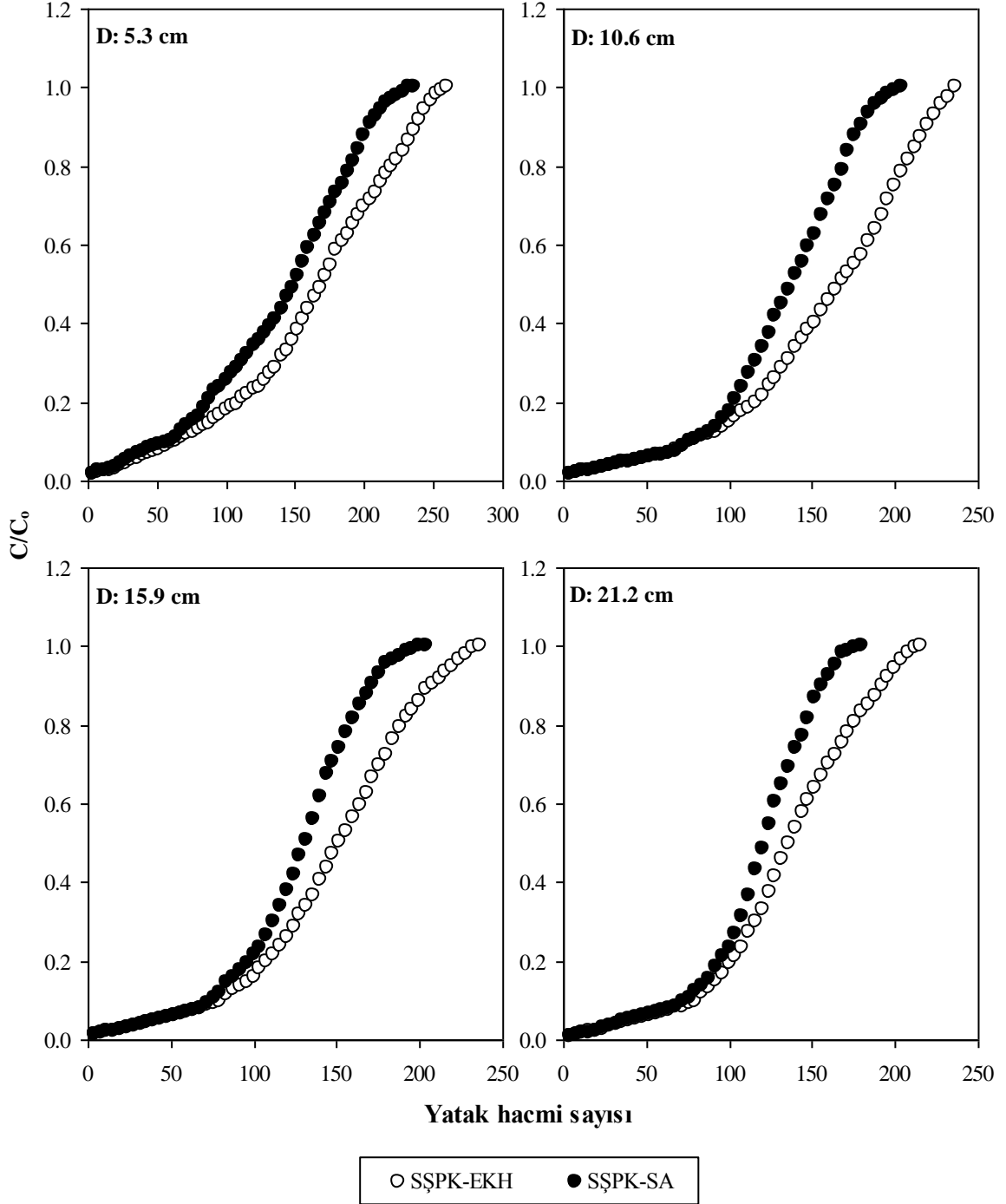
### 9.9. Sürekli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları ve Bohart-Adams Parametreleri

BR46 ve BV7 boyar madde çözeltilerinin sürekli sistemde adsorpsiyonu, sürekli ve yukarı akışlı 1.1 cm iç çaplı ve 5, 10, 15 ve 20 cm<sup>3</sup> (yatak yüksekliği: 5.3, 10.6, 15.9 ve 21.2 cm) yatak hacmi olacak şekilde SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile dolgulandırılmış cam kolonlarda incelendi. Sürekli sistemde boyar madde adsorpsiyonunun söz konusu olduğu çalışmalarda elde edilen deneysel verilerden kırılma eğrileri oluşturulması en yaygın yöntemdir (Batziyas ve Sidiras, 2007; Balcı, 2007; Ferrero, 2007; Banat vd., 2007; Chu ve Hashim, 2007; Han vd., 2009). Bu çalışmada, kolon çıkışından her bir farklı boydaki kolon için kendi yatak hacminin 4 katı kadar örnek alınarak analiz edildi ve elde edilen verilerden kırılma eğrileri oluşturuldu.

Şekil 9.26'da BR46 boyar madde çözeltilerinin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile dolgulandırılmış kolon sisteminde adsorpsiyonu için kırılma eğrileri görülmektedir. Şekil 9.26 incelendiğinde, BR46'nın dört farklı yatak yüksekliğinde dolgulandırılmış adsorbent ile adsorpsiyonu sırasında çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonunun yaklaşık % 10'una ulaşıldı ( $C/C_0 = 0.1$ ) anda kırılma noktasının oluştuğu görülmektedir. Yine BR46 adsorpsiyonu için düzenli olmamakla beraber çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonunun yaklaşık % 90'ına ulaştığı ( $C/C_0 = 0.9$ ) anda kolondaki adsorbentlerin doygunluğa ulaştığı söylenebilir. Ayrıca, SŞPK-SA ile kırılma noktasına ulaşıncaya kadar alınan yatak hacmi sayısının SŞPK-EKH'ne göre daha fazla, doyma noktasına ulaşıncaya kadar alınan örnek sayısının ise daha az olduğu Şekil 9.26'dan görülmektedir. Bu da, SŞPK-SA yüklü kolanlarda SŞPK-EKH yüklü kolanlara göre kırılma noktasına daha geç, doyma noktasına ise daha erken ulaşıldığı anlamına gelmektedir. Şekil 9.27'de ise BV7 adsorpsiyonu için kırılma eğrileri görülmektedir. Şekil incelendiğinde, BV7 için de çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonunun % 10'una ulaştığı an kırılma noktası, % 90'ına ulaştığı an ise doyma noktası olarak tanımlanabilir. BV7'nin SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için doygunluk noktasına, SŞPK-EKH'den daha erken varıldığı şekilden görülmektedir.



**Şekil 9.26.** BR46 çözeltilerinin kolon sisteminde adsorpsiyonu için kırılma eğrileri (Yatak hacmi: 5, 10, 15 ve 20  $\text{cm}^3$ , kolon çapı: 1.1 cm, örnek miktarı: 4 yatak hacmi, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, BR46 kons.: 1.0 mmol/L,  $\text{pH}_b$ : 7.1, sıcaklık  $\approx 25$  °C).



**Şekil 9.27.** BV7 çözeltilerinin kolon sisteminde adsorpsiyonu için kırılma eğrileri (Yatak hacmi: 5, 10, 15 ve 20  $\text{cm}^3$ , kolon çapı: 1.1 cm, örnek miktarı: 4 yatak hacmi, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, BV7 kons.: 1.0 mmol/L,  $\text{pH}_b$ : 7.1, sıcaklık  $\approx 25$  °C).

% 10'luk kırılma noktası ve % 90'luk doyma noktası değerlerine ulaşılması için her bir yatak yüksekliğindeki kolondan geçmesi gereken boyar madde çözelti hacimleri ve bu miktarda çözeltinin geçmesi için gerekli süre Tablo 9.15'te verilmektedir. Tablo incelendiğinde, 21.2 cm'lik yatak yüksekliğindeki kolonda SŞPK-SA ile kırılma noktasına kadar 87 yatak hacmi BR46 çözeltisi ve 79 yatak hacmi BV7 çözeltisi artılabildiği görülmektedir. Buna karşılık bu kolonda, kırılma noktasına ulaşıncaya kadar SŞPK-EKH ile 80 yatak hacmi BR46 çözeltisi ve 74 yatak hacmi BV7 çözeltisi artılabilmektedir. Doyma noktası değerleri incelendiğinde her iki boyar madde için doyma noktasına kadar artılan çözelti hacmi SŞPK-EKH için daha büyük bir değere sahiptir. Doyma noktasına ulaşıncaya kadar 21.2 cm yüksekliğindeki SŞPK-EKH yüklü

**Tablo 9.15.** BR46 ve BV7 için kırılma ve doyma noktasına ulaşılması için kolondan geçen çözelti hacmi ve servis zamanı (Yatak yüksekliği: 5.3, 10.6, 15.9 ve 21.2 cm, kolon çapı: 1.1 cm, örnek miktarı: 4 yatak hacmi, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, boyar madde kons.: 1.0 mmol/L, pH<sub>b</sub>: 7.1, sıcaklık ≈ 25 °C)

Kırılma noktası için						
Boyar Madde	V, cm <sup>3</sup>	D, cm	Yatak hacmi sayısı		Kırılma noktasına ulaşma süresi, saat	
			SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA
BR46	5	5.3	59	69	1.23	1.44
	10	10.6	78	84	3.25	3.50
	15	15.9	85	86	5.31	5.38
	20	21.2	80	87	6.67	7.25
BV7	5	5.3	60	62	1.25	1.29
	10	10.6	76	76	3.17	3.17
	15	15.9	74	79	4.63	4.94
	20	21.2	75	80	6.25	6.67
Doyma noktası için						
Boyar Madde	V, cm <sup>3</sup>	D, cm	Yatak hacmi sayısı		Doyma noktasına ulaşma süresi, saat	
			SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA
BR46	5	5.3	240	203	5.00	4.23
	10	10.6	219	185	9.13	7.71
	15	15.9	207	171	12.94	10.69
	20	21.2	192	150	16.00	12.50
BV7	5	5.3	238	200	4.96	4.17
	10	10.6	215	179	8.96	7.46
	15	15.9	204	170	12.75	10.63
	20	21.2	190	157	15.83	13.08

kolondan 192 yatak hacminde BR46 çözeltisi ve 190 yatak hacmi BV7 çözeltisi geçmiştir. Doyma noktasına ulaşılabilmesi için SŞPK-SA yüklü 21.2 cm yatak yüksekliğindeki kolondan geçmesi gereken çözelti miktarı BR46 adsorpsiyonu durumunda 150 yatak hacmi ve BV7'nin adsorpsiyonu durumunda ise 157 yatak hacmidir.

SŞPK-EKH ve SŞPK-SA'nün sürekli sistemdeki etkinliklerinin daha iyi ortaya konulması ve sürekli sistem performansının kesikli sistem ile kıyaslanabilmesi amacı ile adsorbentlerin sürekli sistem boyar madde adsorpsiyon yoğunlukları belirlendi. Sürekli sistem için adsorpsiyon yoğunlukları Eşitlik 8.15 kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 9.16'da SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 çözeltilerinin sürekli sistemde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen kolon adsorpsiyon yoğunlukları verilmiştir. Tablo incelendiğinde, BR46 ve BV7 boyar maddeleri için en yüksek adsorpsiyon yoğunluklarının SŞPK-SA ile elde edildiği görülmektedir. Ayrıca, yatak yüksekliğinin artmasıyla beraber her iki adsorbent için adsorpsiyon yoğunlukları azalmaktadır. BR46'nın 5.3 cm yatak yüksekliğindeki kolonda SŞPK-SA ile adsorpsiyonundan elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu 0.456 mmol/g iken 21.2 cm yatak yüksekliğindeki kolonda yapılan çalışmalardan bu değer 0.376 mmol/g olarak belirlenmiştir. Yine 5.3 cm yatak yüksekliğindeki kolonda BV7'in SŞPK-SA ile adsorpsiyon yoğunluğu 0.439 mmol/g ve 21.2 cm'lik dolgu yüksekliğindeki kolon için ise 0.370 mmol/g olarak hesaplanmıştır.

Sürekli sistemde elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları Tablo 9.10 ve 9.11'de verilen kesikli sistemde Langmuir izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon yoğunluklarıyla kıyaslandığında, kesikli sistemde elde edilen değerlerin daha yüksek olduğu görülmektedir. 25 °C'de kesikli sistemde BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyon yoğunlukları 0.447 ve 0.476 mmol/g olarak hesaplanırken sürekli sistemde 5.3 cm yatak yüksekliği için bu değerler sırasıyla 0.421 ve 0.456 mmol/g olarak bulunmuştur. Bu durum BV7 için de benzerdir. Metilen mavisinin hindistan ceviz kabuğu ile adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, sürekli sistemden elde edilen adsorpsiyon yoğunluklarının 50-59 mg/g arasında olduğu, kesikli deneylerden belirlenen adsorpsiyon yoğunluklarının ise daha yüksek (76.9 mg/g) olduğu bildirilmektedir (Ferrero, 2007).

Eşitlik 8.15, en küçük kareler yöntemine göre hesaplanan adsorpsiyon yoğunluklarını vermektedir. Yukarı akışlı sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyon yoğunluklarını tayin etmek ve sistem parametrelerini belirlemek için çeşitli eşitlikler geliştirilmiştir. Eşitlikleri 5.40-5.44'de verilen sırasıyla Bohart-Adams, yatak derinliği servis zamanı, Clark, Wolborska ve Thomas modelleri bu amaçla kullanılan eşitliklerdir (Hamdaoui, 2009).

**Tablo 9.16.** Sürekli sistemde elde edilen kolon adsorpsiyon yoğunlukları (Yatak yüksekliği: 5.3, 10.6, 15.9 ve 21.2 cm, yatak çapı: 1.1 cm, örnek miktarı: 4 yatak hacmi, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, sıcaklık  $\approx 25$  °C; BR46 ve BV7 için baş. kons.: 1.0 mmol/L, pH<sub>b</sub>: 7.1)

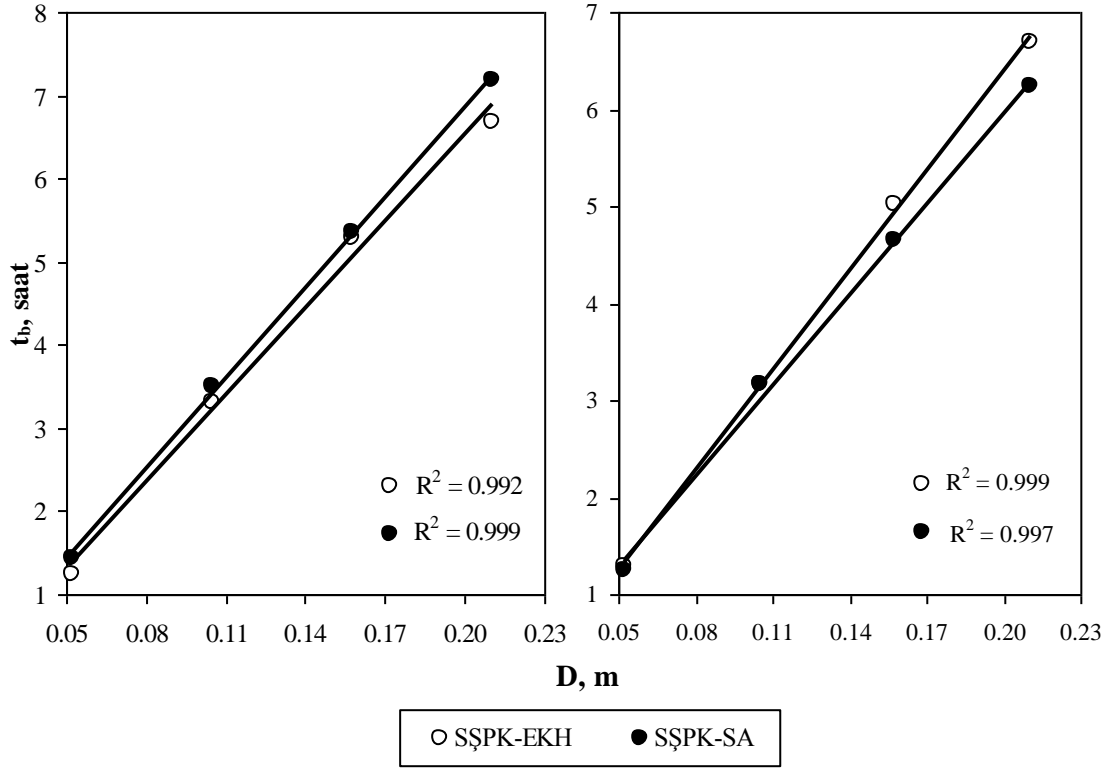
Kolon Yüksekliği, cm	Adsorpsiyon yoğunluğu, mmol/g			
	BR46		BV7	
	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA
5.3	0.421	0.456	0.426	0.439
10.6	0.413	0.441	0.416	0.418
15.9	0.387	0.408	0.387	0.397
21.2	0.350	0.376	0.355	0.370

(Kolonlara yüklenen adsorbent kütleleri EK 2.8’de verilmiştir).

Han ve arkadaşları (2008), sürekli sistemde pirinç kabuğu ile Kongo kırmızısı boyar madde adsorpsiyonunun Bohart-Adams, yatak derinliği servis zamanı, Clark, Wolborska ve Thomas modellerine uygunluğunu araştırmışlardır. Toz haline getirilmiş yaprak ile metilen mavisinin sürekli sistem adsorpsiyonunun Thomas ve Clark modellerine uyduğu ifade edilmektedir (Han vd., 2009).

Bu çalışmada sürekli sistem verilerinin analizi için Eşitlik 5.40’da verilen Bohart-Adams eşitliği kullanılmıştır. Bohart-Adams eşitliği, sürekli akışlı kolon sisteminin etkinliğinin tayin edilebilmesi için yüzey reaksiyon oranı üzerine kurulmuş bir teoridir (Hamdaoui, 2009). Bohart-Adams eşitliğinde  $t_b$ ’ye karşı D grafiğe geçirilerek elde edilen doğruya BDST doğrusu (BDST: Bed depth service time; YDSZ: Yatak derinliğine bağlı servis zamanı) denir ve bu doğrunun eğimi  $N_0/C_0 \cdot V$  değerini ve kayması ise  $1/K \cdot C_0 \cdot \ln(C_0/C_b - 1)$  değerini verir. Böylece, eğim ve kaymadan birim yatak hacmi başına ortalama adsorpsiyon yoğunluğu ( $N_0$ ) ve adsorpsiyon hız sabiti (K) hesaplanabilir. Şekil 9.28’de sürekli sistemde SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 boyar maddelerinin adsorpsiyonu için elde edilen Bohart-Adams doğruları görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere Bohart-Adam eşitliğinden elde edilen regresyon katsayıları 1’e oldukça yakındır. Buna göre, BR46 ve BV7 boyar maddelerinin ŞPK modifiye ürünleri ile sürekli sistem adsorpsiyon proseslerinin Bohart-Adams eşitliği ile tanımlanabileceği söylenebilir.

$D_{min}$ , Bohart-Adams parametrelerinden biri olup,  $t_b = 0$  zamanında çıkış konsantrasyonunun istenilen kırılma noktası konsantrasyonunu (Bu çalışmada 0.1 mmol/L) aşmaması için gerekli minimum yatak derinliğini ifade etmektedir. Eşitlik 5.39’da verildiği gibi, Bohart-Adams eşitliğinde  $t_b = 0$  yazılarak elde edilen eşitlikten  $D_{min}$  hesaplanabilir (Balci, 2007).



**Şekil 9.28.** Boyar madde adsorpsiyonu için Bohart-Adam eşitliği doğruları (Yatak yüksekliği: 5.3, 10.6, 15.9 ve 21.2 cm, yatak çapı: 1.1 cm, örnek miktarı: 4 yatak hacmi, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, BR46 ve BV7 kons.: 1.0 mmol/L, sıcaklık  $\approx 25$  °C,  $pH_b$ : 7.1).

Tablo 9.17’de Bohart-Adams eşitliğinden elde edilen doğruların eğim ve kaymasından belirlenen  $N_0$  ve  $K$  değerleri ve Eşitlik 5.39’dan hesaplanan  $D_{min}$  değerleri verilmektedir. Tablo 9.17 incelendiğinde, boyar maddelerin sürekli sistem adsorpsiyonunda bütün adsorbentler için birim yatak hacmi başına adsorpsiyon yoğunluklarının ( $N_0$ ), BR46 için BV7’ye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Burada da, BV7 için kesikli sistemde belirlenen durumun aksine SŞPK-SA ile elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları SŞPK-EKH’nden elde edilen değerden daha düşüktür. SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyondan hesaplanan Bohart-Adams adsorpsiyon yoğunlukları BR46 için sırasıyla 88.09 ve 91.63 mmol/(L-yatak hacmi), BV7 için ise sırasıyla 86.59 ve 78.91 mmol/(L-yatak hacmi)’dir. Adsorpsiyon kolonu dizayn edilirken Bohart-Adams adsorpsiyon yoğunluğu parametresinden yararlanılarak yaklaşık olarak her bir birim yatak hacmi başına uzaklaştırılabilecek boyar madde miktarını belirlemek mümkündür. Buna göre, boyar madde molekül ağırlıkları da göz önüne alınarak sürekli sistemde 1 litre hacminde ŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile dolgulandırılmış kolondan 1.0 mM başlangıç

**Tablo 9.17.** Boyar madde adsorpsiyonu için Bohart-Adam eşitlik parametreleri (Yatak yüksekliği: 5.3, 10.6, 15.9 ve 21.2 cm, yatak çapı: 1.1 cm, örnek miktarı: 4 yatak hacmi, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, BR46 ve BV7 kons.: 1.0 mmol/L, sıcaklık  $\approx$  25 °C, pH<sub>b</sub>: 7.1)

Sabit	BR46		BV7	
	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA
N <sub>0</sub> , mmol/L	88.09	91.63	86.59	78.91
K, L/mmol.dk	0.080	0.091	0.078	0.126
D <sub>min</sub> , cm	1.31	1.11	1.37	0.93

konsantrasyonundaki BR46 çözeltisi geçmesi halinde sırasıyla 35351 ve 36772 mg BR46'nın ve BV7 çözeltisi geçmesi halinde ise 36143 ve 32937 mg BV7'nin tutulabileceği şeklinde yorumlanabilir.

Batzias ve Sidiras (2007), kayın ağacı talaşı ile sürekli boyar madde adsorpsiyonu inceledikleri çalışmalarında, Bohart-Adams modelinden belirledikleri ortalama adsorpsiyon yoğunluğunun metilen mavisi için 3950 mg/L ve Basic Red 22 için ise 5873 mg/L olduğunu belirtmektedirler. Söz konusu çalışmada 1.8 M'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 100 °C'de işlem görmüş kayın ağacı talaşı ile metilen mavisi ve Basic Red 22 adsorpsiyon yoğunluklarının ise 6648 ve 10240 mg/L olarak bulunduğu ifade edilmektedir.

BR46 ve BV7 adsorpsiyonu için  $t_b = 0$  zamanında çıkış konsantrasyonunun istenilen kırılma noktası konsantrasyonunu aşmaması için gerekli minimum yatak derinliği (D<sub>min</sub>, cm) incelendiğinde, SŞPK-EKH ile doldurulması durumunda yatak yüksekliğinin BR46 için 1.31 cm ve BV7 için 1.37 cm'den; SŞPK-SA ile doldurulması durumunda ise BR46 için 1.11 ve BV7 için ise 0.93 cm az olması gerektiği belirlenmiştir.

### 9.10. Desorpsiyon Çalışmaları

SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7'nin adsorpsiyonu sonucu elde edilen boyar madde yüklü adsorbentler, desorpsiyon işlemine tabi tutularak rejenerasyon kabiliyetleri incelenmiştir. Bu amaçla SŞPK-EKH ve SŞPK-SA, 25 °C sıcaklıkta ve 24 saat süreyle 5.0 mM konsantrasyonundaki BR46 ve BV7 boyar madde çözeltileri ile çalkalanarak boyar madde ile yüklendi. Adsorbentlere yüklenen boyar madde miktarları (adsorpsiyon yoğunlukları) Ek 2.13'te verilmiştir. Boyar madde yüklü bu adsorbentler daha sonra destile su, 0.001 N C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, 0.001 N HCl ve 0.001 N NaOH çözeltileri ile kesikli ve sürekli sistemde desorpsiyon işlemine tabi tutuldu.

### 9.10.1. Kesikli sistemde desorpsiyon

Kesikli sistemde desorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo 9.18'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere, BR46 ve BV7 bazik boyar maddelerinin desorpsiyon verimleri asidik çözeltiler varlığında yüksek ancak NaOH varlığında ise çok düşüktür. Asidik ortamda desorpsiyon eğiliminin yüksek olmasının muhtemel nedeni, adsorbent yüzeyine tutunan boyar madde katyonlarının ortamdaki aşırı  $H^+$  iyonları ile iyon değişimine girmesinden dolayıdır. Ortamdaki  $H^+$  iyonlarının varlığı, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini desorpsiyon yönüne kaydırmaktadır. Kuvvetli bir asit olan HCl varlığında elde edilen desorpsiyon verimi yüksek olmakla beraber boyar madde moleküllerinin tamamı desorbe olmamıştır. Boyar maddenin tamamının desorbe olmamasının, boyar madde molekülleri ve adsorbent yüzeyindeki aktif alanlar arasında bazı komplekslerin oluşmasından kaynaklanabileceği ifade edilmektedir (Mall vd., 2006). Gad ve El-Sayed (2009) ise adsorbentte tutunmuş olan boyar madde moleküllerinin adsorbent yüzeyinden ayrılabilmesi için büyük bir enerjiye ihtiyaç duyduklarını ve bu durumun da desorpsiyonu sınırlayıcı bir etmen olduğunu bildirmektedirler. Destile su ile gerçekleştirilen desorpsiyondan elde edilen verimler, asidik çözeltilerden elde edilen değerlerden biraz düşüktür. Bu durumun, adsorpsiyon sırasında önemli miktarda boyar madde molekülünün adsorbent yüzeyine zayıf bağlarla bağlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim, Wang ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada (2008), boyar madde moleküllerinin su ile desorbe olmasının adsorpsiyonda zayıf bağların varlığıyla, HCl gibi kuvvetli asitlerle desorbe olmasının ise iyon değişimi veya elektrostatik etkileşimin varlığıyla açıklanabileceğini belirtmektedirler. NaOH ile desorpsiyon miktarının düşük olması beklenen bir durumdur. Zira, daha öncede değinildiği gibi

**Tablo 9.18.** Kesikli sistem % desorpsiyon miktarları (Doz: 2 g/L, sıcaklık: 25°C, süre: 12 saat, karıştırma hızı: 200 dev/dk)

Desorpsiyon çözeltisi	% Desorpsiyon			
	BR46		BV7	
	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA
Destile su	27.76	30.61	25.33	27.46
$C_6H_8O_7$	41.57	45.62	39.81	42.60
HCl	46.20	50.70	44.20	47.57
NaOH	4.34	5.43	3.51	4.17

(Boyar madde yüklü adsorbentlerin adsorpsiyon yoğunlukları Ek 2.13'de verilmiştir.)

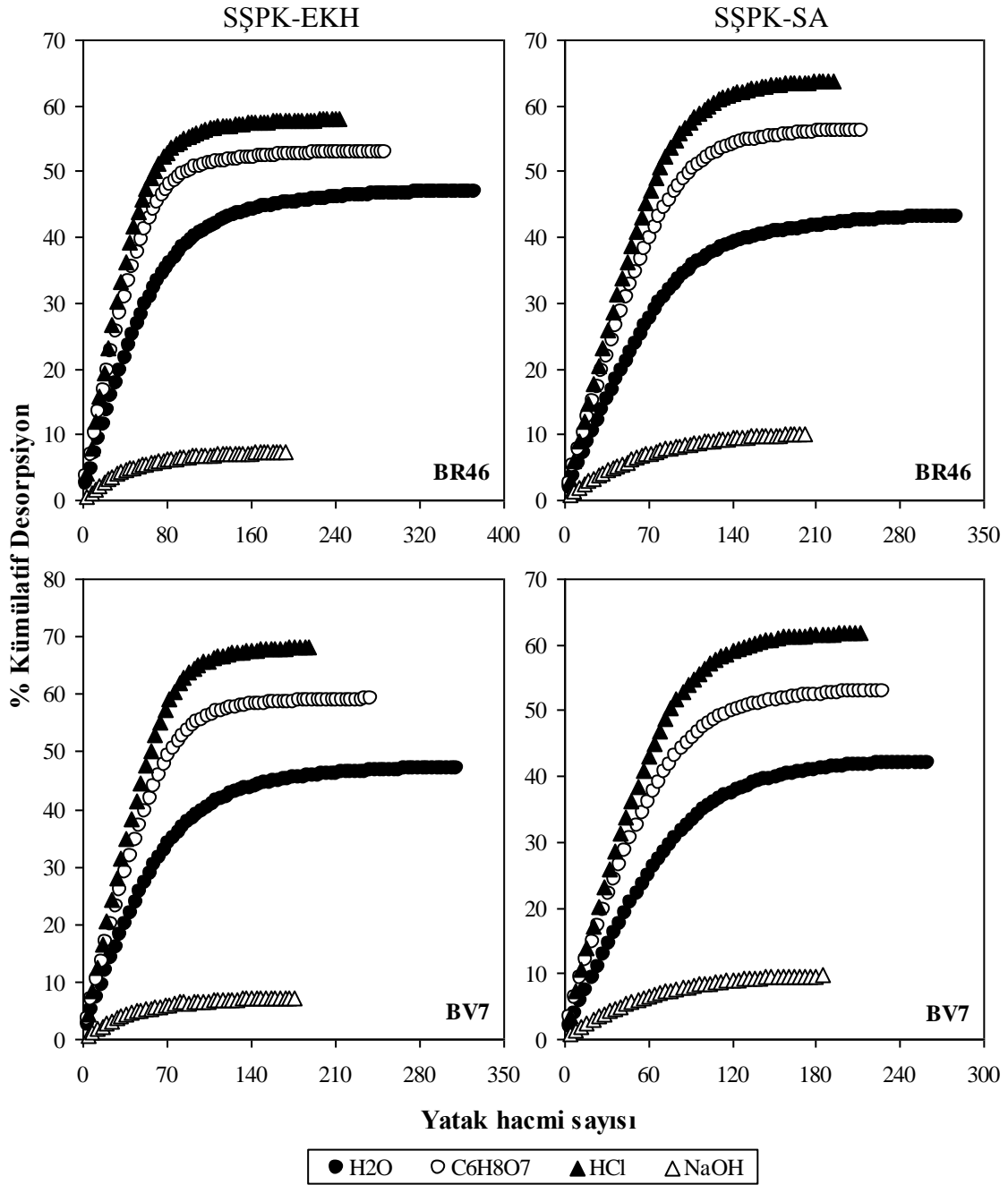
gibi ortamdaki OH<sup>-</sup> iyonları adsorpsiyonu olumlu yönde etkilerken, desorpsiyonu da önleyici bir etkiye sahiptir.

### 9.10.2. Sürekli sistemde desorpsiyon

Pratik olarak adsorpsiyon işlemleri sürekli sistemlerde gerçekleştirilmesi nedeniyle adsorbentlerin rejenerasyonu da sürekli sistemde gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla, boyar madde yüklü SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile sürekli sistemde desorpsiyon çalışması gerçekleştirildi. Sürekli sistem desorpsiyon deneyleri destile su, 0.001 N C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, 0.001 N HCl ve 0.001 N NaOH çözeltileri ile 10 cm<sup>3</sup> yatak hacmi olacak şekilde dolgulandırılmış kolonlarda gerçekleştirilmiştir.

Şekil 9.29'da BR46 ve BV7 yüklü SŞPK-EKH ve SŞPK-SA'nın sürekli sistemde desorpsiyonu için alınan yatak hacmi sayısı ile % kümülatif desorpsiyonun değişimi, Tablo 9.19'da ise SŞPK-EKH ve SŞPK-SA için hesaplanan % kümülatif desorpsiyon miktarları verilmiştir. Şekil 9.29 incelendiğinde, HCl çözeltisi ile desorpsiyonun sitrik asit çözeltisi ve su ile desorpsiyona göre daha kısa sürede dengeye vardığı görülmektedir. Sürekli sistemde de en iyi desorpsiyon verimi HCl çözelti ile elde edilmiştir. BR46 yüklü SŞPK-SA'nın ve SŞPK-EKH'nün HCl çözeltisi ile desorpsiyonundan elde edilen verimler sırasıyla % 63.70 ve % 57.93'dir. BV7 yüklü SŞPK-SA ve SŞPK-EKH'nün HCl çözelti desorpsiyon verimleri ise sırasıyla % 61.79 ve % 68.10'dur. NaOH çözeltisiyle elde edilen desorpsiyon verimleri ise düşüktür.

Bu çalışmada, adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında adsorbentlerin yapısında ne tür değişimlerin olduğunu ve adsorpsiyonun nasıl bir mekanizma ile gerçekleştiğini ortaya koymak amacıyla, BR46 ve BV7 boyar maddeleri yüklenmiş ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerinin ve desorpsiyon sonrası elde edilen bakiyelerin FTIR spektrumları belirlenmek istendi. Ancak, ŞPK ve ŞPK modifiye ürünlerinin IR analizi için hazırlanan KBr'lü disklerinde 5 mg örnek kullanılırken, eser miktarda boyar maddenin dahi KBr'lü diske renk vermesi ve analiz sırasında bu renkli disklerden ışığın geçememesi nedeniyle BR46 ve BV7 boyar maddelerinin ve yüzeyine boyar madde adsorbe olmuş adsorbentlerin analizi için hazırlanan KBr'lü diskler, en fazla 0.1 mg örnek alınarak kademeli seyreltme ile hazırlanabilmiştir. Ayrıca, spektrumlarda BR46 ve BV7 boyar maddelerinin girişim yapıları söz konusudur. Bu gibi nedenlerle ŞPK ve ŞPK modifiye ürün spektrumlarının, boyar madde adsorplamış ŞPK ve ŞPK modifiye ürün spektrumları ile kıyaslanması ile doğru veya uyumlu sonuçlar elde edilemeyeceği kanaatine varıldı.



**Şekil 9.29.** BR46 ve BV7 için sürekli sistem % kümülatif desorpsiyon miktarları (Yatak yüksekliği: 10.6 cm, kolon çapı: 1.1 cm, örnek hacmi: 40 cm<sup>3</sup>, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, desorpsiyon çözeltileri: Destile su, 0.001 N C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, 0.001 N HCl ve 0.001 N NaOH, sıcaklık ≈ 25 °C).

Boyar maddenin adsorbent yüzeyinden adsorpsiyonu, dolayısı ile desorpsiyonu hakkında yorum yapabilmek için adsorpsiyonun ne şekilde meydana geldiği ve boyar maddenin adsorbent yüzeyine hangi bağlarla bağlı olduğu konusu hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sırasında elde edilen kinetik ve izoterm verilerinden, Arrhenius eşitliğinden elde edilen aktivasyon enerji

**Tablo 9.19.** Sürekli sistemde kümülatif % desorpsiyon (Yatak yüksekliği: 10.6 cm, kolon çapı: 1.1 cm, örnek hacmi: 40 cm<sup>3</sup>, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, sıcaklık≈ 25 °C)

Elüsyon çözeltisi	% Desorpsiyon			
	BR46		BV7	
	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA
Destile su	46.89	43.06	47.01	42.03
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	52.97	56.21	59.00	52.87
HCl	57.93	63.70	68.10	61.79
NaOH	7.31	10.02	7.21	9.67

(Desorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon yoğunlukları Ek 2.13’de verilmiştir.)

değerlerinden adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli bilgiler edinilmiştir. Genel olarak 35-40 kJ/mol değerinden düşük entalpi değerlerine sahip adsorpsiyon prosesleri fiziksel karakterli olarak tanımlanırlar. BR46 ve BV7 boyar maddelerin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için entalpi değerleri 17-23 kJ/mol arası değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Entalpi değişimlerine göre adsorpsiyonun fiziksel bir adsorpsiyon olduğu söylenebilir. ŞPK modifiye ürünleri ile BR46 ve BV7 adsorpsiyonunun Giles’e göre H-tipi olması nedeniyle adsorpsiyonda kimyasal mekanizmaların varlığının söz konusu olduğu söylenebilir. Dubinin-Radushkevich izotermi enerji değerleri BR46 ve BV7 boyar maddelerinin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için 6.9-9.1 kJ/mol arasında bulunmuştur. Bu değer 8-16 kJ/mol olması adsorpsiyonun üzerine iyon değişiminin etkin olduğu durumu temsil etmektedir. Dolayısı ile BR46 ve BV7 adsorpsiyonunda fiziksel adsorpsiyon ve iyon değişimi mekanizmalarının varlığından söz etmek mümkündür. Arrhenius eşitliği yardımıyla boyar madde adsorpsiyonu için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. BR46 ve BV7 için hesaplanan aktivasyon enerjileri 10-18 kJ/mol arasındadır. Buna göre, adsorpsiyon prosesinde daha çok fiziksel mekanizmaların etkin olduğu söylenebilir. Son olarak, Tablo 9.19’den görüleceği üzere, uygun şartlar sağlandığında belli bir miktar boyar madde desorbe olurken bir miktar boyar madde desorbe olmamaktadır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri tersinmez yani geri dönüşümü olmayan işlemlerdir, fiziksel adsorpsiyon işlemleri ise geri dönüşümlüdür. Boyar madde moleküllerinin sadece bir kısmının desorbe olması boyar madde molekülleri ile yüzey arasında bazı kimyasal reaksiyonların oluştuğu fikrini akla getirmektedir. Buna göre, SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 ve BV7 boyar madde adsorpsiyonunun proseslerinde kimyasal mekanizmalar var olmakla beraber fiziksel mekanizmaların etkin olduğu söylenebilir.

## 10. SONUÇLAR

Şeker pancarı küspesi, şeker pancarı küspesinin sodyum hidroksit ile modifikasyonu sonucu elde edilen saponifiye ürün ve SŞPK'nün ikinci kademedeki formaldehit, epiklorohidrin, sitrik asit ve fosforik asit ile modifikasyonundan elde edilen ürünler ile atıksulardan Basic Red 46 ve Basic Violet 7 boyar maddelerinin uzaklaştırılmasının araştırıldığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Şeker pancarı küspesi ve ŞPK modifiye ürünlerinin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için yapılan analiz sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir;
  - a) Şeker pancarı küspesinin modifikasyonu sonucunda katyon değiştirme kapasitesinin arttığı belirlendi. ŞPK'nin katyon değiştirme kapasitesi 0.83 meş/g iken, şeker pancarı küspesinin modifikasyonu sonucu elde edilen SŞPK'nin katyon değiştirme kapasitesi 1.28 meş/g, SŞPK-F'nün 1.06 meş/g, SŞPK-EKH'nün 1.17 meş/g, SŞPK-SA'nün 2.56 meş/g ve SŞPK-FA'nün ise 1.83 meş/g olduğu tespit edildi.
  - b) Şeker pancarı küspesinin modifikasyona uğratılmasıyla hidrasyon özelliklerinde önemli derecede iyileşmelerin olduğu tespit edildi. Bu iyileşmenin en bariz olduğu örnek, SŞPK-EKH'dür. ŞPK'nin şişme kapasitesi 6.72 mL/g iken epiklorohidrin ile modifikasyonu sonucu bu değer 0.79 mL/g'a kadar düşmüştür. Şişme kapasitesi, su tutma kapasitesiyle ilişkili olduğundan modifiye ürünlerin su tutma kapasitelerinde de önemli derecede azalmalar olmuştur. Su tutma kapasitesi ŞPK için 7.94 g/g ve SŞPK-EKH için ise 1.03 g/g olarak belirlendi.
  - c) Şeker pancarı küspesinin modifikasyonu ile elde edilen ürünlerin su ile temas ettirilmesi sonrası elde edilen süzüntülerden belirlenen kimyasal oksijen ihtiyacı ve asitte ve suda çözünen madde miktarı ŞPK'ne göre azalmaktadır.
  - d) ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile Cu(II) ve metilen mavisi tutma testleri sonucunda en yüksek kapasite değerleri SŞPK-SA ile elde edildi. SŞPK-SA'nün Cu(II) ve metilen mavisi tutma kapasiteleri sırasıyla 2.67 meş/g ve 218.5 mg/g'dır.
  - e) ŞPK ve modifiye ürünlerin FTIR sonuçları ŞPK iskeletinin selüloz yapısında olduğunu ve karboksilik gruplar içerdiğini göstermektedir. SŞPK yapısında sodyum hidroksit ile muamele sonucu karboksilik grupların azaldığı fakat ŞPK'nin bir

çoklu karboksilli asit olan sitrik asit ile modifikasyonu sonucu elde edilen SŞPK-SA'nde ise karboksil gruplarının miktarının arttığı belirlendi.

2. BR46 ve BV7 boyar maddeleri için pH 1-12 arasında ve 350-800 nm dalga boyları arasında absorbans değer tayinleri yapılmıştır. Bu analizden elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir;
  - a) BR46 için maksimum absorbanslar pH 7-8 arasında ve 531 nm'de belirlendi. Boyar madde çözelti pH'sının 8'den 12'ye çıkarılmasıyla ölçülen absorbansın % 88 oranında düştüğü gözlemlendi. pH'nın tekrar 7-8 değerlerine getirilmesi durumunda ise absorbansın eski değerine geri dönmediği ve % 25 oranında maksimum absorbanstan kayıplar olduğu tespit edildi.
  - b) BV7'nin maksimum pik verdiği dalga boyu 542 nm ve pH ise 7-8 arasındadır. Bu boyar madde için pH 12 de belirlenen absorbans değeri pH 7-8 arasında belirlenen değerden yaklaşık % 65 oranında daha azdır. pH'nın 12'ye ayarlanmasından sonra tekrar 7-8 aralığına getirilmesi durumunda belirlenen absorbansın, pH'sı 7-8 aralığındaki boyar madde çözelti için belirlenen absorbanstan % 20 daha küçük olduğu ve pH'nın 8'in üzerine çıkmasıyla bir miktar rengin kendiliğinden kaybolduğu belirlendi.
3. Şeker pancarı küspesi ve modifiye ürünleri ile boyar madde adsorpsiyonuna pH ve dozun etkisi 0.5-10 g/L doz ve  $pH_b \geq 2-10$  aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir;
  - a) BR46 ve BV7 için  $2 < pH_b < 6$  arası pH değerlerinde, adsorbent yüzeyi büyük oranda  $H^+$  iyonları tarafından işgal edildiği için yüzeye adsorplanan boyar madde katyonlarının miktarı düşüktür.  $pH_b \geq 7$  şartlarında ise bütün adsorbentler için 5 ve 10 g/L doz ile % 100'e varan adsorpsiyon verimleri elde edilmektedir. Bu nedenle 5 ve 10 g/L doz ile elde edilen değerlerle kıyaslanarak en uygun dozun 2 g/L olduğu tespit edildi. Renk kaybına neden olması sebebiyle  $pH_b > 8$  olması istenmeyen bir durum olduğundan  $pH_b \sim 7$  adsorpsiyon için en elverişli pH değeri olarak seçildi.
  - b) BR46 ve BV7 boyar maddelerinin ŞPK ve modifiye ürünleri ile adsorpsiyonundan sonra elde edilen süzüntülerin  $pH_s$  değerlerinin, bu adsorbentlerin destile su ile aynı şartlarda çalkalanması sonrası ölçülen  $pH_s$  değerleriyle kıyaslandığında daha küçük olduğu tespit edildi. Bu durum, bazik boyar maddenin adsorbent yüzeyine tutunurken ortama  $H^+$  iyonlarının salındığının ve bazik boyar madde katyonları ile

$H^+$  iyonlarının yer değiştirdiğinin bir göstergesidir. Buna göre, adsorpsiyonun belli bir miktarının iyon değişimi şeklinde cereyan ettiği söylenebilir.

- c) BR46 için 25 C’de  $pH_b$  7.1 ve 2 g/L dozda 200 dev/dk hızla 12 saat çalkalamak suretiyle gerçekleştirilen deneylerden elde edilen adsorpsiyon değerleri şPK, şşPK, şşPK-F, şşPK-EKH, şşPK-SA ve şşPK-FA için sırasıyla % 71.08, 76.43, 74.48, 83.96, 84.93 ve 71.21 olarak hesaplandı. Adsorbentlerin BR46 adsorpsiyon yüzdeleri büyükten kge doğru şşPK-SA> şşPK-EKH> şşPK> şşPK-F> şşPK-FA> şPK şeklinde sıralanmaktadır. Buna göre, adsorpsiyon yoğunluğu en yüksek adsorbent şşPK-SA’dr. Hidratasyon zellikleri de göz önüne alındığında BR46 uzaklaştırmak için en etkili adsorbentlerin şşPK-EKH ve şşPK-SA’nn olduğu söylenebilir.
- d)  $pH_b$ ’sı 7.1 olan BV7 zeltilerinin 25 C’de, 2 g/L dozdaki adsorbentlerle 200 dev/dk hızla 12 saat çalkalama sonrası belirlenen şPK, şşPK, şşPK-F, şşPK-EKH, şşPK-SA ve şşPK-FA ile BV7 giderilme miktarları sırasıyla % 70.80, 75.73, 72.12, 80.99, 82.14 ve 70.14 olarak belirlendi. BV7 için boyar madde uzaklaştırma verimleri büyükten kge doğru şşPK-SA> şşPK-EKH> şşPK> şşPK-F> şPK> şşPK-FA şeklinde sıralanabilir. Bu sonuçlar ışığında, karakteristik özellikler de göz önüne alınarak BV7 adsorpsiyonu için en uygun adsorbentlerin şşPK-EKH ve şşPK-SA olduğu söylenebilir.
4. şşPK-EKH ve şşPK-SA ile BR46 ve BV7 boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelendi ve boyar madde çözeltisi konsantrasyonun artmasıyla elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlendi. Bununla beraber, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla boyar madde molekülleri ile adsorbent arasındaki etkileşimlerinin sayısı da arttığından adsorplanan boyar madde miktarı da artmaktadır. Diğer taraftan, boyar madde başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla beraber birim kütle boyar madde başına düşen aktif alanların sayısı azaldığından % adsorplanan boyar madde miktarı azalmaktadır.
5. Sıcaklığın artışıyla beraber boyar madde moleküllerinin adsorbent dışındaki sınır tabakaya doğru difüzlenme hızının artması, boyar madde çözeltisinin viskozitesinin düşmesi ve yüzeydeki aktif alanlarla etkileşmeye uğrayan yeterli enerjiye sahip boyar madde molekl sayısının artması sebebiyle şşPK-EKH ve şşPK-SA ile BR46 ve BV7 adsorpsiyon yoğunlukları artmaktadır.

6. 0.1-2.5 mM başlangıç konsantrasyonlarındaki BR46 ve BV7 çözeltilerinin 25-55 °C arasındaki sıcaklıklarda SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile süreye bağlı adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Ayrıca, 0.5 mM başlangıç konsantrasyonundaki çözeltiler ile 25-55 °C arası sıcaklıklarda süreye bağlı olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler, yalancı birinci mertebe (Lagergren), yalancı ikinci mertebe, modifiye Freundlich, por difüzyonu, Elovich ve Bangham kinetik modellerine uygulanarak adsorpsiyon kinetiği incelendi. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;
- Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine genel olarak olumlu etkileri vardır. Sıcaklığın artmasıyla beraber dengede adsorplanan boyar madde miktarı ve adsorpsiyon hızının arttığı belirlendi.
  - Şeker pancarı küspesi modifiye ürünleriyle gerçekleştirilen boyar madde adsorpsiyon işlemlerinin tamamının 360 dk içinde dengeye geldiği tespit edildi.
  - Kinetik modele uyumluluğu gösteren regresyon katsayıları dikkate alınarak tüm adsorpsiyon proseslerinin özellikle yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygunluk gösterdiği belirlendi.
  - Yalancı ikinci mertebe eşitlikten BR46 çözeltisinin SŞPK-EKH ile boyar madde adsorpsiyon hız sabitleri 25 ve 55 °C için sırasıyla 0.211 ve 0.400 g/mmol.dk olarak hesaplandı. Bu sıcaklıklarda 360 dakika sonunda elde edilen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları ise sırasıyla 0.202 ve 0.221 mmol/g'dır.
  - SŞPK-SA ile BR46 adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik modelden hesaplanan hız sabitleri 25 °C'de 0.238 g/mmol.dk ve 55 °C'de 0.379 g/mmol.dk olarak bulunurken bu sıcaklıklarda hesaplanan deneysel adsorpsiyon yoğunlukları sırasıyla 0.204 ve 0.228 mmol/g'dır.
  - BV7'nin SŞPK-EKH ile adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik eşitlik hız sabiti değerleri 25 °C'de 0.184 g/mmol.dk ve 55 °C'de 0.324 g/mmol.dk olarak hesaplandı. Bu sıcaklıklarda deneysel adsorpsiyon yoğunlukları 25 ve 55 °C'de sırasıyla 0.193 ve 0.218 mmol/g olarak belirlendi.
  - BV7'nin SŞPK-SA ile adsorpsiyon prosesini en iyi tanımlayan model olan yalancı ikinci mertebe kinetik modelden belirlenen hız sabiti  $k_2$ , 25 °C'de 0.187 g/mmol.dk ve 55 °C ise 0.279 g/mmol.dk'dır. Bu iki sıcaklık değerinde belirlenen deneysel adsorpsiyon yoğunlukları sırasıyla 0.198 ve 0.223 mmol/g olarak hesaplandı.
  - Elovich izoterminden elde edilen  $\alpha$  ve  $\beta$  değerleri, adsorpsiyon prosesi üzerine sıcaklığın nasıl bir etki ettiğini göstermektedir. Buna göre, sıcaklığın artmasıyla

beraber  $\alpha$  değeri önemli derecede ve  $\beta$  değeri ise bir miktar artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla,  $\alpha$  değerinin artması sıcaklığın reaksiyon hızı üzerine olumlu,  $\beta$  değerinin artması ise sıcaklığın reaksiyon hızı üzerine olumsuz etkileri olduğuna işaretir. Buna göre sıcaklık artışının hem olumlu hem de olumsuz etkileri vardır.

7. Boyar madde adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeye hız sabitlerinden faydalanılarak Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjileri hesaplandı. BR46'nın SŞPK-EKH ile adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi 17.27 kJ/mol, SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için ise 12.84 kJ/mol olarak hesaplandı. BV7'nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonundan elde edilen aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 15.31 ve 10.82 kJ/mol'dur. Bu boyar maddelerin adsorpsiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin 10-18 kJ/mol arasında olması adsorpsiyonun fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu düşündürmektedir.
8. Boyar maddelerin dengedeki adsorpsiyon yoğunluklarının ( $q_e$ ) dengedeki boyar madde konsantrasyonları ( $C_e$ ) ile değişimi incelenmiştir. Çok düşük konsantrasyonlardaki boyar madde çözeltilerinin tamamen adsorbe olmaları nedeniyle adsorpsiyon izoterm eğrilerinin Giles'e göre H-tipi izoterm eğrisine benzediği belirlenmiştir. H-tipi izoterm, L-tipi izoterm bir çeşiddir ve adsorpsiyon prosesinin L-tipi izoterm benzemesi adsorpsiyonda kimyasal etkileşimlerin var ve etkin olduğunu gösteren bir kanıt olarak görülmektedir.
9. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Frumkin ve Elovich izotermine uygulandı ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi.
  - a) BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için denge anında elde edilen verilerinden hesaplanan regresyon katsayılarının altı izoterm için de yüksek olduğu ve en yüksek katsayıların Langmuir izotermine ait olduğu tespit edildi. 25 °C'de BR46'nın her iki adsorbent ile adsorpsiyonundan elde edilen maksimum adsorpsiyon yoğunluklarının SŞPK-EKH ve SŞPK-SA için sırasıyla 0.447 ve 0.476 mmol/g olduğu ve sıcaklıkla beraber maksimum adsorpsiyon yoğunluklarının arttığı belirlendi.
  - b) BR46'nın adsorpsiyonu için 25 °C ve 55 °C'de Dubinin-Radushkevich izoterminden belirlenen adsorpsiyon enerjileri sırasıyla SŞPK-EKH için 6.901 kJ/mol ve 8.452 kJ/mol, SŞPK-SA için ise sırasıyla 7.001 kJ/mol ve 8.839 kJ/mol'dür.

- c) BV7'nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu tespit edildi. Lagmuir izoterminden maksimum adsorpsiyon yoğunlukları SŞPK-EKH için 25 ve 55 °C'de sırasıyla 0.452 ve 0.511 mmol/g ve SŞPK-SA için ise sırasıyla 0.457 ve 0.510 mmol/g olarak hesaplandı.
- d) BV7 adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi enerji değerleri SŞPK-EKH için 25 °C'de 6.934 kJ/mol ve 55 °C'de 8.513 kJ/mol, SŞPK-SA için 25 °C'de 7.217 kJ/mol ve 55 °C'de 9.054 kJ/mol olarak hesaplandı.
- e) BR46 ve BV7'nin ŞPK modifiye ürünleri ile adsorpsiyon için 25-55 °C arasındaki sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izoterminden elde edilen enerji değerlerinin 6.9-9.1 kJ/mol arasında olduğu tespit edildi. Bu değerlerin 8-16 kJ/mol arasında olmasının proste iyon değişiminin etkin olduğu durumu ifade ettiği göz önüne alınarak, BR46 ve BV7 boyar maddelerin adsorpsiyonu için belirlenen enerji değerlerinin alt sınır civarında olması nedeniyle, adsorpsiyon proseslerinde iyon değişiminin var olduğu ve adsorpsiyon sıcaklığının artırılması ile bu mekanizmanın etkinliğinin arttığı söylenebilir.
- f) Bazik boyar maddelerin şeker pancarı küspesi modifiye ürünleri ile adsorpsiyonu için Langmuir izotermi boyutsuz sabit değerlerinin,  $0.011 < R_L < 0.027$  olduğu ve adsorpsiyon proseslerinin uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.
- g) Langmuir izoterminden hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri BR46 ve BV7 için 55 °C'de SŞPK-SA ile elde edildi. BR46 ve BV7 için bu değerler sırasıyla 0.503 ve 0.510 mmol/g olarak hesaplandı.
- h) BR46 ve BV7 için 25-55 °C arasındaki sıcaklıklar Langmuir sabiti b'den yararlanılarak elde edilen entalpi değişimi değerlerinin 17.15-22.86 kJ/mol arasında olduğu belirlendi. Hesaplanan entalpi değişim değerlerine göre bu boyar maddelerin ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile adsorpsiyonunun endotermik karakterde olduğu söylenebilir.
10. BR46 ve BV7 boyar maddelerinin sürekli sistemde adsorpsiyonu SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile doldurulmuş, 4 mL/dk akış hızında, sürekli ve yukarı akışlı 1.1 cm iç çaplı ve 5, 10, 15 ve 20 cm<sup>3</sup> yatak hacmindeki cam kolonlarda incelendi. Sürekli sistemden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;
- a) BR46 ve BV7 sürekli sistem adsorpsiyonunda çıkış anı konsantrasyonunun giriş anı konsantrasyonunun % 10'una ulaşıldığı anın kırılma noktası, % 90'ına ulaşıldığı anın ise doyma noktası olduğu belirlendi.

- b) % 10'luk kırılma noktasına ulaşıncaya kadar alınan yatak hacmi sayısı SŞPK-SA için SŞPK-EKH'nden daha büyük ve % 90'lık doyma noktasına ulaşıncaya kadar alınan yatak hacmi sayısı ise SŞPK-EKH'nden daha küçüktür.
- c) 21.2 cm boyundaki kolonda SŞPK-SA ile kırılma noktasına kadar arıtılan boyar maddeli çözelti hacmi BR46 için 1.74 litre ve BV7 için ise 1.58 litre olduğu belirlendi. Buna karşılık bu kolonda, kırılma noktasına ulaşıncaya kadar SŞPK-EKH yüklü kolonda 1.60 litre BR46 ve 1.48 litre BV7 arıtılabildiği görülmüştür.
- d) Her bir adsorbent ile doyma noktasına kadar arıtılabilen çözelti hacmi hemen hemen aynıdır. Doyma noktasına ulaşıncaya kadar 21.2 cm yüksekliğinde SŞPK-EKH yüklü kolondan 3.84 litre BR46 ve 3.80 litre de BV7 çözeltisi geçmiştir. 21.2 cm yüksekliğinde SŞPK-SA yüklü kolondan, BR46'nın adsorpsiyonu sırasında 3.00 litre ve BV7'nin adsorpsiyonu sırasında 3.14 litre çözelti geçtiğinde doyma noktasına ulaşılmaktadır.
- e) Sürekli sistem için kolon adsorpsiyon yoğunlukları belirlendi ve yatak yüksekliğinin artmasıyla bütün adsorbentler için adsorpsiyon yoğunluklarının azaldığı tespit edildi. BR46 çözeltisinin 5.3 cm yatak yüksekliğindeki SŞPK-SA yüklenmiş kolondaki adsorpsiyon yoğunluğu 0.456 mmol/g iken 21.2 cm yatak yüksekliğinde bu değer 0.376 mmol/g'a kadar düşmüştür. BV7 için 5.3 ve 21.2 cm yatak yüksekliğindeki SŞPK-SA doldurulmuş kolondaki adsorpsiyon yoğunlukları ise sırasıyla 0.439 ve 370 mg/g'dır.
- f) Sürekli sistemde elde edilen adsorpsiyon yoğunlukları, Langmuir izoterminden elde edilen maksimum tek tabaka adsorpsiyon yoğunlukları ile kıyaslandığında, kesikli sistemde elde edilen değerlerin daha yüksek olduğu görüldü. Kesikli sistemde 25 °C'de BR46 ve BV7'nin SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon yoğunlukları 0.476 ve 0.457 mmol/g iken sürekli sistemde 5.3 cm yatak yüksekliğinde SŞPK-SA yüklü kolondan BR46 ve BV7 adsorpsiyonu için bu değerler sırasıyla 0.456 ve 0.439 mmol/g olarak hesaplandı.
- g) Bohart-Adams eşitliğinden birim yatak hacmi başına adsorpsiyon yoğunlukları SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile BR46 adsorpsiyonu için sırasıyla 88.09 ve 91.63 mmol/L, BV7 adsorpsiyonu için ise sırasıyla 86.59 ve 78.91 mmol/(L-yatak hacmi) olarak belirlendi.

- h) Bohart-Adams eşitliğinden  $t_b=0$  zamanında çıkış konsantrasyonunun istenilen kırılma noktası konsantrasyonunu aşmaması için gerekli minimum yatak derinliğinin her iki boyar maddenin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için 0.93 cm'den daha küçük olmaması gerektiği tespit edildi.
11. Adsorbentlerin rejenerasyonunun mümkün olup olmadığını belirlemek amacıyla kesikli ve sürekli sistemde desorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;
- a) 0.001 N  $C_6H_8O_7$ , 0.001 N HCl, 0.001 N NaOH çözeltileri ve destile su ile kesikli sistemde gerçekleştirilen desorpsiyon işlemi sonucunda BR46 ve BV7 bazik boyar maddelerin HCl çözeltisiyle desorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu belirlendi. SŞPK-SA'nüne adsorbe olmuş BR46, HCl ortamında % 46.20 oranında desorbe olurken sitrik asit ortamında ise % 41.57 oranında desorbe olmaktadır.
- b) Sürekli sistemde gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinde de bazik boyar madde yüklü adsorbentlerin desorpsiyonun asidik şartlarda daha yüksek olduğu, NaOH ortamında ise desorpsiyon miktarının çok düşük olduğu belirlendi. Asidik ortamda desorpsiyon eğiliminin yüksek olmasının muhtemel nedeni, adsorbent yüzeyine tutunan boyar madde katyonlarının ortamdaki aşırı  $H^+$  iyonları yer değişimine girmesindedir. Ortamdaki  $H^+$  iyonlarının varlığı adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini desorpsiyon yönüne kaydırmaktadır.
- c) BR46 yüklü SŞPK-SA'nün HCl ile desorpsiyon verimi % 63.70, BR46 yüklü SŞPK-EKH'nün yine aynı çözelti ile desorpsiyon verimi ise % 57.93'dır. BV7 yüklü SŞPK-SA ve SŞPK-EKH'nün HCl çözeltisi ile desorpsiyon verimleri sırasıyla % 61.79 ve % 68.10'dur.
- d) BR46 ve BV7 boyar maddelerinin önemli derecede destile su ortamına desorbe olduğu belirlenmiştir. Bu durumun, bazı bazik boyar madde moleküllerinin yüzeye zayıf bağlarla bağlı olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.
- e) Kimyasal adsorpsiyonun işlemleri geri dönüşümsüz, fiziksel adsorpsiyon işlemleri ise geri dönüşümlüdür. Şeker pancarı küspesi ve modifiye ürünlerinin kesikli ve sürekli sistemde desorpsiyon çalışmaları, adsorbent yüzeyine tutunan boyar maddelerin bir miktarının desorbe olabildiğini göstermiştir. Bu durum, adsorpsiyonda fiziksel etkileşimlerin yanında kimyasal bağlanmaların da var olabileceği fikrini akla getirmektedir.

Sonuç olarak, şeker pancarından şeker üretimi sırasında bir yan ürün olarak açığa çıkan şeker pancarı küspesinin saponifikasyonunu müteakip epiklorohidrin ve sitrik asit ile modifiye edilerek elde edilen ve katyon değiştirme kapasitesi artırılmış olan SŞPK-EKH ve SŞPK-SA'nün BR46 ve BV7 bazik boyar maddelerinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılması mümkündür. Şeker pancarı küspesi ucuz ve bol bulunan bir malzemedir. Şeker pancarı küspesinin modifikasyon işlemleri basit ve yüksek ısı gerektirmemektedir. Şeker fabrikasyonu sırasında açığa çıkan ısıların ve kondens sularının varlığı da düşünüldüğünde, bu adsorbentlerin şeker fabrikasında yapılması kolay ve çok daha ekonomik görünmektedir. Şeker fabrikası civarında bulunan tekstil fabrikalarının atıksularının arıtımı için bu adsorbentlerin kullanılması, hem üretim hem de taşıma maliyetini minimize edecektir. Ayrıca, adsorbentlere tutunan boyar maddelerin uygun şartlar sağlandığında önemli derecede desorbe olabilmesi, adsorbentlerin tekrar tekrar kullanılmasına imkan sağlayacaktır. Buna ilave olarak, her bir boyar madde için boyama işlemleri sonunda oluşan atıksuların ayrı yerlerde toplanması halinde, bu atıksuların şeker pancarı küspesi modifiye ürünleri ile adsorpsiyonunu müteakip desorpsiyonu gerçekleştirilerek konsantre boyar madde çözeltileri elde etmek ve bu çözeltileri tekrar boyama işleminde kullanmak mümkün olabilir.

**KAYNAKLAR**

- Abbasi, M. ve Asl, N.R., 2008, Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, 153: 942-947.
- Abdel-Aal, S.E., Gad, Y.H. ve Dessouki, A.M., 2006, Use of rice straw and radiation modified maize strach/acrylonitrile in the treatment of wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, B129: 204-215.
- Abdullah, A.G.L., Salleh, M.A.M., Mazlina, M.K.S., Noor, M.J.M.M., Osman, M.R., Wagiran, R. ve Sobri, S., 2005, Azo dye removal by adsorption using waste biomass: Sugarcan bagasse, *International Journal of Engineering and Technology*, 2: 8-13.
- Adak, A., Bandyopadhyay, M. ve Pal, A., 2005, Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant modified alumina, *Separation and Purification Technology*, 44: 139-144.
- Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J. ve Lhadi, E., 2005, Photocatalytic degradation of azo dyes Reactive Black 5 and Reactive Yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *Applied Catalysis B*, 57: 55-62.
- Ahmad, A., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H. ve Hashim, R., 2009, Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 150: 357-365.
- Ahmedna, M., Johns, M.M., Clarke, S.J., Marshall, W.E. ve Rao, R.M., 1997, Potential of agricultural by product based activated carbons for use in raw sugar decolorization, *Journal of Science Food Agricultural*, 75: 117-124.
- Ahmedna, M., Marshall, W.E. ve Rao, R.M., 2000, Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Bioresource Technology*, 71:113-123.
- Aharoni, C. ve Ungarish, M., 1977, Kinetics of activated chemisorption. Part II. Theoretical methods, *Journal of Chemical Society Faraday Transaction*, 1: 456-464.
- Akbal, F., 2005, Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286: 455-48.
- Aksu, Z. ve Isoglu, I.A., 2006, Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, B137: 418-430.
- Aksu, Z. ve Isoglu, I.A., 2007, Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(II) ions: Equilibrium modeling, *Chemical Engineering Journal*, 127: 177-188.
- Alaton, A., Balcioglu, A. ve Bahnemann, D.W., 2002, Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes, *Water Research*, 36:1143-1154.
- Al-Ghouti, M., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.NM. 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 Interface Science*, 287: 6-13.
- Al-Ghouti, M., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.NM. ve Allen, S., 2009, Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 165: 589-598.
- Alpar, S.R., 1969, Organik Sınai Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları No: 1505 ,Kimya Fakültesi, No: 2, Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul.
- Alparslan, S., 2003, Color Removal from Textile Wastewater by Sequential Anaerobic-Aerobic Treatment System, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- Alpat, S.K., Özbayrak, Ö., Alpat, Ş. ve Akçay, H., 2008, The adsorption kinetics and removal of cationic Dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 151: 213-220.
- Altundoğan, H.S., 2005, Cr(VI) Removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp, *Process Biochemistry*, 40:1443-1452.
- Altundogan, H.S., Bahar, N., Mujde, B. ve Tümen, F., 2007-a, The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr(VI) removal, *Journal of Hazardous Materials*, 144:255-264.
- Altundoğan, H.S., Arslan, N.E. ve Tümen, F., 2007-b, Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 149:432-439.
- Alzeydien, A.S., 2009, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian tripoli, *American Journal of Environmental Sciences*, 5:197-208.
- An, T., Li, G., Xiong, Y., Zhu, X., Xing, H. ve Liu, G., 2001, Photoelectrochemical degradation of methylene blue with nano TiO<sub>2</sub> under high potential bias, *Materials Physics and Mechanics*, 4: 101-106.
- Annadurai, G., 2002, Adsorption of basic dye on strongly chelating polymer: Batch kinetics studies, *Iranian Polymer Journal*, 4: 1026-1265.
- APHA, 1989, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Edition, APHA-AWWA-WPCF, New York.
- Arslan, I. ve Balcioğlu, I.A., 1999, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes pigments*, 43; 95-108.
- Arslan, N. ve Kar, F., 1997, Filtration of sugar beet pulp pectin extract and flow properties of pectin solutions, *Journal of Food Engineering*, 36:113-122.
- Arslanoğlu, H., 2008, Sitrik ve Fosforik Asitle Modifiye Edilen Şeker Pancarı Küspesinin Sulu Şerbetten Katyonların ve Renkli Maddelerin Giderilmesinde Kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Aytekin, G., 2006, İki Kademeli Tepkime ile Şeker Pancarı Küspesinden Sıvı Özütleme Yöntemiyle Furfural Üretimi için En Uygun Sıcaklık ve Asit Derişiminin Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aziz, A., Ouali, M.S., Elandaloussi, E., De Menorval, L.C. ve Lindheimer, M., 2009, Chemically modified olive stone: a low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 163: 441-447.
- Babuşcu, F., 2007, Modifiye ve Ham Zeolit Kullanılarak Boyar Madde Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze İleri teknoloji Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Baes, A.U., Okuda, T., Nishijima, W., Shoto, E. ve Okda, M., 1997, Adsorption and ion exchange of some groundwater anion contaminants in amine modified coconut coir, *Water Science Technology*, 35: 89-95.
- Balcı, B., 2007, Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Bali, U., Çatalkaya, E. ve Şengül, F., 2004, Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 114: 159-166.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. ve Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile dye containing effluents: A review, *Bioresource Technology*, 58: 217-227.

- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R. ve Bni-Khalid, F., 2007, Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, *Bioresource Technology*, 98: 3017-3025.
- Bansal, M, Singh, D., Garg, V.K. ve Rose, P., 2009, Use of agricultural waste for the removal of nickel ions from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics studies, *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 1: 2.
- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Laanab, L. ve Ichou, Y.A., 2009, Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent, *Desalination*, 235: 264-275.
- Barrett, P., Joyner, L.G. ve Halenda, P.P., 1951, The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73-373.
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990, Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Yayınları, İstanbul.
- Batzias, F.A. ve Sidiras, D.K., 2007, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed Systems, *Bioresource Technology*, 98: 1208-1217 .
- Baysal, B., 1956, Modern Kolloidler, (R.B.Dean'dan çeviri), Şirketi Mürettibiye basımevi, İstanbul.
- Bekçi, Z., Özveri, C., Seki, Y. ve Yurdakoç, K., 2008, Sorption of malachite green on chitosan bead, *Journal of Hazardous Materials*, 154:254-261.
- Bell, J. ve Buckley, C.A., 2003, Treatment of textile dye in the anaerobic baffled reactor, *Water SA*, 29: 129-134.
- Bertin, C., Rouau, X. ve Thibault, J.-F., 1988, Structure and properties of sugar beet fibres, *Journal of Science Food Agricultural*, 44, 15-29.
- Beydili, M.İ., Pavlosathis, S.G. ve Tincher, W.C., 1998, Decoloration and toxicity scening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions, *Water Science Technology*, 38: 225-232.
- Bianco-Preuot, A., Baiocchi, C., Brussino, M.C., Pramauro, E., Savarino, P., Augugliaro, V., Marci, G. ve Palmisano, L., 2001, Photocatalytic degradation of Acid Blue 80 in aqueous solutions containing TiO<sub>2</sub>, *Environmental Science Technology*, 35: 971-976.
- Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Swaminathan, K., Ku, C.S. ve Yun, S.E., 2008, Comparative studies on removal of congo red by native and modified mycelia pellets of *Trametes versicolor* in various reactor modes, *Bioresource Technology*, 99: 1080-1088.
- Boehm, H.P., 1994, Some aspect of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 32:759-769.
- Bohart, G. ve Adams, E.N., 1920, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *Journal of American Chemical Society*, 42: 523.
- Bozok, O., Gökdağ, C., Oyman, E., Şendökmen, N., Taygun, N. ve Üçok, O., 1971, Şekerin Teknolojisi, (Schneider, F., Technologie Des Zuckers, 2.Ed., çeviri), TŞFAŞ Yay. Sayı: 168, Ajans Türk Mat. San., Ankara.
- Broughton, N.W., Dalton, C.C. Jones, G.C., ve Williams, E.L., 1995, Adding value to sugar beet pulp, *International Sugar Journal*, 57-60-93.
- Buckley C.A., 1992, Membrane technology for the treatment of dye house effluents, *Water Science And Technology*, 25:203- 9.
- Bukallah, S.D., Rauf, M.A. ve Al-Ali, S.S., 2007, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on sand, *Dyes and Pigments*, 74: 85-87.
- Bulut, Y. ve Aydın, H., 2006, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194:259-267.

- Bulut, E., Özacar, M. ve Şengil, A., 2008, Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115: 234-246.
- Chakrabarty, S. ve Dutta, 2004, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Material*, B 112, 269-278.
- Chakravarty, S., Bhattacharjee, S., Gupta, K.K., Singh, M., Chaturvedi, H.T. ve Maity, S., 2007, Adsorption of zinc from aqueous solution using chemically treated newspaper pulp, *Bioresource Technology*, 98, 3136-3141.
- Chan, W. ve Fu, T., 1997, Adsorption/ion-exchange behavior between a water-insoluble cationic starch and 2-chlorophenol in aqueous solutions, *Carbohydrate Polymers*, 67: 1085-1092.
- Chandra, T.C., Mirna, M.M., Sudaryanto, Y. ve Ismadji, S., 2007, Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 127: 121-129.
- Charoenlarp, K. ve Choyphan W., 2009, Reuse of dye wastewater through colour removal with electrocoagulation process, *Asian Journal of Energy and Environment*, 10: 250-260.
- Chen, K.C., Wu, J.Y., Huang, C.C., Liang, Y.M. ve Hwang, S.C.J., 2003, Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms, *Journal of Biotechnology*, 101: 241-252.
- Cheung, C.W., Porter, J.F. ve McKay, G., 2000, Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char, *Separation and Purification Technology* 19: 55-64.
- Chien, S.H. ve Clayton, W.R., 1980, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils, *Soil Science Society American Journal*, 44 265-268.
- Chowdhury, S. ve Saha, P., 2010, Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (malachite green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 164: 168-177.
- Chiou, M.S., ve Chuang, G.S., 2006, Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads, *Chemosphere*, 62: 731-740.
- Choi, H.D., Shin, M.C., Kim, D.H., Jeon, C.S. ve Baek, K., 2008, Removal characteristics of Reactive Black 5 using surfactant-modified activated carbon, *Desalination*, 223: 290-298.
- Chu, K.H. ve Hashim, M.A., 2007, Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics, *Journal of Environmental Sciences*, 19: 928-932.
- Cimino G, Passerini A ve Toscano G, 2000, Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Research*, 34: 2955-2962.
- Clark, R.M., 1987, Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function, *Journal of the American Water Works Association*, 79:33-131.
- Clarke Garegg, M.A. ve Roberts, E.J., 1996, Removal of color, polysaccharides, sugar-containing solutions and derivated fibrous residues therefore, *United States Patent*, Patent No: 5504196.
- Correia, V.M., Stephenson, T. ve Judd, S.J., 1994, Characterization of textile wastewaters: A review, *Environmental Technology*, 15: 917-919.
- Cox, M., El-Shafey, E., Pichugin, A.A. ve Appleton, Q., 1999, Preparation and characterization of a carbon adsorbent from flax shive by dehydration with sulfuric acid, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 1019-1029.
- Cox, M., El-Shafey, E., Pichugin, A.A. ve Appleton, Q., 2000, Removal of mercury (II) from aqueous solutions on a carbonaceous sorbent prepared from flax shive, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75: 427-435.
- Crini, G., 2003, Studies of adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer, *Bioresource Technology*, 90: 193-198.

- Crini, G., Peindy, H.N., Gimbert, F. ve Robert, C., 2007, Removal of C.I. Basic Gren 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Separation and Purification Technology*, 53: 97-110.
- Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Morin-Crini, N., De Giorgi, F. ve Badot, P.M., 2008, The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies, *Journal of Hazardous Materials*, 153: 96-106.
- Çiftçi, A. ve Çiftçi, M.F., 1975, Pamuk Baskıncılığı, Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Şafak Matbaası, Ankara.
- Da Silva, C.G. ve Faria, J.L., 2003, Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155:133-143.
- Delval, F., Crini, G., Bertini, S., Filiatre, C. ve Torri, G., 2005, Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers, *Carbohydrate Polymer*, 60: 67-75.
- Demirbaş, E. ve Nas, M.Z., 2009, Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite, *Desalination*, 243: 8-21.
- Dhodapkar, R., Rao, N.N., Pande, S.P. ve Kaul, S.N., 2006, Removal of basic dyes from aqueous medium using a novel polymer: Jalshakti, *Bioresource Technology*, 97: 877-885.
- Dizge, N., Aydiner, C., Demirbaş, E., Kobya, M. ve Kara, S., 2008, Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies, *Journal Hazardous Materials*, 150: 737-746.
- Doğan, M. ve Alkan, M., 2003, Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, *Chemosphere*, 50: 517-528.
- Doğan, M., Özdemir, Y. ve Alkan, M., 2007, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, *Dyes and Pigments*, 75: 701-713.
- Dronnet, V.M., Renard, C.M.G.C., Axelos, M.A.V. ve Thibault, J.F., 1996, Characterisation and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar-beet pectins, *Carbohydrate Polymers*, 30: 253-263.
- Dronnet, V.M., Renard, C.M.G.C., Axelos, M.A.V. ve Thibault, J.F., 1997, Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, 34: 73-82.
- Dronnet, V.M., Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C. ve Thibault, J.F., 1998-a, Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp. 1. Impact of cross-linking treatments on composition, hydration and binding properties, *Carbohydrate Polymers*, 35: 239-247.
- Dronnet, V.M., Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C. ve Thibault, J.F., 1998-b, Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp. 2. Binding of divalent metal cations by modified sugar-beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, 35: 239-247.
- Droste, L., 1997, Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment, John Wiley & Sons Inc., sayfa: 799.
- Dubin, M.M ve Radushkevich, L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR* 55: 331-333.
- Dulman, V. ve Cucu-Man, S.M., 2009, Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust, *Journal Hazardous Materials*, 162: 1457-1464.
- Dursun, G., Çiçek, H. ve Dursun, A.Y., 2005, Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp, *Journal of Hazardous Materials*, B125:175-182.
- Elovich, S.Y. ve Larinov, O.G., 1962, Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 2: 209-216.

- El-Qada, E.N, Allen, S.J. ve Walker, G.M., 2006, Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm, *Chemical Engineering Journal*, 124: 103-110.
- Eren, E., 2009, Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite, *Journal Hazardous Materials*, 166: 88-93.
- Eren, E. ve Afşin, B., 2009, Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *Journal Hazardous Materials*, 166: 830-835.
- Ergin, Y. ve Çetin, A.D., 2001, Pancar Küspesinden Alkol Üretimi, *Bitirme Ödevi*, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Faisal, M., Abu Tariq, M. ve Muneer, M., 2005, Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania, *Dyes and Pigments*, 1-7.
- Ferrero, F., 2007, Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 142:144-152.
- Figueiredo, S.A., Boaventura, R.A. ve Loureiro, J.M., 2000, Color removal with natural adsorbents: Modeling, simulation and experimental, *Separation and Purification Technology*, 20: 129-141.
- Forgacs, E., Cserhati, T. ve Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review, *Environmental International*, 30:953-971.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Over the adsorption in solution, *Journal of Physics and Chemistry*, 57: 385-470.
- Fu, Y. ve Viraraghavan, T., 2003, Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised *Aspergillus niger* fungal biomass, *Water SA*, 29:465-472.
- Gad, H.M.H ve El-Sayed, A.A., 2009, Activated carbon from agricultural by-products for the removal of rhodamine-B from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1070-1081.
- Galindo, C., Jacques ve P., Kalt, A., 2001, Photooxidation of the phenylazonaphtol AO20 on TiO<sub>2</sub>: Kinetic and mechanistic investigations, *Chemosphere*, 45; 997-1005.
- Garg, V.K., Gupta, R., Yadav, A.B. ve Kumar, R., 2003, Dye removal from solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresource Technology*, 89: 121-124.
- Gerente, C., Du Mesnil, P.C., Andre, Y., Thibault, J.F. ve Le Cloirec, P., 2000, Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach, *Reactive and Functional Polymers*, 46:135-144.
- Giles, C.H., McEven, T.H., Nakuwa, S.N. ve Smith, D., 1960, Studie in adsorption, Part: XI, *Journal of Cehemical Society*, 4: 3973-3993.
- Gnanasambandam, R. ve Proctor, A., 1999, Preparation of soy hull pectin, *Food Chemistry*, 65, 461-467.
- Gezergen Asma, S., 1998, Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Gonçalves, M.S.T., Oliveira- Campos, M.F., Pinto, E.M.M.S., Plasencia, P.M.S. ve Queiroz, J.R.P., 1999, Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere*, 39: 781-786.
- Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y. ve Chen, J., 2005-a, Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, *Journal of Hazardous Materials*, B121: 247-250.
- Gong, R., Sun, Y., Chen, J., Liu, H. ve Yang, C., 2005-b, Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dyes and Pigments*, 67: 175-181.

- Gong, R., Jin, Y., Chen, F., Chen, J. ve Liu, Z., 2006, Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw, *Journal of Hazardous Materials*, B137: 865-870.
- Gong, R., Jin, Y., Chen, J., Hu, Y. ve Sun, J., 2007-a, Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw, *Dyes and Pigments*, 73: 332-337.
- Gong, R., Sun, J., Zhang, D., Zhong, K. ve Zhu, G., 2007-b, Kinetics and thermodynamics of basic dye sorption on phosphoric acid esterifying soybean hull with solid phase preparation technique, *Bioresource Technology*, 99: 4510-4514.
- Gong, R., Zhang, X., Liu, H., Sun, Y. ve Liu, B., 2007-c, Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel, *Bioresource Technology*, 98: 1319-1323.
- Gong, R., Jin, Y., Sun, J. ve Zhong, K., 2008-a, Preparation and utilization of rice straw bearing carboxyl groups for removal of basic dyes from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 76: 519-524.
- Gong, R., Zhong, K., Hu, Y., Chen, J. ve Zhu, G., 2008-b, Thermochemical esterifying citric acid onto lignocellulose for enhancing methylene blue sorption capacity of rice straw, *Journal of Environmental Management*, 88: 875-880.
- Gong, R., Zhu, S., Zhang, D., Chen, J., Ni, S. ve Guan, R., 2008-c, Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: Kinetic and thermodynamic profile, *Desalination*, 230: 220-228.
- Gupta, V.K., Mittal, A., Malviya, A. ve Mittal, J., 2009, Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials-bottom ash and deoiled soya, *Journal of Colloid and Interface Science*, 335: 24-33.
- Gupta, V.K., Mittal, A., Jain, R., Mathur, M. ve Sikarwar, S., 2006, Adsorption of safranin-T from wastewater using waste materials-activated carbon and activated rice husks, *Journal of Colloid and Interface Science*, 303: 80-86.
- Gücek, A., Şener, S., Bilgen, S. ve Mazmancı, M.A., 2005, Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286: 53-60.
- Günhan, G., 2006, Bazı Boyar Maddelerin Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Hamdaoui, O., 2006, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Journal of Hazardous Materials*, B135: 264-273.
- Hamdaoui, Q., 2009, Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: modeling, *Journal of hazardous material*, 161: 737-746.
- Hamdaoui, O. ve Chiha, M., 2007, Removal of methylene blue from aqueous solutions by wheat bran, *Acta Chimica Slovenica*, 54:407-418.
- Hamdaoui, O., Chiha, M. ve Naffrechoux, E., 2008-a, Ultrasound-assisted removal of malachite green from aqueous solution by dead pine needles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15:799-807.
- Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M. ve Naffrechoux, E., 2008-b, Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling, *Chemical Engineering Journal*, 143:73-84.
- Hameed, B.H., 2009-a, Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 161: 753-759.
- Hameed, B.H., 2009-b, Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 166: 233-238.
- Hameed, B.H., 2009-c, Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 162:344-350.

- Hameed, B.H. ve El-Khaiary, M.I., 2008-a, Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char, *Journal of Hazardous Materials*, 153: 701-708.
- Hameed, B.H. ve El-Khaiary, M.I., 2008-b, Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels, *Journal of Hazardous Materials*, 154: 639-648.
- Hameed, B.H. ve El-Khaiary, M.I., 2008-c, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154:237-244.
- Hameed, B.H. ve El-Khaiary, M.I., 2008-d, Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, *Journal of Hazardous Materials* 159: 574-579.
- Hameed, B.H. ve Ahmad, A.A., 2009, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 164: 870-875.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L. ve Latiff, K.A.N., 2007, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments*, 75:143-149.
- Hameed, B.H., Mahmoud, D.K. ve Ahmad, A.L., 2008-a, Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, 158:499-506.
- Hameed, B.H., Tan, I.A.V. ve Ahmad, A.L., 2008-b, Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 158:324-332.
- Hameed, B.H., Krishni, R.R. ve Sata, S.A., 2009, A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 162: 305-311.
- Han, R., Wang, Y., Han, P., Shi, J., Yang, J. ve Lu, Y., 2006, Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode, *Journal of Hazardous Materials*, B137: 550-557.
- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J. ve Tang, M., 2009, Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves, *Desalination*, 245: 284-297.
- Han, R.P., Ding, D.D., Xu, Y.F., Zou, W.H., Wang, Y.F., Li, Y.F. ve Zou, L.N., 2008, Use of rice husk for adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresource Technology* 99: 2938-2946.
- Helby, W.A., 1952 Adsorption isotherm studies, *Chemical Engineering*, 59: 153-158.
- Hermosilla, D., Cortijo, M. ve Huang, C.P., 2009, Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Science of the Total Environment*, 407: 3473-3481.
- Ho, Y.S. ve McKay, G., 1998-a, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70: 115-124.
- Ho, Y.S. ve McKay, G., 1998-b, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76: 83-191.
- Ho, Y.S. ve McKay, G., 1998-c, A two-stage batch sorption optimized design for dye removal to minimize contact time, *Trans IChemE*, B76:0957-5820.
- Ho, Y.S., Porter, J.F. ve McKay, G., 2002, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air, and Soil Pollution*, 141: 1-33.
- Holme, I., 1984, Ecological Aspects of Color Chemistry. In *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes* (Edited by Griffiths J.), Society of Chemistry Industry, Oxford, sayfa: 111-128.
- Hunger, K., 2003, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH: Weinheim.

- Hutchins, R.A, 1973, New method simplifies design of activated carbon system, *Chemical Engineering*, 80: 133-138.
- Inbagaj, B.S., Chien, J.T., Ho, G.H., Yang, J. ve Chen, B.H., 2006, Equilibrium and kinetic studies on sorption of basic dyes by a naturel biopolymer poly ( $\alpha$  -glutamic acid), *Biochemical Engineering Journal*, 31: 204-215.
- Inoue, K., 2000, Textile dyeing wastewater treatment active sludge treatment, Technology Exchange Department, Japan External Trade Organization.
- Işık, M. ve Sponza, D.T., 2003, Effect of different oxygen conditions on decolorization of azo dyes by *Escherichia coli*, *Pseudomonas* sp. and fate of aromatic amines, *Process Biochemistry*, 38: 1183-1192.
- Işık, M. ve Sponza, D.T., 2005, A batch study for assessing the inhibition effect of Direct Yellow 12 in a mixed methanogenic culture, *Process Biochemistry*, 40: 1053-1062.
- Jankovska, P., Copikova, J. ve Sinitsya, A., 2001, The determination of ferulic acid in sugar beet pulp, *Czech Journal Of Foof Science*, 19: 143-147.
- Janos, P., Coşkun, S., Pilarova, V. ve Rejnek, J, 2009, Removal of basic (methylene blue) and acid (egacid orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings, *Bioresource Technology*, 100: 1450-1453.
- Janos, P. ve Sedivy, P., Ryznarova, M. ve Grötschelova, S., 2005, Sorption of basic and acid dyes from aqueous solutions onto oxihumolite, *Chemosphere*, 59: 881-886.
- Ju, D.J., Byun, I.G., Park, J.J., Lee, C.H., Ahn, G.H. ve Park, T.J., 2008, Biosorption of a reactive dye (rhodamine B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge, *Bioresource Technology*, 99: 7971-7975.
- Juang, L.C., Wang, C.C. ve Lee, C.K., 2006, Adsorption of basic dyes onto MCM-41, *Chemosphere*, 64: 1920-1928.
- 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.
- Kadirvelu, K., Palanival, M., Kaplana, R. ve Rajeswari S., 2000, Activated carbon from an agricultural by product for the treatment of dyeing industry wastewater, *Biosresource Technology*, 74: 263-265.
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N. ve Pattabhi, 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 Technol*, 87: 129-132.
- Kadirvelu, K., KArthika, C., Vennilamani, N. ve Pattabhi, S., 2005, Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent fort he removal of rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies, *Chemosphere*, 60: 1009-1017.
- Kanlıoğlu, B.Ü., 2000, Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularında İyon Çifti Ekstraksiyonu Metodu ile Renk Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri enstitüsü, Bursa.
- Kannan, N. ve Murugavel, S., 2007, Column studies on the removal of dyes rhodamine-B, congo red and acid violet by adsorption on various adsorbents, *Electronic Journal of Enviromental, Agricultural and Food Chemistry*, 6: 1860-1868.
- Kannan, C., Sundaram, T. ve Palvannan, T., 2008, Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 157:137-145.
- Karadağ, E., Saraydın, D. ve Aydın, F., 1998, Removal of water-soluble cationic dyes with trisyl, *Turkish Journal of Chemistry*, 22:227-236.

- Karaoğlu, M.H., Doğan, M. ve Alkan, M., 2009, Removal of cationic dyes by kaolinite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 122: 20-27.
- Karapınar Kapdan, İ. ve Kargı, F., 2002, Biological decolorization of textile dyestuff containing wastewater by *Coriolus versicolor* in a rotating biological contactor, *Enzyme and Microbial Technology*, 30: 195-199.
- Karapınar Kapdan, İ. ve Kargı, F., McMullan, G., Marchant, R., 2000, Effect of environmental conditions on biological decolorization of textile dyestuff by *C. Versicolor*, *Enzyme and Microbial Technology*, 26: 381-387.
- Karataş, M., Dursun, Ş. ve Argun, M.E., 2009, Decolorization of reactive dyes under batch anaerobic condition by mixed microbial culture, *African Journal of Biotechnology*, 8: 6856-6862.
- Karcher, S., Kornmüller, A. ve Jekel, M., 2001, Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes, *Dyes and Pigments*, 51:111-125.
- Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M. ve Yaacoubi, A., 2009, Removal of basic red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay, *Journal of Hazardous Materials*, 168: 304-309.
- Kazakova, Z., Hamalova, I., Davidova, J., Pajurkova, J. ve Frma, F., 2009, On degradation mechanisms of organic dye molecule in DC diaphragm discharge in water solutions, *36th EPS Conference on Plasma Phys. Sofia*, June 29 - July 3, Sofya.
- Khan, V.A., Singh, V.V. ve Kumar, D., 2004, Removal of some basic dyes from artificial textile wastewater by adsorption on Akash Kirani coal, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63:355-364.
- Khatti, S.D. ve Singh, M.K., 2009, Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 167: 1089-1094.
- Kipling, J.J., 1965, Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes, Academic Pres, New York-London.
- Kirk-Othmer, 2001, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons Inc., 4. Edition, 3: 213-547.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7:47-55.
- Kumar, K.V. ve Kumaran, A., 2005, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Biochemical Engineering Journal*, 27: 83-93.
- Kuo, W.G., 1992, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water*, 26: 881-886.
- Kuo, W.S. ve Ho, P.H., 2001, Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water, *Chemosphere*, 45: 77-83.
- Kuo, W.S. ve Ho, P.H., 2005, Solar photocatalytic decolorization of dyes in solution with TiO<sub>2</sub> film, *Dyes and Pigment*, 71: 157-162.
- Kuo, S. ve Lotse, E.G., 1973, Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite, *Soil Science Society of American Journal*, 116: 400-406.
- Künce, İ. and Şener, S., 2009, Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17: 250-257.
- Kyzas G.Z. ve Lazaridis, N.K., 2009, Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives, *Journal of Hazardous Materials*, 331: 32-39.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. ve Herrmann, J.M., 2002, Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin S, crocein orange G, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania, *Applied Catalysis B: Environmental* 39: 75 -90.

- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of American Chemical Society*, 38: 2221-2295.
- Laszlo, J.A. ve Dintzis, F.R., 1994, Crop residues as ion-exchange materials. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability, *Journal of Applied Polymer Science*, 52: 531-538.
- Lata, H., Garg, V.K. ve Gupta, R.K., 2007, Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using *Parthenium hysterophorus*: An agricultural waste, *Dyes and Pigments*, 74:653-658.
- Lazaridis, N.K. ve Asouhidou, D.D., 2003, Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–COB<sub>3</sub> hydrotalcite, *Water Research*, 37: 2875-2882.
- Lee, C.K., Low, K.S., Liew, S.C. ve Choo, C.S., 1999, Removal of arsenic(V) from aqueous solution by quaternized rice husk, *Environmental Technology*, 20: 971-978.
- Lehrfeld, J., 1997, Cation Exchange resins prepared from phytic acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 66: 491-497.
- Li, F.T., Yang, H., Zhao, Y. ve Xu, R., 2007, Novel modified pectin for heavy metal adsorption, *Chinese Chemical Letters*, 18: 325-328.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N. ve Tian, Q., 2010, Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions by Mg<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup> type orange peel adsorbents, *Journal of Hazardous Materials* 174: 756-762.
- Lin, S.H. ve Peng, C.F., 1994, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Research*, 28: 277-282.
- Lorimer, J.P., Mason, T.J., Plattes, M., Phull, S.S. ve Walton, D.J., 2001, Degradation of dye effluent, *Pure and Applied Chemistry*, 73:1957-1968.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ. ve Çınarlı, A., 2006, Bazik boyar maddelerin ağaçlı kömürlerinden elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 21: 21-32.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C. ve Agarwal, N.K., 2006, Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*, 69:210-223.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C. ve Agarwal, N.K., 2007, Adsorptive removal of auramine-O: Kinetic and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials*, 143:386-395.
- Mana, M., Ouali, M.S. ve De Menorval, L.C., 2007, Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, 307: 9-16.
- Mane, V.S., Mall, I.D. ve Srivastava, V.C., 2007, Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal of Environmental Management* 84: 390-400.
- Machenbach, I., 1998, Membrane technology for dyehouse effluent treatment, *Membrane Technology*, 96:7-11.
- Marshall, W.E., Wartelle, L.H., Boler, D.E., Johns, M.M. ve Toles, C.A., 1999, Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid, *Bioresource Technology*, 69: 263-268.
- Marshall, W.E., Wartelle, L.H., Boler, D.E. ve Toles, C.A., 2000, Metal ion adsorption by soybean hulls modified with citric acid: A comparative study, *Environmental Technology*, 21, 601-607.

- Marshall, W.E. ve Wartelle, L.H., 2004, An anion exchange resin from soybean hulls, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79:1286-1292.
- Martin, M.J., Artola, A., Balaguer, M.D. ve Rigola, M., 2003, Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 94: 231-239.
- Mata, Y.N., Blazquez, M.L., Ballester, A., Gonzalez, F. ve Munoz, J.A., 2009, Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics, *Chemical Engineering Journal*, 150:289-301.
- Maximova, A. ve Koumanova, B., 2008, Equilibrium and kinetics study of adsorption of basic dyes onto perlite from aqueous solutions, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43:01-108.
- McKay, G., Otterburn, M.S. ve Sweeney, G., 1980, The removal of Colour from effluent using various adsorbents-IV. Silica: Equilibria and column studies, *Water Resource*, 14: 21-27.
- McKay, G., Porter, J.F. ve Prasad, R., 1999, The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, *Water, Air, and Soil Pollution*, 114: 423-438.
- McReady, R.M., 1966, Polysaccharides of sugar beet pulp: A review of their chemistry, *Journal of American Sugar Beet Technology*, 14, 261-270.
- Meenakshisundaram, M., Kannan, N. ve Rejinis, J., 2009, Removal of azure A from aqueous solution by CAC and new activated carbon from orange peel and lemon peel, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 8:574-583.
- Mendez, A., Fernandez, F. ve Gosco, G., 2007, Removal of malachite green using carbon-based adsorbent, *Desalination*, 206: 147-153.
- Mezohegyi, G., Bengoa, C., Stuber, F., Font, J., Fortuny, A. ve Fabregat, A., 2007, Innovative reactor design for anaerobic decolorization of azo dyes, 10. uluslararası Çevre Bilimi ve Teknoloji Konferansı, 5-7 Eylül, Yunanistan, Kos Adası.
- Micard, V., Renard, C.M.G.C., ve Thibault, J.F., 1997-a, Influence of pretreatments on enzymic degradation of a cellulose-rich residue from sugar-beet pulp, *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 30, 284-291.
- Micard, V., Grabber, J.H., Ralph, J., Renard, C.M.G.C. ve Thibault, J.F., 1997-b, Dehydrodiferulic acid from sugar beet pulp, *Phytochemistry*, 44:1365-1368.
- Michel, F., Thibault, J.-F., Barry, J.-L. ve De Baynast, R., 1988, Preparation and characterisation of dietary fibre from sugar beet pulp, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 42, 77-85.
- Mishra, G. ve Tripathy, M., 1993, A critical review of the treatments for decolorization of textile effluent, *Colourage*, 40: 35-38.
- Mittal, A., 2005, Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers, *Journal of Hazardous Materials*, 133: 196-202.
- Mittal, A., Krishnan, L. ve Gupta, V.K., 2005, Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material, de-oiled soya, *Separation and Purification Technology*, 43:125-133.
- Mittal, A., Mittal, J. ve Kurup, L., 2006, Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, tartrazine from aqueous solutions using waste materials bottom ash and de-oiled soya, as sorbents, *Journal of Hazardous Materials*, B136: 567-578.
- Mittal, A., Malviya, A., Kaur, D., Mittal, J. ve Kurup, L., 2007, Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of methyl orange from wastewaters using waste materials, *Journal of Hazardous materials*, 148: 229-240.
- Mittal, A., Gajbe, V. ve Mittal, J., 2008, Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, methyl violet through adsorption over granulated waste materials, *Journal of Hazardous Materials*, 150: 364-375.

- Morais, L.C., Freitas, O.M., Gonçalves, E.P., Vasconcelos, L.T. ve Gonzales, B.C.G., 1999, Reactive dyes removal from watewaters by adsorption on Eucaliptus bark: variables that define the process, *Water Research*, 33: 979-988.
- Moran, C., Hall, M.E. ve Howell, R.C., 1997, Effects of sewage treatment on textile effluent, *Journal of Society Dyers and Colourists*, 113, 272-274.
- Mozia, S., Tomoszewska, M. ve Morawski, A. W., 2005, Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18, *Desalination*, 185; 449-456.
- Mudoga, H.L., Yucel, H. ve Kincal, N.S., 2008, Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons, *Bioresource Technology*, 99:3528-3533.
- Munter, R., 2001, Advanced oxidation processes: Current status and prospects, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*, 50:59-80.
- Müjde, B., ve Özer, A., 2003, Şeker pancarı küspesi karbonizasyon ürünü ile sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu, *F. Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15:87-97.
- Nada, A.M.A. ve Hassan, M.L., 2006, Ion Exchange properties of carboxylated bagasse, *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 1399-1404.
- Nagda, G. K., ve Ghole, V. S., 2008, Utilization of lignocellulosic waste from bidi industry for removal of dye from aqueous solution, *International Journal of Environmental Research and Public Health*., 2:385-390.
- Namane, A., Merkarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N. ve Helal, A., 2005, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activated with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, B119: 189-194.
- Namasivayam, C. ve Kadirvelu, K., 1997, Agricultural solid wastes for the removal of heavy metals: adsorption of Cu(II) by coirpith carbon, *Chemosphere* 34: 377-399.
- Namasivayam, C. ve K. Kadirvelu, 1999, Uptake of mercury(II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith, *Carbon* 37: 9-84.
- Namasivayam, C., Kumar, M.D., Selvi, K., Begum, R.A., Vanathi, T. ve Yamuna, R.T., 2001, Waste coir pith a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters, *Biomass and Bioenergy*, 21:477-483.
- Namasivayam, C. ve Sangeetha, D., 2006, Removal of molybdate from water by adsorption onto ZnCl<sub>2</sub> activated coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 97: 1194-1200.
- Namasivayam, C., Sangeetha, D. ve Gunasekaran, R., 2007, Removal of anions, heavy metals, organic and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from jatropha husk, an agro-industrial solid waste, *Process Safety and Environmental Protection*, 85: 181-184.
- Nameni, M, Alavi Moghadam, M.R. ve Arami, M., 2008, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran, *International Journal of Environmental Science Technology*, 5: 161-168.
- Nas, M.Z., 2006, Tekstil Boyalarının Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.
- Nawar, S.S. ve Doma, H.S., 1989, Removal of Dyes from effluents using low cost agricultural by products, *Science Total Environmental*, 79:212-79.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. ve Towprayoon, S., 2004, Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system, *Water Research*, 37: 71-78.


- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van Der Meeren, P. ve Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53: 655-665.
- Noroozi, B., Sorial, G.A. ve Haghi, A.K., 2008, Achievements in textile dyes removal using adsorption, *Polymers Research Journal*, 2: 29-58.
- Ofomaja, A.E., 2007, Kinetic and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre, *Process Biochemistry*, 42: 16-24.
- Ofomaja, A.E ve Ho, Y.S., 2008, Effect of temperatures and pH on metyl violet biosorption by *Mansonia* sawdust, *Bioresource Technology*, 99: 5411-5417.
- O'Hanlon, D. ve Forster, R.J., 2000, Intermolecular hydrogen bonding: Two-component anthraquinone monolayers, *Langmuir*, 16: 702-707.
- Olgun, A. ve Atar, N., 2009, Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste, *Journal of Hazardous Materials*, 161: 148-156.
- Oliveria, L.C.A., Gonçalves, M., Oliveria, D.Q.L., Guerreiro, M.C., Guilheme, L.R.G. ve Dallago, R.M., 2007, Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium, *Journal of Hazardous Material*, 141: 344-347.
- O'Neill, C., Hawkws, F.R., Hawkws, D.L., Esteves, S. ve Wilcox, S.J., 2000, Anaerobic-aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye, *Water Research*, 34:2355-2361.
- Ong, S.T., Lee, C.K. ve Zainal, Z., 2007, Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull, *Bioresource Technology*, 98: 2792-2799.
- Oosterveld, A., Beldman, G., Schols, H.A. ve Voragen, A.G.J., 2000, Characterization of arabinose and ferulic acid rich pectic polysaccharides and hemicelluloses from sugar beet pulp, *Carbohydrate Research*, 328: 185-197.
- Oosterveld, A., Beldman, G. ve Voragen, A.G.J, 2002, Enzymatic modification of pectin polysaccharides obtained from sugar beet pulp, *Carbohydrate Research*, 48:73-81.
- Osma, F.J., Saravia, V., Toca-Herera, J.L. ve Counto, S.R., 2007, Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye reactive black 5 from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 147: 900-905.
- Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I., ve Moran, A., 2003, Kinetic and equilibrium modeling of methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges, *Biochememical Engineering Journal*, 15: 59-68.
- Önal, Y., 2006, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, B137:1719-1728.
- Özdemir, Y., Doğan, M. ve Alkan, M., 2006, Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96: 419-427.
- Özdemir, Ö. ve Turan, M., 2007, Sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde tekstil atıksuyundan renk giderimi ve zeolit yatağın rejenerasyonu, *itüdergisi*, 3: 34-45.
- Özer, A., 1995, Depektinize Edilmiş Şeker Pancarı Küspesinin Sulu Çözeltilerden Krom Adsorpsiyon Özellikleri, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Özer, A. ve Dursun, G., 2007, Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 146:262-269.
- Özer, A. Tanyıldızı, M.Ş. ve Tümen, F., 1998, Study of cadmium adsorption from aqueous solution on activated carbon from sugar beet pulp, *Environmental Technology*, 19: 1119-1124.

- Özkan, A., Özkan, M.H., Gürkan, R., Akçay M. ve Sökmen, M., 2004, Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO<sub>2</sub> or Ag-TiO<sub>2</sub> particles in the absence and presence of UV irradiation: The effects of some inorganic anions on the photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163: 29-35.
- Panday, P., Prasad, G. ve Singh, V.N., 1985, Removal of Cr(VI) from aqueous solution on fly ash-wollastonite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 34A: 367-374.
- Panswad, T. ve Luangdilok, W., 2000, Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions, *Water Research*, 34: 4177-4184.
- Pavan, F.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P. ve Mazzocato, A.C., 2008, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste, *Journal of Hazardous Materials*, 150: 703-712.
- Pehlivan, E., Çetin, S. ve Yanık, B.H., 2006, Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, B135:193-199.
- Pehlivan, E., Yanık, B.H., Ahmetli, G. ve Pehlivan, M., 2008, Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology*, 99:3520-3527.
- Pendyal, B., Johns, M.M., Marshall, W.E., Ahmedna, M. ve Rao, R.M., 1999, Removal of sugar colorant by granular activated carbons made from binders and agricultural by-products, *Bioresource Technology*, 69:45-51.
- Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Orfao, J.J.M. ve Figueiredo, J.L., 2003, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon* 41: 811-821.
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed, I.E. ve Namboodri, C.G., 1995, A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone, *Textile Chemist and Colorist*, 28:1, 31-37.
- Petit, S., Ralainirina, R., Favre, S. ve De Baynast, R., 1993, Galacturonic acid derivatives, process for their preparation and applications thereof, *World Patent*, 93/02092.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E. ve MacKay, A., 2006, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:1-84.**
- Poots, V.J.P., McKay, G. ve Healy, J.J., 1978, Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 50: 926-935.
- Rajeshwarisivaraj, Sivakumar, S., Senthilkumar, P. ve Subburam, V., 2001, Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as a adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 80: 233-235.
- Ralet, M.-C., Thibault, J.-F. ve Della Valle, G., 1991, Solubilization of sugar-beet pulp cell wall polysaccharides by extrusion cooking, *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 24: 107-112.
- Ramakrishna, K.R. ve Viraraghavan, T., 1996, Dye removal using peat, *American Dyestuff Reporter*, 28-34.
- Ravi Kumar, M.N.V., 2000, A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and Functional Polymers*, 46: 1-27.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. ve Le Cloirec, P., 2002-a, Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Environmental Science Technology*, 36: 2067-2073.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. ve Le Cloirec, P., 2002-b, Modeling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide, *Environmental Science Technology*, 36: 2242-2248.

- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Ralet, M.C. ve Thibault, F.C., Le Cloirec, P., 2002-c, Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, 49:23-31.
- Reutergardh, L. B. ve Langhasuk, M., 1997, Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO<sub>2</sub> and CdS photocatalysis, *Chemosphere*, 35: 585-596.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P.P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresources Technology*, 77: 247-255.
- Röper, H., 2002, Renewable raw materials in europe-industrial utilisation of starch and sugar, *Starch- Stärke*, 54: 89-99.
- Sanghi, R. ve Bhattacharya, B., 2002, Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low adsorbents, *Coloration Technology*, 118: 256-269.
- Sarıkaya, Y., 2000, Fizikokimya, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sarıoğlu, M., Bali, U. ve Bisgin, T., 2007, The removal of C.I. Basic Red 46 in a mixed methanogenic anaerobic culture, *Dyes and Pigments*, 74: 223-229.
- Selvi, K., Pattabhi, S. ve Kadirvelu, K., 2001, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon, *Bioresource Technology*, 80: 87-89.
- Sessa, D.J. ve Wing, R.E., 1998, Thermochemically-modified soybean and corn protein products with enhanced metal-binding properties, *Nahrung*, 42: 266-268.
- Sharma, D.C., Forster, C.F., 1994, A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents, *Bioresource Technology*, 47: 257-264.
- Shimei, X., Jingli, W., Ronglan, W. ve Jide, W., 2006, Effect of degree of substitution on adsorption behavior of Basic Green 4 by highly crosslinked amphoteric starch with quaternary ammonium and carboxyl groups, *Carbohydrate Polymers*, 66: 55-59.
- Siddique, M.F., Andleeb, S., Ali, Ghumro, N. ve Ahmed, P.G., 2009, Up-flow immobilized fungal column reactor for the treatment of anthraquinone dye disperse blue K<sub>2</sub>RL, *African Journal of Biotechnology*, 8: 5570-5577.
- Simkovic, I. Laszlo, J.A., ve Thompson, A.R., 1996, Preparation of a weakly basic ion exchanger by crosslinking starch with epichlorohydrin in the presence of NH<sub>4</sub>OH, *Carbohydrate Polymer*, 30: 25-30.
- Slokar, Y.M. ve Le Marechal, A.M., 1998, Methods of decoloration of textile wastewater, *Dyes and Pigments*, 37: 335-356.
- Sobhon, P., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. ve Chaiprasert, P., 2004, Removal of basic dyes by rice husk, URL: <http://www.scisoc.or.th>.
- Somasiri, W., Ruan, W., Xiufen, L. ve Jian, C., 2006, Decolourization of textile wastewater containing acid dyes in UASB reactor system under mixed anaerobic granular sludge, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 5: 1224-1234.
- Sponza D., Işık M. ve Atalay H., 2000, İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Mühendislik Dergisi*, Cilt: 2 Sayı: 3.
- Sponza, D.T. ve Işık, M., 2004, Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge, *Enzyme and microbial Technology*, 34: 147-158.
- Sposito, G., 1989, The Chemistry of Soils, Oxford University Press, New York.

- Sun, R. ve Hughes, S., 1998, Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, 36:293-299.
- Sungur, D., 1996, Şeker Pancarı Küspesinden Etanol Eldesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A., 1997, Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, No:228, İzmir.
- Talarposhti, A.M., Donnelly, T. ve Anderson, G.K., 2001, Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor, *Water Research*, 35: 425-432.
- Tatsuji, S., Sayuri, N., Tomoaki, K., Yoichi, Y., Moriyasu, T. ve Haruhiko, K., 2005, Efficient extraction of ferulic acid from sugar beet pulp using the culture supernatant of *Penicillium chrysogenum*, *The Japanese Society of Applied Glycosci*, 52: 115-120.
- Temkin, M.J. ve Pyzhev, V., 1940, Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physiochim*, USSR 12: 217-222.
- Toğrul, H. ve Arslan, N., 2004, Carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose as a hydrophilic polymer in coating of mandarin, *Journal of Food Engineering*, 62:271-279.
- Toles, C.A., Marshall, W.E. ve Johns, M.M., 1999, Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, *Carbon*, 37: 1207-1214.
- Toles, C.A., Marshall, W.E., Johns, M.M., Wartelle, L.H. ve McAloon, A., 2000, Acid-activated carbons from almond shells: Physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production, *Bioresource Technology*, 71: 87-92.
- Thomas, H. G., 1948, Chromatography: a problem in kinetics, *Annals of The New York Academi of Science* 49: 161.
- Tsai, W.T., Hsein, K.J., Hsu, H.C., Lin, C.M., L,n, K.Y. ve Chiu, C.H., 2008, Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 99: 1623-1629.
- Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, M.S. ve Rukanuzzaman, M., 2009, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164: 53-60.
- Unnithan, M.R. ve Anirudhan, T.S., 2001, The kinetics and thermodynamics of sorption of chromium(VI) onto the iron (III) complex of a carboxylated polyacrylamide-grafted sawdust, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40: 2683-2701.
- URL-1:www.atasanmuhendislik.com.
- URL-2: www.konyaseker.com.
- Uzun, İ., 2006, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan, *Dyes and Pigments*, 70:76-83.
- Vaccari, G., Tamburini, E., Sgualdino, G., Urbaniec, K. ve Klemes, J., 2005, Overview of the environmental problems in beet sugar processing: possible solutions, *Journal of Cleaner Production*, 13, 499-507.
- Vaughan, T., Seo, C.W. ve Marshall, W.E., 2001, Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs, *Bioresource Technology*, 78, 133-139.
- Vogel, M., 1991, Alternative utilization of sugar beet pulp, *Zuckerindustrie*, 116: 266-270.
- Xu, S., Feng, S., Peng, G., Wang, J. ve Yuhsan, A., 2005, Removal of Pb(II) crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group, *Carbohydrate Polymers*, 60: 301-305.

- Xu, T. ve Liu, X., 2008, Peanut shell activated carbon: characterization, surface modification and adsorption of  $Pb^{2+}$  from Aqueous Solution, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16: 401-406.
- Wafwoyo, W., Seo, C.W. ve Marshall, W.E., 1999, Utilization of peanut Shells as adsorbents for selected metals, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 1117-1121.
- Walker, G.M. ve Weatherly L.R., 1998, Fixed bed adsorption on acid dyes onto activated carbon, *Environmental Pollution*, 99: 133-136.
- Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A. ve Zhu, Z.H., 2005, Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Research*, 39: 129-138.
- Wang, S., Li, H. ve Xu, L., 2006, Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295: 71-78.
- Wang, X.S., Zhou, Y., Jiang, Y. ve Sun, C., 2008, The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products, *Journal of Hazardous Materials*, 157: 374-385.
- Wartelle, L.H. ve Marshall, W.E., 2000, Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 4: 1-7.
- Water Quality Association Ozone Task Force, 1997.
- Weber, W.J. ve Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng.*, 89: 31-59.
- Weng, C.H., Lin, Y.T. ve Tzeng, T.W., 2009, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *Journal of Hazardous Materials*, 170: 417-424.
- Willmott, N., Guthrie, J. ve Nelson, G., 1998, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114:38-41.
- Wolborska, A., 1989, Adsorption on activated carbon of *p*-nitrophenol from aqueous solution, *Water Research* 23: 85-91.
- Won, S.W., Kim, H.J., Choi, S.H., Chung, B.W., Kim, K.J., Yun ve Y.S., 2006, Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye reactive black 5 by the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* as a low-cost biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, 121:37-43.
- Yakartepe, M. ve Yakartepe, Z., 1995, *Tekstil Teknolojisi, Tekstil ve Araştırma Merkezi Yayınları*, 1. Baskı, İstanbul.
- Yang, Y., Wyatt II, D.T. ve Bahorsky, M., 1998, Dechlorination of dyes using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photochemical oxidation, *Textile Chemistry Colorist*, 30: 27-35.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. ve Zheng, C., 2007, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86: 1781-1788.
- Yeddou, N. ve Bensmaili, A. 2005, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture, *Desalination*, 185: 499-508.
- Yener, J., Kopaç, T., Doğu, G. ve Doğu, T., 2006, Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 294: 255-264.
- Zollinger, H., 1987, *Color Chemistry synthesis properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH, New York.

**EKLER****Ek. 1.1. Boyar maddelerin % bileşimi**

**birsun**<sup>®</sup>  
TEKSTİL BOYA KİMYA ve TİC. LTD. ŞTİ

Tarih: 11.08.2010

Lütfen satışımızda olan Solaracryl Red X-GRL 250% (Basic R-46) ve Cationic Red 6B (Basic V-7) ana yapıları oranları ile birlikte aşağıdaki gibidir;

Solaracryl Red X-GRL 250% (Basic R-46);

1. Basic Red 46 – 71%
2. Sodium Sulphate – 26%
3. Moisture – 3%

Cationic Red 6B (Basic V-7);

1. Basic Violet 7 – 65%
2. Sodium Sulphate – 33%
3. Moisture – 2%

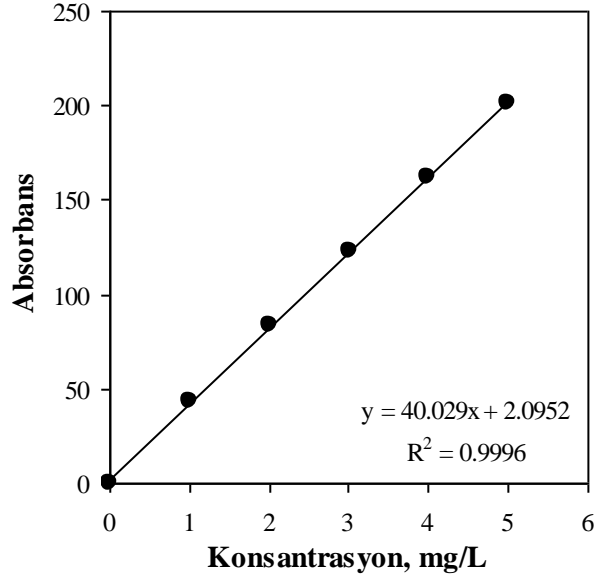
Teşekkürler.

**Birsun** Tekstil Boya Kimya San. Ve Tic. Ltd. Şti.  
TEKSTİL BOYA KİMYA TİC. LTD. ŞTİ.  
Turgut Reis Mah. Tekstilkent A-4 Blok No:35-36 Esenler-İST.  
Tel: 0212 438 06 85 - 86 - 87 - 88 - Fax: 0212 438 06 89  
Tic Sic No: 431285 431867 Atılmalı Y.D: 438 044-8180

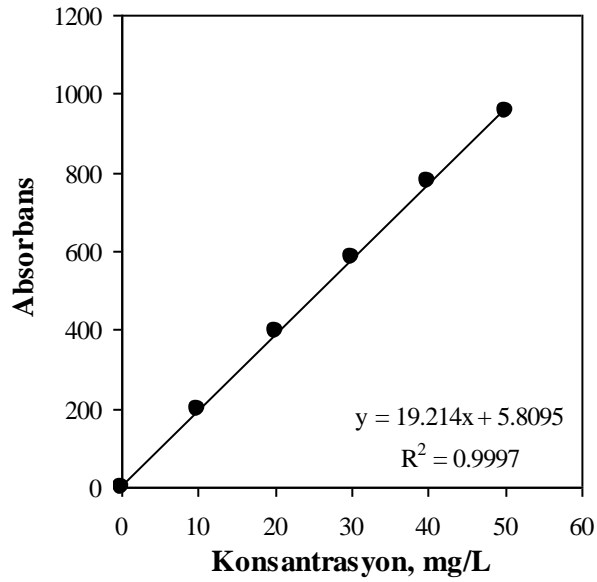
Yetkilil İmzası

Turgut Reis Mah. Tekstilkent A-4 Blok No: 36 - 34235 Esenler - İSTANBUL Tel: (0212) 438 06 85 - 86 - 87 - 88 - Fax: (0212) 438 06 89

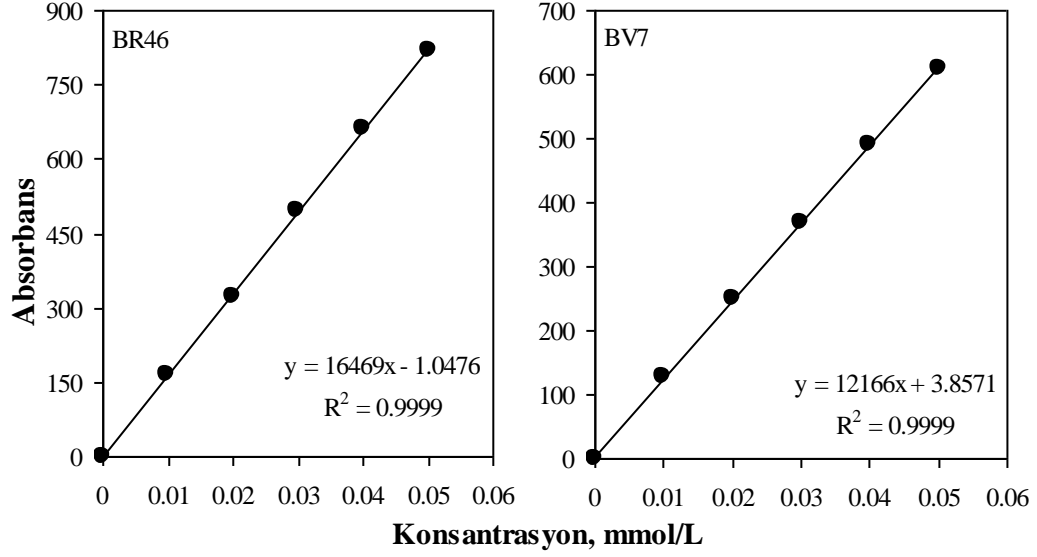
Ek 1.2. Bakır için kalibrasyon grafiği



Ek 1.3. Metilen mavisi için kalibrasyon grafiği



Ek 1.4. BR46 ve BV7 için kalibrasyon grafikleri



Ek 1.5. Kalibrasyon grafik değerleri

BR46 ve BV7 için			Bakır İçin		Metilen mavisi için	
Kons., mmol/L	Absorbans		Kons., mg/L	Absorbans	Kons., mg/L	Absorbans
	BR46	BV7				
0.00	0	0	1	43	10	198
0.01	165	127	2	84	20	395
0.02	322	251	3	123	30	587
0.03	495	370	4	162	40	779
0.04	662	490	5	201	50	958
0.05	820	610	1	43	10	198

**Ek 1.6. Boyar madde absorbands değerinin pH ile değişimi** (şekil 9.5 ve 9.6 bu veriler kullanılarak elde edilmiştir. şartlar: Boyar madde kons.: 0.05 mmol/L)

	$\lambda$ , nm	Absorbans										
		pH: 2	pH: 3	pH: 4	pH: 5	pH: 6	pH: 7	pH: 8	pH: 9	pH:10	pH:11	pH:12
<b>B R 46</b>	350	10	10	10	11	11	12	12	12	10	9	1
	400	20	20	20	18	16	18	20	21	21	22	22
	450	160	164	171	178	185	199	164	129	76	61	53
	475	329	331	335	337	342	345	332	243	134	82	74
	500	621	630	635	644	650	653	465	289	187	140	101
	525	790	795	802	803	804	806	538	339	191	143	103
	531	809	811	810	815	817	825	554	348	197	154	109
	550	624	627	628	628	631	633	404	243	94	64	60
	575	40	41	43	44	45	44	42	29	18	6	5
	600	10	10	10	10	11	11	11	11	9	9	3
	650	1	1	1	1	2	2	3	3	3	2	0
	700	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>B V 7</b>	350	87	39	40	41	42	39	35	40	51	57	91
	400	72	14	19	19	19	16	13	16	21	21	24
	450	53	71	91	96	97	94	80	62	50	41	33
	475	119	181	195	197	201	198	191	134	108	73	62
	500	228	357	376	388	391	384	375	327	232	143	108
	525	334	514	537	541	545	538	505	461	319	185	121
	542	355	562	583	597	604	611	595	536	368	197	127
	550	347	521	451	558	561	565	532	483	355	164	121
	575	157	196	208	233	242	245	226	183	152	61	53
	600	19	25	26	29	30	28	25	20	19	17	1
	650	3	1	1	3	4	4	1	0	2	2	6
	700	3	0	0	1	1	2	0	0	1	1	6

**Ek. 1.7. Destile su için  $pH_b$ 'nin  $pH_s$  üzerine etkisi (Şekil 9.8 bu veriler kullanılarak elde edilmiştir. Şartlar: Doz: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ve 10.0 g/L, , sıcaklık: 25 °C, süre: 12 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk)**

Başlangıç pH'sı	ŞPK					SŞPK				
	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L
2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.1	3.1
4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0	4.1	4.1	4.3	4.4	4.5
5.2	5.2	5.2	5.2	5.1	5.0	5.2	5.3	5.4	5.7	6.1
6.4	6.4	6.3	6.2	6.0	5.3	6.5	6.6	6.9	7.6	8.2
7.1	6.9	6.8	6.7	6.5	5.7	7.3	7.5	7.8	8.5	8.9
8.1	8.1	8.1	8.0	7.8	7.6	8.2	8.3	8.6	9.0	9.3
9.0	9.0	9.0	9.0	8.9	8.8	9.0	9.0	9.1	9.2	9.5
10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	9.9	10.0	10.0	10.0	10.0	10.1
Başlangıç pH'sı	SŞPK-F					SŞPK-EKH				
	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L
2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
4.1	4.1	4.0	3.8	3.5	3.2	4.1	4.1	4.0	4.1	4.1
5.2	4.9	4.7	4.2	3.6	3.3	5.2	5.2	5.2	5.2	5.1
6.4	5.9	5.6	4.9	4.0	3.7	6.4	6.3	6.3	6.1	6.0
7.1	6.7	6.4	5.8	4.7	4.3	7.1	7.1	7.0	6.8	6.7
5.9	7.9	7.6	6.9	6.2	5.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.0
3.0	9.0	8.9	8.7	8.0	7.6	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
2.0	10.0	10.0	9.9	9.5	9.2	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Başlangıç pH'sı	SŞPK-SA					SŞPK-FA				
	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L
2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
4.1	4.1	4.0	3.8	3.5	3.2	4.1	4.0	4.0	3.9	3.7
5.2	5.0	4.8	4.3	3.6	3.4	5.1	5.0	4.6	4.0	3.8
6.4	5.9	5.6	4.9	4.0	3.8	6.2	5.7	5.2	4.5	4.1
7.1	6.7	6.4	5.8	4.7	4.5	6.9	6.5	6.1	5.6	5.3
8.1	7.9	7.7	7.0	6.3	5.6	8.0	7.8	7.5	7.0	6.7
9.0	9.0	8.9	8.7	8.1	7.8	9.0	8.9	8.8	8.3	8.0
10.0	10.0	10.0	9.9	9.5	9.3	10.0	10.0	9.9	9.7	9.4

**Ek 2.1. ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile BR46 adsorpsiyonu üzerine pH<sub>b</sub> ve dozun etkisi** (Şekil 9.7 bu veriler kullanılarak elde edilmiştir. Şartlar: Doz: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ve 10 g/L, BR46 kons.: 0.5 mM, sıcaklık: 25 °C, süre: 12 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).

pH <sub>b</sub>	ŞPK										ŞŞPK									
	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46				
	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L
2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	6.60	10.73	19.35	34.65	56.51	2.0	2.0	2.1	2.3	2.7	7.81	13.52	21.29	36.35	57.97
3.0	3.0	3.0	2.9	2.9	2.8	11.09	18.26	35.50	52.02	71.57	3.0	3.1	3.5	3.8	4.0	11.46	21.42	37.08	56.63	77.28
4.1	4.1	4.1	4.0	3.8	3.6	15.22	31.49	49.23	70.23	85.66	4.0	3.9	3.7	4.0	4.0	17.53	30.28	53.96	80.07	92.34
5.1	5.0	4.9	4.3	4.2	3.9	22.63	42.55	60.52	83.96	93.19	4.8	4.6	4.3	4.4	4.2	23.48	37.81	62.46	94.66	99.21
6.3	5.5	5.3	4.6	4.4	4.3	28.46	49.95	66.71	92.35	98.89	5.9	5.2	4.9	4.7	4.5	32.47	49.59	69.87	96.84	99.32
7.1	5.7	5.8	4.8	4.6	4.5	33.80	53.48	71.08	97.11	98.93	6.6	5.8	5.3	4.9	4.7	37.20	59.06	76.43	98.12	99.66
8.1	6.8	6.1	5.3	5.0	4.7	38.66	57.00	75.94	97.33	99.66	7.5	6.8	6.2	6.0	5.6	42.18	63.80	81.29	99.36	99.82
9.0	8.6	8.4	8.0	7.0	6.0	40.36	62.10	81.04	97.64	99.71	8.0	7.7	7.3	6.9	6.5	46.19	67.81	88.21	99.59	99.90
10.0	9.6	9.5	8.7	8.3	7.4	42.91	66.71	86.02	98.65	99.68	9.4	8.9	8.4	8.0	7.6	48.62	71.45	96.00	99.78	99.91
pH <sub>b</sub>	ŞŞPK-F										ŞŞPK-EKH									
	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46				
	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L
2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	11.94	19.72	32.59	46.80	59.43	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	16.56	22.99	37.20	50.08	62.46
3.0	3.0	2.9	2.9	2.8	2.7	15.59	27.00	42.67	59.67	74.00	3.0	3.0	3.1	3.1	3.2	21.90	31.62	44.61	64.41	79.83
4.1	3.8	3.6	3.2	3.0	2.7	19.72	34.05	52.75	73.63	86.46	3.9	3.6	3.4	3.3	3.2	26.76	39.75	56.51	78.74	92.08
5.1	4.2	3.9	3.3	3.1	3.0	24.33	41.82	60.28	82.62	94.52	4.8	4.7	3.9	3.5	3.3	34.05	49.95	65.62	90.15	98.01
6.3	4.7	4.2	3.6	3.3	3.1	31.01	48.74	67.81	90.22	97.44	5.7	5.1	4.2	3.9	3.5	40.24	60.52	76.79	95.54	98.68
7.1	5.1	4.5	3.9	3.5	3.2	37.32	55.05	74.48	94.44	98.75	6.0	5.4	4.5	4.1	3.8	46.67	68.05	83.96	97.58	99.40
8.1	6.0	5.2	4.7	4.3	4.0	41.21	58.33	79.10	97.13	99.03	6.5	5.8	5.1	4.8	4.6	48.62	70.72	86.99	99.08	99.71
9.0	7.8	6.4	5.5	4.7	4.3	45.46	63.31	84.20	98.49	99.43	7.2	6.6	5.8	5.5	5.2	49.95	74.12	90.24	99.15	99.74
10.0	9.0	8.3	6.8	6.2	5.7	48.74	69.87	90.99	99.02	99.56	7.8	7.1	7.0	6.4	6.0	52.50	75.94	95.34	99.31	99.73
pH <sub>b</sub>	ŞPK-SA										ŞŞPK-FA									
	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46				
	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L
2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	15.71	21.90	35.99	47.53	58.45	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	11.70	18.74	27.37	40.24	58.09
3.0	3.0	2.8	2.6	2.5	2.4	24.33	35.14	47.16	62.10	74.12	3.0	3.0	3.0	3.0	2.8	15.34	25.54	39.51	59.67	76.43
4.1	3.8	3.4	3.0	2.8	2.7	33.80	45.95	61.86	80.92	93.10	3.9	3.6	3.3	3.1	2.8	19.23	31.86	49.83	77.40	88.78
5.1	4.2	3.7	3.1	2.9	2.7	39.63	53.60	70.23	90.51	98.25	4.5	4.0	3.6	3.3	3.1	23.48	35.87	57.24	89.06	98.12
6.3	4.8	4.1	3.3	3.1	2.8	46.80	62.46	79.22	95.57	98.98	5.4	4.5	3.8	3.6	3.4	28.94	42.67	64.77	95.24	99.26
7.1	5.3	4.5	3.5	3.4	3.2	50.68	70.23	84.93	97.81	99.61	5.9	5.0	4.1	3.8	3.6	33.56	48.13	71.21	98.37	99.78
8.1	5.8	5.2	4.3	3.9	3.7	54.33	74.24	88.57	99.13	99.79	6.3	5.2	4.5	4.2	4.0	36.35	52.87	74.97	98.85	99.87
9.0	6.9	6.1	5.2	4.6	4.2	56.03	77.52	92.64	99.39	99.87	7.1	6.2	5.5	4.7	4.3	38.90	57.00	81.53	99.14	99.87
10.0	7.5	6.9	5.7	5.9	5.4	58.21	81.65	96.89	99.59	99.89	7.6	7.0	6.1	5.5	5.1	40.00	63.31	91.55	99.33	99.87

**Ek 2.2. ŞPK ve ŞPK modifiye ürünleri ile BV7 adsorpsiyonu üzerine pH<sub>b</sub> ve dozun etkisi** (Şekil 9.9 bu veriler kullanılarak elde edilmiştir. Şartlar: Doz: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ve 10 g/L, BV7 kons.: 0.5 mM, sıcaklık: 25 °C, süre: 12 saat, çalkalama hızı: 200 dev/dk).

pH <sub>b</sub>	ŞPK										ŞŞPK									
	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7				
	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L
2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	5.21	9.15	18.69	30.85	50.09	2.0	2.0	2.1	2.3	2.7	8.50	15.89	20.83	36.44	59.62
3.0	3.0	3.0	2.9	2.9	2.8	9.98	21.48	29.87	48.44	71.29	3.0	3.1	3.5	3.8	4.0	15.07	26.42	41.87	57.81	76.23
4.1	4.1	4.1	4.0	3.8	3.6	17.37	31.51	43.68	71.13	90.69	4.0	3.9	3.7	4.0	4.0	23.46	37.76	51.07	72.94	87.73
5.1	5.0	4.9	4.3	4.2	3.9	21.32	43.02	54.20	84.33	96.61	4.8	4.6	4.3	4.4	4.2	28.55	44.50	60.12	85.43	95.85
6.2	5.5	5.3	4.6	4.4	4.2	26.74	50.58	64.23	93.70	98.58	5.9	5.2	4.9	4.7	4.5	32.17	52.06	69.32	96.91	99.37
7.1	5.7	5.8	4.9	4.6	4.5	30.20	54.20	70.80	96.87	98.90	6.6	5.8	5.1	4.8	4.6	34.80	57.49	75.73	98.93	99.82
8.1	6.8	6.2	5.3	5.0	4.7	34.14	57.16	75.73	98.26	99.62	7.5	6.8	6.0	6.0	5.6	38.25	62.09	79.84	99.41	99.88
9.0	8.6	8.4	8.0	7.0	6.0	38.42	61.60	81.16	99.27	99.69	8.0	7.6	7.2	6.9	6.5	41.54	67.02	83.95	99.62	99.98
10.0	9.6	9.2	8.7	8.2	7.4	41.87	64.55	87.24	99.57	99.65	9.3	8.7	8.4	8.0	7.5	46.14	69.65	87.24	99.85	99.98
pH <sub>b</sub>	ŞŞPK-F										ŞŞPK-EKH									
	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7				
	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L
2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	8.17	18.36	33.81	46.80	61.10	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	12.28	19.84	32.50	46.14	59.95
3.0	3.0	2.9	2.9	2.8	2.7	13.26	26.25	43.02	61.60	78.03	3.0	3.0	3.1	3.1	3.2	15.89	24.28	41.38	63.57	80.50
4.1	3.8	3.6	3.2	3.0	2.7	18.20	32.99	52.23	75.73	88.97	3.9	3.6	3.4	3.3	3.2	21.15	34.64	51.73	78.36	92.72
5.1	4.2	3.9	3.3	3.1	3.0	23.29	39.57	59.62	84.94	95.36	4.8	4.7	3.9	3.5	3.3	26.74	41.87	62.42	87.59	98.29
6.2	4.7	4.2	3.5	3.2	3.1	30.03	45.98	66.69	90.40	97.55	5.7	5.1	4.2	3.9	3.5	34.80	52.88	73.10	95.53	98.95
7.1	5.1	4.4	3.7	3.4	3.2	34.80	51.73	72.12	93.98	98.65	6.0	5.3	4.4	4.1	3.7	41.21	61.60	80.99	98.53	99.55
8.1	6.0	5.2	4.6	4.3	4.0	38.74	57.49	77.87	96.92	99.01	6.5	5.8	5.1	4.8	4.6	44.17	66.20	85.76	99.04	99.80
9.0	7.8	6.4	5.5	4.7	4.3	42.69	61.43	83.30	98.52	99.44	7.2	6.6	5.9	5.7	5.3	46.64	68.34	89.74	99.26	99.80
10.0	9.0	8.2	6.7	6.2	5.7	44.50	65.21	90.33	99.03	99.59	7.9	7.3	7.0	6.4	6.0	48.44	72.77	95.41	99.39	99.73
pH <sub>b</sub>	ŞPK-SA										ŞŞPK-FA									
	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7				
	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L	5.0 g/L	10.0 g/L
2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	12.77	20.83	34.14	45.49	56.99	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	10.63	18.03	28.55	41.87	59.29
3.0	3.0	2.8	2.6	2.5	2.4	20.66	29.70	45.16	58.97	76.06	3.0	3.0	3.0	3.0	2.8	13.10	23.62	38.09	58.31	79.84
4.1	3.8	3.4	3.0	2.8	2.7	28.39	41.54	55.35	75.24	90.78	3.9	3.6	3.3	3.1	2.8	17.21	28.88	48.12	75.57	91.98
5.1	4.2	3.7	3.1	2.9	2.7	36.11	50.75	65.71	87.82	98.14	4.5	4.0	3.6	3.4	3.2	21.48	34.14	55.51	88.23	98.17
6.2	4.8	4.1	3.3	3.1	2.8	42.36	58.80	74.25	95.02	98.90	5.4	4.5	3.8	3.6	3.4	27.07	41.21	64.88	94.98	99.09
7.1	5.3	4.5	3.6	3.4	3.2	46.14	65.05	82.14	98.98	99.73	5.9	5.0	4.0	3.7	3.5	31.84	46.80	70.14	98.34	99.82
8.1	5.9	5.2	4.4	3.9	3.7	50.58	71.29	85.61	99.29	99.83	6.3	5.2	4.5	4.2	4.0	34.80	51.73	74.91	98.81	99.93
9.0	6.8	6.1	5.3	4.6	4.2	53.87	74.42	92.12	99.55	99.90	7.2	6.4	5.6	4.7	4.3	37.27	55.84	80.01	99.16	99.95
10.0	7.6	7.0	5.8	5.7	5.4	54.86	78.53	97.07	99.85	99.96	7.8	7.3	6.4	5.7	5.3	38.42	62.42	88.08	99.36	99.90

**Ek. 2.3. BR46'nın SŞPK-EKH ile adsorpsiyonuna sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin etkisi (Şekil 9.10, 9.11 ve 9.12 bu veriler kullanılarak elde edilmiştir. Şartlar: BR46 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 ve 2.50 mM, doz: 2 g/L, pH: 7.1, çalkalama hızı: 200 dev/dk).**

25 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.8	6.8	6.8	6.7	6.6	38.00	34.40	27.37	21.91	8.33	0.019	0.043	0.068	0.110	0.104
15	6.4	6.4	6.3	6.3	6.2	51.97	43.38	37.32	31.14	15.89	0.026	0.054	0.093	0.156	0.199
30	5.8	5.7	5.9	5.4	5.3	62.29	54.07	46.31	40.97	23.00	0.031	0.068	0.116	0.205	0.288
45	5.5	5.4	5.3	5.2	5.1	68.97	62.57	55.42	47.77	26.65	0.034	0.078	0.139	0.239	0.333
60	4.7	4.6	4.6	4.4	4.4	73.83	68.89	61.25	53.42	29.08	0.037	0.086	0.153	0.267	0.363
90	4.6	4.5	4.5	4.4	4.4	80.38	77.14	67.93	58.76	31.26	0.040	0.096	0.170	0.294	0.391
120	4.5	4.5	4.5	4.4	4.4	84.15	82.00	72.06	61.13	32.48	0.042	0.103	0.180	0.306	0.406
240	4.5	4.4	4.4	4.4	4.3	93.62	89.99	80.80	66.54	33.93	0.047	0.112	0.202	0.333	0.424
360	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	96.84	94.49	83.96	68.54	34.44	0.048	0.118	0.210	0.343	0.431
720	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	97.45	95.75	84.81	69.09	34.64	0.049	0.120	0.212	0.345	0.433
35 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.8	6.8	6.8	6.7	6.6	47.72	41.68	31.37	24.88	9.55	0.024	0.052	0.078	0.124	0.119
15	6.4	6.4	6.3	6.3	6.2	62.90	53.58	42.06	39.27	16.37	0.031	0.067	0.105	0.196	0.205
30	5.8	5.7	5.9	5.4	5.3	73.22	65.24	55.90	47.47	23.98	0.037	0.082	0.140	0.237	0.300
45	5.5	5.4	5.3	5.1	5.0	76.86	71.07	62.95	53.42	27.38	0.038	0.089	0.157	0.267	0.342
60	4.7	4.6	4.5	4.4	4.4	81.72	76.90	68.53	58.83	29.80	0.041	0.096	0.171	0.294	0.373
90	4.6	4.5	4.5	4.4	4.4	85.97	82.73	73.15	61.86	31.75	0.043	0.103	0.183	0.309	0.397
120	4.5	4.5	4.4	4.4	4.4	89.01	85.64	77.04	64.96	33.21	0.045	0.107	0.193	0.325	0.415
240	4.4	4.4	4.4	4.4	4.3	94.41	91.72	83.71	69.51	34.91	0.047	0.115	0.209	0.348	0.436
360	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	97.20	95.04	87.48	71.03	35.42	0.049	0.119	0.219	0.355	0.443
720	4.4	4.4	4.3	4.3	4.2	97.75	95.70	88.57	71.58	35.68	0.049	0.120	0.221	0.358	0.446
45 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.8	6.8	6.7	6.6	6.4	54.15	44.35	35.14	27.31	9.74	0.027	0.055	0.088	0.137	0.122
15	6.4	6.4	6.2	6.1	5.9	64.90	61.84	48.13	41.16	16.50	0.032	0.077	0.120	0.206	0.206
30	5.8	5.7	5.9	5.4	5.2	76.62	73.01	59.67	50.26	24.17	0.038	0.091	0.149	0.251	0.302
45	5.5	5.4	5.3	5.1	4.9	81.11	77.87	68.90	57.06	27.81	0.041	0.097	0.172	0.285	0.348
60	4.7	4.6	4.4	4.4	4.4	85.12	80.79	73.88	61.44	30.19	0.043	0.101	0.185	0.307	0.377
90	4.6	4.5	4.4	4.4	4.4	89.37	85.16	79.22	65.75	32.72	0.045	0.106	0.198	0.329	0.409
120	4.5	4.4	4.4	4.4	4.3	92.04	88.46	82.86	68.18	33.86	0.046	0.111	0.207	0.341	0.423
240	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	95.93	93.98	86.75	73.09	36.36	0.048	0.117	0.217	0.365	0.455
360	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	98.30	96.67	90.96	76.01	37.26	0.049	0.121	0.227	0.380	0.466
720	4.4	4.4	4.3	4.3	4.2	98.66	97.11	92.01	76.49	37.53	0.049	0.121	0.230	0.382	0.469
55 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.8	6.8	6.7	6.6	6.4	62.90	51.88	42.67	33.14	9.99	0.031	0.065	0.107	0.166	0.125
15	6.4	6.4	6.2	6.1	5.9	70.18	63.54	54.08	43.22	16.74	0.035	0.079	0.135	0.216	0.209
30	5.8	5.7	5.9	5.4	5.1	78.99	74.23	64.16	52.33	24.90	0.039	0.093	0.160	0.262	0.311
45	5.5	5.4	5.3	5.1	4.7	82.33	78.60	71.08	59.13	28.30	0.041	0.098	0.178	0.296	0.354
60	4.7	4.6	4.4	4.4	4.4	87.19	82.73	75.33	64.53	30.92	0.044	0.103	0.188	0.323	0.387
90	4.6	4.5	4.4	4.4	4.4	90.65	88.07	80.31	69.21	33.45	0.045	0.110	0.201	0.346	0.418
120	4.5	4.4	4.4	4.4	4.3	94.23	90.99	84.20	72.12	35.08	0.047	0.114	0.211	0.361	0.438
240	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	96.72	94.61	88.33	76.25	38.06	0.048	0.118	0.221	0.381	0.476
360	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	98.66	97.13	92.82	78.74	38.77	0.049	0.121	0.232	0.394	0.485
720	4.4	4.4	4.3	4.3	4.2	98.84	97.50	93.15	79.17	39.18	0.049	0.122	0.233	0.396	0.490

**Ek. 2.4. BR46'nın SŞPK-SA ile adsorpsiyonuna sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin etkisi (Şekil 9.10, 9.13 ve 9.14 bu veriler kullanılarak elde edilmiştir. Şartlar: BR46 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 ve 2.50 mM, doz: 2 g/L, pH: 7.1, çalkalama hızı: 200 dev/dk).**

25 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.5	6.3	6.2	6.2	6.0	39.40	36.83	30.89	24.34	15.38	0.020	0.046	0.077	0.122	0.192
15	5.4	5.4	5.4	5.4	5.3	53.79	46.06	39.87	32.35	21.47	0.027	0.058	0.100	0.162	0.268
30	4.9	4.9	4.8	4.7	4.7	63.63	57.71	48.62	41.58	27.38	0.032	0.072	0.122	0.208	0.342
45	4.4	4.3	4.2	4.2	4.2	70.06	64.51	58.33	48.38	30.05	0.035	0.081	0.146	0.242	0.376
60	3.8	3.7	3.7	3.7	3.7	74.86	70.59	63.68	53.91	31.75	0.037	0.088	0.159	0.270	0.397
90	3.8	3.7	3.7	3.6	3.7	80.38	77.14	69.14	58.52	33.47	0.040	0.096	0.173	0.293	0.418
120	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	84.70	82.24	73.03	61.50	34.66	0.042	0.103	0.183	0.307	0.433
240	3.7	3.6	3.6	3.6	3.6	91.80	89.85	81.65	69.33	36.61	0.046	0.112	0.204	0.347	0.458
360	3.7	3.6	3.5	3.5	3.5	97.39	94.78	84.93	72.79	36.70	0.049	0.118	0.212	0.364	0.459
720	3.7	3.6	3.5	3.5	3.5	97.87	95.41	85.54	73.34	37.04	0.049	0.119	0.214	0.367	0.463
35 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.5	6.3	6.2	6.1	6.0	46.44	41.68	35.99	29.19	15.86	0.023	0.052	0.090	0.146	0.198
15	5.5	5.4	5.4	5.3	5.2	62.59	54.80	44.49	39.82	22.20	0.031	0.068	0.111	0.199	0.278
30	4.9	4.9	4.8	4.7	4.7	74.01	65.24	54.93	47.47	28.35	0.037	0.082	0.137	0.237	0.354
45	4.4	4.3	4.2	4.2	4.2	78.99	72.77	62.95	52.81	31.02	0.039	0.091	0.157	0.264	0.388
60	3.8	3.7	3.7	3.7	3.7	83.30	76.17	68.53	57.61	32.96	0.042	0.095	0.171	0.288	0.412
90	3.8	3.7	3.7	3.6	3.6	87.25	81.44	74.97	62.47	34.44	0.044	0.102	0.187	0.312	0.431
120	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	90.04	85.60	79.95	66.48	35.39	0.045	0.107	0.200	0.332	0.442
240	3.7	3.6	3.5	3.6	3.5	94.65	91.26	85.41	71.94	37.09	0.047	0.114	0.214	0.360	0.464
360	3.7	3.6	3.5	3.5	3.5	97.75	95.09	88.21	75.04	37.65	0.049	0.119	0.221	0.375	0.471
720	3.7	3.6	3.5	3.5	3.5	98.18	95.70	88.81	75.22	38.55	0.049	0.120	0.222	0.376	0.482
45 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.5	6.3	6.2	6.1	6.1	55.12	46.78	40.00	32.72	16.59	0.028	0.058	0.100	0.164	0.207
15	5.4	5.4	5.4	5.3	5.3	67.63	64.27	49.47	43.71	22.69	0.034	0.080	0.124	0.219	0.284
30	4.9	4.9	4.7	4.7	4.7	78.44	74.71	60.88	52.09	28.83	0.039	0.093	0.152	0.260	0.360
45	4.4	4.2	4.2	4.2	4.2	81.90	78.70	68.66	59.01	31.51	0.041	0.098	0.172	0.295	0.394
60	3.8	3.7	3.7	3.7	3.6	86.40	81.32	74.61	63.62	33.69	0.043	0.102	0.187	0.318	0.421
90	3.8	3.7	3.7	3.6	3.6	90.46	85.55	80.31	68.18	35.17	0.045	0.107	0.201	0.341	0.440
120	3.7	3.7	3.5	3.6	3.6	92.53	88.73	83.96	70.42	36.36	0.046	0.111	0.210	0.352	0.455
240	3.7	3.6	3.5	3.6	3.5	96.54	93.68	88.69	75.52	37.82	0.048	0.117	0.222	0.378	0.473
360	3.7	3.6	3.5	3.5	3.5	98.78	96.65	91.92	77.65	38.69	0.049	0.121	0.230	0.388	0.484
720	3.7	3.5	3.4	3.5	3.4	99.03	97.25	92.22	78.50	38.99	0.050	0.122	0.231	0.392	0.487
55 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BR46					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.4	6.3	6.2	6.0	5.9	64.96	53.83	43.88	34.66	17.08	0.032	0.067	0.110	0.173	0.213
15	5.4	5.4	5.4	5.3	5.2	70.91	65.73	57.12	46.26	23.17	0.035	0.082	0.143	0.231	0.290
30	4.9	4.8	4.7	4.7	4.6	79.47	72.29	66.47	54.15	29.32	0.040	0.090	0.166	0.271	0.366
45	4.4	4.2	4.2	4.2	4.1	83.00	78.72	73.76	60.34	31.99	0.041	0.098	0.184	0.302	0.400
60	3.8	3.7	3.7	3.7	3.6	87.73	83.87	77.52	65.75	34.42	0.044	0.105	0.194	0.329	0.430
90	3.8	3.7	3.7	3.6	3.6	91.31	89.00	82.62	71.27	36.14	0.046	0.111	0.207	0.356	0.452
120	3.7	3.7	3.5	3.6	3.6	93.01	92.03	86.75	74.55	37.33	0.047	0.115	0.217	0.373	0.467
240	3.7	3.6	3.5	3.6	3.5	97.02	94.97	91.33	78.80	38.79	0.049	0.119	0.228	0.394	0.485
360	3.7	3.6	3.5	3.5	3.5	99.09	97.45	93.89	80.26	39.50	0.050	0.122	0.235	0.401	0.494
720	3.7	3.6	3.4	3.5	3.4	99.27	97.86	94.35	81.11	39.96	0.050	0.122	0.236	0.406	0.499

**Ek. 2.5. BV7'nin SŞPK-EKH ile adsorpsiyonuna sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin etkisi (Şekil 9.10, 10.15 ve 10.16 bu veriler kullanılarak elde edilmiştir. Şartlar: BV7 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 ve 2.50 mM, doz: 2 g/L, pH: 7.2, çalkalama hızı: 200 dev/dk).**

25 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.8	6.8	6.8	6.7	6.6	36.70	34.70	20.50	17.51	10.42	0.018	0.043	0.051	0.088	0.130
15	6.4	6.4	6.3	6.3	6.2	52.07	49.49	31.84	28.93	16.90	0.026	0.062	0.080	0.145	0.211
30	5.8	5.7	5.9	5.4	5.3	65.22	61.33	43.02	37.23	21.99	0.033	0.077	0.108	0.186	0.275
45	5.5	5.4	5.3	5.2	5.1	72.53	68.14	50.75	43.40	25.21	0.036	0.085	0.127	0.217	0.315
60	4.7	4.6	4.5	4.5	4.4	77.55	72.44	56.83	48.33	27.19	0.039	0.091	0.142	0.242	0.340
90	4.6	4.5	4.5	4.5	4.4	83.55	78.82	65.54	54.66	29.65	0.042	0.099	0.164	0.273	0.371
120	4.5	4.5	4.5	4.4	4.4	87.41	83.92	71.13	58.69	31.13	0.044	0.105	0.178	0.293	0.389
240	4.5	4.4	4.5	4.4	4.3	93.49	90.82	77.21	66.00	34.12	0.047	0.114	0.193	0.330	0.427
360	4.4	4.4	4.5	4.3	4.3	96.95	94.18	80.99	69.45	34.65	0.048	0.118	0.202	0.347	0.433
720	4.4	4.4	4.5	4.3	4.3	97.28	95.39	82.31	70.36	34.95	0.049	0.119	0.206	0.352	0.437
35 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.8	6.8	6.8	6.7	6.6	43.44	38.97	27.90	20.05	11.83	0.022	0.049	0.070	0.100	0.148
15	6.4	6.4	6.3	6.3	6.2	56.59	52.45	40.55	30.00	18.28	0.028	0.066	0.101	0.150	0.228
30	5.8	5.7	5.9	5.4	5.3	67.77	63.30	49.59	39.04	23.04	0.034	0.079	0.124	0.195	0.288
45	5.5	5.4	5.3	5.1	5.0	76.07	69.85	56.99	45.04	26.43	0.038	0.087	0.142	0.225	0.330
60	4.7	4.6	4.4	4.4	4.4	80.34	73.76	60.94	50.30	28.37	0.040	0.092	0.152	0.252	0.355
90	4.6	4.5	4.4	4.4	4.4	85.60	80.96	69.65	56.55	31.20	0.043	0.101	0.174	0.283	0.390
120	4.5	4.4	4.4	4.4	4.4	89.55	86.02	74.09	60.08	32.32	0.045	0.108	0.185	0.300	0.404
240	4.4	4.4	4.4	4.4	4.3	94.40	92.63	81.16	68.30	35.11	0.047	0.116	0.203	0.342	0.439
360	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	97.44	94.77	86.09	72.17	36.26	0.049	0.118	0.215	0.361	0.453
720	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	97.85	95.79	87.44	73.07	36.59	0.049	0.120	0.219	0.365	0.457
45 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.8	6.8	6.7	6.6	6.4	48.37	42.59	34.64	21.78	11.93	0.024	0.053	0.087	0.109	0.149
15	6.4	6.4	6.2	6.1	5.9	58.64	55.08	47.62	31.64	19.23	0.029	0.069	0.119	0.158	0.240
30	5.8	5.7	5.9	5.4	5.2	70.32	65.93	56.66	40.36	24.33	0.035	0.082	0.142	0.202	0.304
45	5.5	5.4	5.3	5.1	4.9	77.71	71.52	61.76	47.34	27.65	0.039	0.089	0.154	0.237	0.346
60	4.7	4.6	4.4	4.4	4.4	81.99	75.83	66.69	52.19	29.82	0.041	0.095	0.167	0.261	0.373
90	4.6	4.5	4.4	4.4	4.4	87.33	82.27	72.12	58.36	32.94	0.044	0.103	0.180	0.292	0.412
120	4.5	4.4	4.4	4.4	4.3	90.37	87.11	77.54	61.97	34.39	0.045	0.109	0.194	0.310	0.430
240	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	95.06	93.32	84.94	70.03	36.39	0.048	0.117	0.212	0.350	0.455
360	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	98.10	95.46	89.08	75.54	37.77	0.049	0.119	0.223	0.378	0.472
720	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	98.43	95.82	90.28	76.44	38.40	0.049	0.120	0.226	0.382	0.480
55 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.8	6.8	6.7	6.6	6.4	53.30	49.82	41.21	25.07	12.65	0.027	0.062	0.103	0.125	0.158
15	6.4	6.4	6.2	6.1	5.9	64.56	58.04	52.39	34.36	20.38	0.032	0.073	0.131	0.172	0.255
30	5.8	5.7	5.9	5.4	5.1	73.52	68.56	60.94	42.66	25.58	0.037	0.086	0.152	0.213	0.320
45	5.5	5.4	5.3	5.1	4.7	79.11	73.63	65.54	48.82	28.83	0.040	0.092	0.164	0.244	0.360
60	4.7	4.6	4.4	4.4	4.4	83.55	77.57	71.29	53.18	31.23	0.042	0.097	0.178	0.266	0.390
90	4.6	4.5	4.4	4.4	4.4	88.65	83.49	76.72	60.33	34.12	0.044	0.104	0.192	0.302	0.427
120	4.5	4.4	4.4	4.4	4.3	91.19	88.22	79.68	65.34	36.13	0.046	0.110	0.199	0.327	0.452
240	4.4	4.4	4.4	4.3	4.3	95.88	94.01	87.34	74.30	38.46	0.048	0.118	0.218	0.372	0.481
360	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	98.84	96.71	92.44	79.65	39.91	0.049	0.121	0.231	0.398	0.499
720	4.4	4.4	4.3	4.3	4.2	99.08	97.20	93.29	80.47	40.44	0.050	0.122	0.233	0.402	0.505

**Ek. 2.6. BV7'nin SŞPK-SA ile adsorpsiyonuna sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin etkisi (Şekil 9.10, 9.17 ve 9.18 bu veriler kullanılarak elde edilmiştir. Şartlar: BV7 kons.: 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 ve 2.50 mM, doz: 2 g/L, pH: 7.2, çalkalama hızı: 200 dev/dk).**

25 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.5	6.3	6.2	6.2	6.1	35.38	36.34	22.96	17.18	9.76	0.018	0.045	0.057	0.086	0.122
15	5.4	5.4	5.4	5.4	5.3	51.66	50.15	33.16	26.30	16.37	0.026	0.063	0.083	0.132	0.205
30	4.9	4.9	4.8	4.7	4.7	65.55	61.66	44.99	36.90	21.50	0.033	0.077	0.112	0.185	0.269
45	4.4	4.3	4.2	4.2	4.2	72.53	68.69	51.40	44.06	25.31	0.036	0.086	0.129	0.220	0.316
60	3.8	3.7	3.7	3.7	3.7	77.22	73.33	59.46	49.15	28.83	0.039	0.092	0.149	0.246	0.360
90	3.8	3.7	3.7	3.6	3.6	83.80	78.92	67.35	54.74	31.66	0.042	0.099	0.168	0.274	0.396
120	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	87.33	83.59	72.94	59.18	32.78	0.044	0.104	0.182	0.296	0.410
240	3.7	3.6	3.6	3.6	3.6	93.66	90.72	79.35	66.74	34.85	0.047	0.113	0.198	0.334	0.436
360	3.7	3.6	3.6	3.5	3.5	97.52	95.29	82.14	70.85	35.27	0.049	0.119	0.205	0.354	0.441
720	3.7	3.6	3.6	3.5	3.5	97.93	95.82	83.46	71.92	36.06	0.049	0.120	0.209	0.360	0.451
35 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.5	6.3	6.2	6.1	6.1	44.75	40.29	28.06	21.12	11.04	0.022	0.050	0.070	0.106	0.138
15	5.4	5.4	5.4	5.3	5.3	57.25	53.77	38.91	31.81	17.95	0.029	0.067	0.097	0.159	0.224
30	4.9	4.9	4.8	4.7	4.7	68.59	64.68	48.44	40.93	22.98	0.034	0.081	0.121	0.205	0.287
45	4.4	4.3	4.2	4.2	4.2	76.07	70.73	57.16	46.77	26.56	0.038	0.088	0.143	0.234	0.332
60	3.8	3.7	3.7	3.7	3.7	80.01	75.37	64.55	51.45	29.46	0.040	0.094	0.161	0.257	0.368
90	3.8	3.7	3.7	3.6	3.6	86.10	80.76	70.80	57.62	32.18	0.043	0.101	0.177	0.288	0.402
120	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	88.97	85.40	75.24	61.24	33.47	0.044	0.107	0.188	0.306	0.418
240	3.7	3.6	3.6	3.6	3.5	94.56	92.07	82.14	69.04	35.54	0.047	0.115	0.205	0.345	0.444
360	3.7	3.6	3.6	3.5	3.5	98.34	96.38	87.16	73.15	36.29	0.049	0.120	0.218	0.366	0.454
720	3.7	3.6	3.5	3.5	3.5	98.67	96.90	87.87	74.06	36.79	0.049	0.121	0.220	0.370	0.460
45 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.5	6.3	6.2	6.1	6.1	48.70	45.22	31.84	22.52	13.54	0.024	0.057	0.080	0.113	0.169
15	5.4	5.4	5.4	5.3	5.3	59.55	56.73	41.05	32.71	19.89	0.030	0.071	0.103	0.164	0.249
30	4.9	4.9	4.7	4.7	4.7	71.22	66.92	52.39	42.33	25.12	0.036	0.084	0.131	0.212	0.314
45	4.4	4.2	4.2	4.2	4.2	77.38	72.15	61.27	48.08	28.76	0.039	0.090	0.153	0.240	0.360
60	3.8	3.7	3.7	3.7	3.6	81.66	76.65	67.35	52.85	31.40	0.041	0.096	0.168	0.264	0.392
90	3.8	3.7	3.7	3.6	3.6	87.00	81.81	73.76	59.43	34.16	0.044	0.102	0.184	0.297	0.427
120	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	90.54	86.38	77.38	63.62	35.87	0.045	0.108	0.193	0.318	0.448
240	3.7	3.6	3.6	3.6	3.5	95.30	93.32	84.61	72.33	37.51	0.048	0.117	0.212	0.362	0.469
360	3.7	3.6	3.6	3.5	3.5	98.76	97.27	90.18	77.18	38.07	0.049	0.122	0.225	0.386	0.476
720	3.7	3.6	3.5	3.5	3.5	99.08	97.63	90.79	77.92	38.43	0.050	0.122	0.227	0.390	0.480
55 °C															
Süre dk	pH <sub>s</sub>					% Giderilen BV7					Adsorpsiyon Yoğunluğu, q, mmol/g				
	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM	0.10 mM	0.25 mM	0.50 mM	1.00 mM	2.50 mM
0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	6.5	6.3	6.2	6.0	6.0	53.47	48.84	39.57	28.27	15.32	0.027	0.061	0.099	0.141	0.191
15	5.4	5.4	5.4	5.3	5.2	65.38	59.69	49.43	36.82	21.79	0.033	0.075	0.124	0.184	0.272
30	4.9	4.8	4.7	4.7	4.6	74.18	68.93	60.44	45.86	27.15	0.037	0.086	0.151	0.229	0.339
45	4.4	4.2	4.2	4.2	4.1	79.19	73.59	65.71	50.30	29.75	0.040	0.092	0.164	0.252	0.372
60	3.8	3.7	3.7	3.7	3.6	83.14	77.74	70.47	55.48	32.55	0.042	0.097	0.176	0.277	0.407
90	3.8	3.7	3.7	3.6	3.6	88.15	83.23	77.38	62.22	34.78	0.044	0.104	0.193	0.311	0.435
120	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	91.52	87.24	81.16	66.17	36.72	0.046	0.109	0.203	0.331	0.459
240	3.7	3.6	3.6	3.6	3.5	95.96	94.37	89.38	75.04	38.79	0.048	0.118	0.223	0.375	0.485
360	3.7	3.6	3.6	3.5	3.5	99.25	97.83	94.54	81.62	40.08	0.050	0.122	0.236	0.408	0.501
720	3.7	3.6	3.5	3.5	3.4	99.50	98.12	95.05	82.69	40.90	0.050	0.123	0.238	0.413	0.511

**Ek 2.7. BR46 ve BV7'nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile adsorpsiyonu için denge konsantrasyonları ve denge adsorpsiyon yoğunlukları arasındaki ilişki (Şekil 9.20-9.24 bu verilerden yararlanılarak elde edildi. Şartlar: Doz: 2 g/L, pH<sub>0</sub> 7, çalkalama hızı: 200 dev/dk).**

	Baş. Kons., mM	SŞPK-EKH								SŞPK-SA							
		C <sub>e</sub> , mmol/L				q <sub>e</sub> , mmol/g				C <sub>e</sub> , mmol/L				q <sub>e</sub> , mmol/g			
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
BR46	0.10	0.003	0.003	0.002	0.001	0.048	0.049	0.049	0.049	0.003	0.002	0.001	0.001	0.049	0.049	0.049	0.050
	0.25	0.014	0.012	0.008	0.007	0.118	0.119	0.121	0.121	0.013	0.012	0.008	0.006	0.118	0.119	0.121	0.122
	0.50	0.080	0.063	0.045	0.036	0.210	0.219	0.227	0.232	0.075	0.059	0.040	0.031	0.212	0.221	0.230	0.235
	0.75	0.177	0.160	0.129	0.103	0.286	0.295	0.310	0.324	0.152	0.137	0.112	0.087	0.299	0.307	0.319	0.332
	1.00	0.315	0.290	0.240	0.213	0.343	0.355	0.380	0.394	0.272	0.250	0.224	0.197	0.364	0.375	0.388	0.401
	1.50	0.669	0.627	0.586	0.551	0.415	0.436	0.457	0.474	0.625	0.587	0.564	0.538	0.437	0.456	0.468	0.481
	2.50	1.639	1.615	1.568	1.531	0.431	0.443	0.466	0.485	1.582	1.559	1.533	1.513	0.459	0.471	0.484	0.494
	BV7	0.10	0.003	0.003	0.002	0.001	0.048	0.049	0.049	0.049	0.002	0.002	0.001	0.001	0.049	0.049	0.049
0.25		0.015	0.013	0.011	0.008	0.118	0.118	0.119	0.121	0.012	0.009	0.007	0.005	0.119	0.120	0.122	0.122
0.50		0.095	0.070	0.055	0.038	0.202	0.215	0.223	0.231	0.089	0.064	0.049	0.027	0.205	0.218	0.225	0.236
0.75		0.175	0.154	0.127	0.098	0.288	0.298	0.311	0.326	0.163	0.141	0.115	0.082	0.293	0.304	0.318	0.334
1.00		0.305	0.278	0.245	0.204	0.347	0.361	0.378	0.398	0.291	0.268	0.228	0.184	0.354	0.366	0.386	0.408
1.50		0.653	0.616	0.570	0.526	0.423	0.442	0.465	0.487	0.661	0.632	0.574	0.525	0.419	0.434	0.463	0.488
2.50		1.634	1.593	1.556	1.502	0.433	0.453	0.472	0.499	1.618	1.593	1.548	1.498	0.441	0.454	0.476	0.501

**Ek 2.8. Kolon çalışmasında 5.3, 10.6, 15.9 ve 21.2 cm boyundaki kolanlara yüklenen adsorbent kütlesi**

Adsorbent	Adsorbent kütlesi, g			
	5.3 cm	10.6 cm	15.9 cm	21.2 cm
SŞPK-EKH	1.86	3.72	5.58	7.44
SŞPK-SA	1.55	3.10	4.65	6.20

**Ek 2.9. BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 5.3 ve 10.6 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri** (Şekil 9.26'nın elde edilmesinde bu verilerden yararlanıldı. Şartlar: Kolon çapı: 1.1 cm, örnek miktarı: 4 yatak hacmi, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, BR46 kons.: 1.0 mM, pH<sub>b</sub>: 7.1, sıcaklık≈ 25 °C)

Yatak hacmi sayısı	D: 5.3 cm						D: 10.6 cm					
	pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g		pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g	
	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA
4	5.9	3.9	0.023	0.023	0.020	0.020	5.4	3.4	0.017	0.016	0.039	0.039
8	5.9	3.9	0.025	0.025	0.019	0.019	5.5	3.4	0.021	0.020	0.039	0.039
12	5.9	3.9	0.028	0.027	0.019	0.019	5.5	3.4	0.024	0.024	0.039	0.039
16	5.9	3.9	0.032	0.030	0.019	0.019	5.6	3.4	0.027	0.025	0.039	0.039
20	5.9	3.9	0.040	0.033	0.019	0.019	5.6	3.4	0.030	0.029	0.039	0.039
24	5.9	4.0	0.043	0.039	0.019	0.019	5.7	3.5	0.033	0.032	0.039	0.039
28	5.9	4.0	0.050	0.042	0.019	0.019	5.7	3.5	0.039	0.032	0.038	0.039
32	6.0	4.0	0.068	0.045	0.019	0.019	5.7	3.5	0.043	0.037	0.038	0.039
36	6.0	4.0	0.073	0.050	0.019	0.019	5.7	3.5	0.047	0.042	0.038	0.038
40	6.0	4.0	0.078	0.057	0.018	0.019	5.8	3.5	0.049	0.045	0.038	0.038
44	6.0	4.0	0.082	0.069	0.018	0.019	5.8	3.6	0.054	0.048	0.038	0.038
48	6.1	4.0	0.085	0.073	0.018	0.019	5.8	3.6	0.058	0.050	0.038	0.038
52	6.2	4.1	0.088	0.078	0.018	0.018	5.9	3.6	0.061	0.055	0.038	0.038
56	6.2	4.1	0.095	0.083	0.018	0.018	5.9	3.7	0.065	0.059	0.037	0.038
60	6.2	4.1	0.103	0.088	0.018	0.018	5.9	3.7	0.069	0.062	0.037	0.038
64	6.2	4.2	0.110	0.093	0.018	0.018	6.0	3.7	0.073	0.062	0.037	0.038
68	6.3	4.3	0.117	0.098	0.018	0.018	6.0	3.8	0.078	0.065	0.037	0.037
72	6.3	4.3	0.124	0.106	0.018	0.018	6.1	3.9	0.086	0.069	0.037	0.037
76	6.4	4.4	0.131	0.115	0.017	0.018	6.2	4.0	0.093	0.075	0.036	0.037
80	6.4	4.4	0.138	0.124	0.017	0.018	6.2	4.1	0.101	0.087	0.036	0.037
84	6.5	4.5	0.146	0.143	0.017	0.017	6.3	4.2	0.105	0.099	0.036	0.036
88	6.5	4.5	0.157	0.160	0.017	0.017	6.4	4.3	0.113	0.115	0.035	0.035
92	6.6	4.7	0.164	0.165	0.017	0.017	6.4	4.5	0.120	0.122	0.035	0.035
96	6.6	4.7	0.175	0.176	0.016	0.016	6.5	4.6	0.131	0.133	0.035	0.035
100	6.7	4.8	0.194	0.190	0.016	0.016	6.5	4.7	0.144	0.157	0.034	0.034
104	6.7	4.9	0.209	0.208	0.016	0.016	6.6	4.7	0.159	0.168	0.034	0.033
108	6.7	4.9	0.214	0.218	0.016	0.016	6.6	4.8	0.174	0.185	0.033	0.033
112	6.8	4.9	0.229	0.237	0.015	0.015	6.7	4.9	0.192	0.204	0.032	0.032
116	6.8	5.0	0.237	0.252	0.015	0.015	6.7	5.0	0.208	0.223	0.032	0.031
120	6.8	5.0	0.252	0.271	0.015	0.015	6.8	5.1	0.241	0.259	0.030	0.030
124	6.8	5.1	0.271	0.285	0.015	0.014	6.9	5.3	0.254	0.293	0.030	0.028
128	6.8	5.2	0.284	0.320	0.014	0.014	6.9	5.5	0.272	0.331	0.029	0.027

Devamı var

Ek 2.9'un devamı (Ek 2.9 BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 5.3 ve 10.6 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri)

Yatak hacmi sayısı	D: 5.3 cm						D: 10.6 cm					
	pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g		pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g	
	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA
132	6.9	5.3	0.296	0.343	0.014	0.013	6.9	5.7	0.296	0.364	0.028	0.025
136	6.9	5.3	0.313	0.374	0.014	0.013	7.0	5.9	0.325	0.400	0.027	0.024
140	6.9	5.4	0.330	0.408	0.013	0.012	7.0	6.2	0.351	0.445	0.026	0.022
144	6.9	5.5	0.355	0.443	0.013	0.011	7.0	6.5	0.375	0.487	0.025	0.021
148	7.0	5.6	0.382	0.475	0.012	0.011	7.0	6.7	0.394	0.526	0.024	0.019
152	7.0	5.7	0.407	0.500	0.012	0.010	7.0	6.8	0.416	0.564	0.023	0.017
156	7.0	5.8	0.434	0.528	0.011	0.009	7.0	6.8	0.437	0.605	0.023	0.016
160	7.0	5.9	0.461	0.562	0.011	0.009	7.1	6.8	0.460	0.646	0.022	0.014
164	7.0	6.1	0.487	0.598	0.010	0.008	7.1	6.9	0.488	0.687	0.020	0.013
168	7.0	6.3	0.517	0.629	0.010	0.007	7.1	6.9	0.520	0.735	0.019	0.011
172	7.1	6.4	0.542	0.660	0.009	0.007	7.1	6.9	0.546	0.777	0.018	0.009
176	7.1	6.5	0.560	0.689	0.009	0.006	7.1	6.9	0.581	0.815	0.017	0.007
180	7.1	6.7	0.594	0.711	0.008	0.006	7.1	7.0	0.622	0.858	0.015	0.006
184	7.1	6.7	0.614	0.741	0.008	0.005	7.1	7.0	0.658	0.895	0.014	0.004
188	7.1	6.8	0.628	0.777	0.007	0.004	7.1	7.0	0.694	0.919	0.012	0.003
192	7.1	6.8	0.644	0.807	0.007	0.004	7.1	7.0	0.729	0.947	0.011	0.002
196	7.1	6.8	0.671	0.840	0.007	0.003	7.2	7.0	0.762	0.965	0.010	0.001
200	7.1	6.9	0.690	0.872	0.006	0.003	7.2	7.1	0.785	0.982	0.009	0.001
204	7.1	6.9	0.712	0.901	0.006	0.002	7.2	7.1	0.813	0.990	0.007	0.000
208	7.1	6.9	0.730	0.928	0.005	0.001	7.2	7.1	0.848	1.000	0.006	0.000
212	7.2	7.0	0.750	0.955	0.005	0.001	7.2		0.870		0.005	
216	7.2	7.0	0.769	0.974	0.005	0.001	7.2		0.890		0.004	
220	7.2	7.0	0.796	0.987	0.004	0.000	7.2		0.902		0.004	
224	7.2	7.1	0.815	1.000	0.004	0.000	7.3		0.919		0.003	
228	7.2		0.832		0.003		7.3		0.932		0.003	
232	7.2		0.855		0.003		7.3		0.939		0.002	
236	7.2		0.876		0.002		7.3		0.954		0.002	
240	7.2		0.899		0.002		7.3		0.967		0.001	
244	7.2		0.926		0.001		7.3		0.977		0.001	
248	7.2		0.950		0.001		7.3		0.992		0.000	
252	7.3		0.967		0.001		7.3		1.000		0.000	
256	7.3		0.985		0.000							
260	7.3		0.998		0.000							
264	7.3		1.000		0.000							

**Ek 2.10. BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 15.9 ve 21.2 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri** (Şekil 10.26'nın elde edilmesinde bu verilerden yararlanıldı. Şartlar: Kolon çapı: 1.1 cm, örnek miktarı: 4 yatak hacmi, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, BR46 kons.: 1.0 mM, pH<sub>b</sub>: 7.1, sıcaklık ≈ 25 °C)

Yatak hacmi sayısı	D: 15.9 cm						D: 21.2 cm					
	pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g		pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g	
	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA
4	5.1	3.1	0.010	0.009	0.059	0.059	4.9	2.9	0.010	0.009	0.079	0.079
8	5.1	3.1	0.015	0.014	0.059	0.059	4.9	2.9	0.014	0.017	0.079	0.079
12	5.2	3.1	0.019	0.018	0.059	0.059	4.9	2.9	0.017	0.022	0.079	0.078
16	5.2	3.2	0.022	0.015	0.059	0.059	5.0	3.0	0.020	0.028	0.078	0.078
20	5.3	3.2	0.024	0.022	0.059	0.059	5.0	3.0	0.023	0.033	0.078	0.077
24	5.3	3.2	0.026	0.024	0.058	0.059	5.0	3.0	0.025	0.036	0.078	0.077
28	5.4	3.3	0.031	0.029	0.058	0.058	5.1	3.1	0.034	0.039	0.077	0.077
32	5.4	3.3	0.036	0.033	0.058	0.058	5.1	3.1	0.039	0.042	0.077	0.077
36	5.5	3.3	0.041	0.039	0.058	0.058	5.1	3.1	0.042	0.045	0.077	0.076
40	5.5	3.4	0.045	0.043	0.057	0.057	5.1	3.2	0.047	0.048	0.076	0.076
44	5.6	3.4	0.048	0.047	0.057	0.057	5.1	3.2	0.055	0.052	0.076	0.076
48	5.6	3.4	0.052	0.050	0.057	0.057	5.1	3.3	0.059	0.056	0.075	0.076
52	5.6	3.5	0.056	0.055	0.057	0.057	5.2	3.3	0.064	0.059	0.075	0.075
56	5.7	3.5	0.059	0.058	0.056	0.057	5.2	3.4	0.068	0.062	0.075	0.075
60	5.7	3.6	0.064	0.062	0.056	0.056	5.2	3.5	0.072	0.066	0.074	0.075
64	5.8	3.6	0.068	0.067	0.056	0.056	5.2	3.6	0.076	0.069	0.074	0.074
68	5.9	3.6	0.073	0.066	0.056	0.056	5.3	3.7	0.081	0.073	0.074	0.074
72	5.9	3.7	0.078	0.072	0.055	0.056	5.3	3.8	0.085	0.078	0.073	0.074
76	5.9	3.7	0.082	0.077	0.055	0.055	5.4	3.9	0.090	0.082	0.073	0.073
80	6.0	3.8	0.090	0.082	0.055	0.055	5.4	4.0	0.099	0.086	0.072	0.073
84	6.1	3.9	0.097	0.093	0.054	0.054	5.7	4.2	0.108	0.091	0.071	0.073
88	6.2	3.9	0.110	0.112	0.053	0.053	5.8	4.4	0.125	0.107	0.070	0.071
92	6.2	4.0	0.136	0.131	0.052	0.052	6.0	4.6	0.147	0.126	0.068	0.070
96	6.3	4.0	0.161	0.155	0.050	0.051	6.2	4.6	0.175	0.150	0.066	0.068
100	6.3	4.1	0.183	0.185	0.049	0.049	6.4	4.9	0.204	0.181	0.064	0.066
104	6.4	4.2	0.193	0.211	0.048	0.047	6.5	5.3	0.234	0.225	0.061	0.062
108	6.4	4.3	0.213	0.239	0.047	0.046	6.5	5.6	0.271	0.267	0.058	0.059
112	6.5	4.4	0.232	0.270	0.046	0.044	6.6	5.9	0.310	0.317	0.055	0.055
116	6.5	4.5	0.253	0.305	0.045	0.042	6.6	6.2	0.350	0.374	0.052	0.050
120	6.6	4.6	0.253	0.305	0.045	0.042	6.7	6.4	0.393	0.435	0.049	0.045
124	6.6	4.6	0.268	0.340	0.044	0.040	6.8	6.6	0.423	0.485	0.046	0.041
128	6.7	4.8	0.287	0.383	0.043	0.037	6.8	6.9	0.451	0.557	0.044	0.035

Devamı var

Ek 2.10'un devamı (BR46'nın SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 15.9 ve 21.2 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri)

Yatak hacmi sayısı	D: 15.9 cm						D: 21.2 cm					
	pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g		pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g	
	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA
132	6.8	5.0	0.307	0.435	0.042	0.034	6.9	6.9	0.483	0.635	0.041	0.029
136	6.8	5.2	0.339	0.476	0.040	0.031	6.9	7.0	0.522	0.712	0.038	0.023
140	6.9	5.5	0.366	0.529	0.038	0.028	6.9	7.0	0.562	0.772	0.035	0.018
144	6.9	5.8	0.404	0.586	0.036	0.025	7.0	7.0	0.598	0.826	0.032	0.014
148	6.9	5.8	0.442	0.632	0.034	0.022	7.0	7.1	0.632	0.869	0.029	0.011
152	7.0	6.1	0.472	0.678	0.032	0.019	7.0	7.1	0.666	0.907	0.027	0.007
156	7.0	6.3	0.504	0.719	0.030	0.017	7.0	7.1	0.694	0.932	0.025	0.005
160	7.0	6.5	0.540	0.756	0.028	0.015	7.1	7.2	0.723	0.962	0.022	0.003
164	7.0	6.6	0.580	0.791	0.025	0.013	7.1	7.2	0.752	0.979	0.020	0.002
168	7.0	6.7	0.617	0.826	0.023	0.010	7.1	7.2	0.778	0.988	0.018	0.001
172	7.0	6.8	0.647	0.874	0.021	0.008	7.1	7.2	0.805	0.993	0.016	0.001
176	7.1	6.8	0.677	0.910	0.019	0.005	7.1	7.2	0.829	0.995	0.014	0.000
180	7.1	6.9	0.707	0.936	0.018	0.004	7.1	7.2	0.852	0.998	0.012	0.000
184	7.1	7.0	0.737	0.958	0.016	0.003	7.1	7.2	0.872	1.000	0.010	0.000
188	7.1	7.0	0.763	0.973	0.014	0.002	7.2		0.886		0.009	
192	7.1	7.1	0.790	0.985	0.013	0.001	7.2		0.899		0.008	
196	7.2	7.1	0.821	0.995	0.011	0.000	7.2		0.916		0.007	
200	7.2		0.847	1.000	0.009	0.000	7.2		0.935		0.005	
204	7.2		0.869		0.008		7.2		0.949		0.004	
208	7.2		0.887		0.007		7.2		0.965		0.003	
212	7.2		0.903		0.006		7.3		0.978		0.002	
216	7.2		0.926		0.004		7.3		0.985		0.001	
220	7.2		0.944		0.003		7.3		0.992		0.001	
224	7.2		0.956		0.003		7.3		0.999		0.000	
228	7.2		0.963		0.002		7.3		1.000		0.000	
232	7.2		0.971		0.002							
236	7.3		0.975		0.001							
240	7.3		0.988		0.001							
244	7.3		0.997		0.000							
248	7.3		1.000		0.000							

**Ek 2.11. BV7'nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 5.3 ve 10.6 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri** (Şekil 10.27'nin elde edilmesinde bu verilerden yararlanıldı. Şartlar: Kolon çapı: 1.1 cm, örnek miktarı: 4 yatak hacmi, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, BV7 kons.: 1.0 mM, pH<sub>b</sub>: 7.1, sıcaklık≈ 25 °C)

Yatak hacmi sayısı	D: 5.3 cm						D: 10.6 cm					
	pH <sub>b</sub>		C/C <sub>o</sub>		Ads. yoğ., mmol/g		pH <sub>b</sub>		C/C <sub>o</sub>		Ads. yoğ., mmol/g	
	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA
4	5.9	3.9	0.020	0.019	0.020	0.020	5.5	3.4	0.017	0.016	0.039	0.039
8	5.9	3.9	0.024	0.024	0.020	0.020	5.5	3.4	0.022	0.022	0.039	0.039
12	5.9	3.9	0.026	0.027	0.019	0.019	5.6	3.4	0.025	0.025	0.039	0.039
16	5.9	3.9	0.028	0.031	0.019	0.019	5.6	3.4	0.027	0.027	0.039	0.039
20	5.9	4.0	0.032	0.033	0.019	0.019	5.7	3.4	0.030	0.030	0.039	0.039
24	5.9	4.0	0.040	0.044	0.019	0.019	5.7	3.5	0.033	0.033	0.039	0.039
28	6.0	4.0	0.044	0.052	0.019	0.019	5.7	3.5	0.039	0.039	0.038	0.038
32	6.0	4.0	0.051	0.060	0.019	0.019	5.7	3.5	0.044	0.044	0.038	0.038
36	6.0	4.0	0.058	0.070	0.019	0.019	5.8	3.5	0.047	0.047	0.038	0.038
40	6.1	4.0	0.065	0.076	0.019	0.018	5.8	3.6	0.050	0.050	0.038	0.038
44	6.1	4.0	0.071	0.082	0.019	0.018	5.8	3.6	0.054	0.054	0.038	0.038
48	6.1	4.1	0.075	0.086	0.019	0.018	5.9	3.6	0.057	0.057	0.038	0.038
52	6.2	4.1	0.079	0.091	0.018	0.018	5.9	3.7	0.060	0.060	0.038	0.038
56	6.2	4.1	0.086	0.095	0.018	0.018	6.0	3.7	0.064	0.064	0.037	0.037
60	6.2	4.2	0.096	0.101	0.018	0.018	6.0	3.6	0.068	0.068	0.037	0.037
64	6.3	4.2	0.104	0.112	0.018	0.018	6.1	3.7	0.072	0.072	0.037	0.037
68	6.3	4.3	0.111	0.128	0.018	0.017	6.1	3.8	0.077	0.076	0.037	0.037
72	6.3	4.3	0.118	0.142	0.018	0.017	6.2	3.9	0.090	0.089	0.036	0.036
76	6.4	4.4	0.125	0.153	0.018	0.017	6.2	4.0	0.100	0.100	0.036	0.036
80	6.4	4.4	0.132	0.163	0.017	0.017	6.3	4.1	0.106	0.106	0.036	0.036
84	6.5	4.5	0.140	0.185	0.017	0.016	6.4	4.2	0.113	0.115	0.035	0.035
88	6.5	4.5	0.147	0.206	0.017	0.016	6.4	4.3	0.118	0.125	0.035	0.035
92	6.6	4.7	0.158	0.227	0.017	0.015	6.5	4.4	0.125	0.137	0.035	0.035
96	6.6	4.7	0.167	0.239	0.017	0.015	6.5	4.6	0.139	0.157	0.034	0.034
100	6.7	4.8	0.180	0.254	0.016	0.015	6.6	4.7	0.149	0.176	0.034	0.033
104	6.8	4.8	0.190	0.273	0.016	0.015	6.7	4.8	0.163	0.208	0.033	0.032
108	6.8	4.9	0.196	0.288	0.016	0.014	6.7	4.8	0.175	0.236	0.033	0.031
112	6.8	4.9	0.211	0.304	0.016	0.014	6.8	4.9	0.187	0.271	0.033	0.029
116	6.8	5.0	0.220	0.323	0.016	0.014	6.9	5.0	0.200	0.303	0.032	0.028
120	6.8	5.0	0.232	0.343	0.015	0.013	6.9	5.1	0.216	0.339	0.031	0.026
124	6.8	5.1	0.239	0.358	0.015	0.013	6.9	5.3	0.244	0.377	0.030	0.025

Devamı var

Ek 2.11'in devamı (BV7'nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 5.3 ve 10.6 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri)

Yatak hacmi sayısı	D: 5.3 cm						D: 10.6 cm					
	pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g		pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g	
	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA
128	6.9	5.1	0.254	0.375	0.015	0.013	7.0	5.5	0.262	0.420	0.030	0.023
132	6.9	5.2	0.273	0.393	0.015	0.012	7.0	5.7	0.286	0.448	0.029	0.022
136	6.9	5.3	0.285	0.412	0.014	0.012	7.0	5.9	0.310	0.484	0.028	0.021
140	7.0	5.4	0.316	0.437	0.014	0.011	7.0	6.2	0.339	0.524	0.026	0.019
144	7.0	5.5	0.330	0.469	0.013	0.011	7.0	6.5	0.362	0.556	0.026	0.018
148	7.0	5.6	0.356	0.492	0.013	0.010	7.0	6.7	0.384	0.595	0.025	0.016
152	7.0	5.7	0.384	0.522	0.012	0.010	7.1	6.8	0.402	0.628	0.024	0.015
156	7.0	5.8	0.412	0.558	0.012	0.009	7.1	6.8	0.430	0.677	0.023	0.013
160	7.1	5.9	0.437	0.592	0.011	0.008	7.1	6.8	0.457	0.716	0.022	0.011
164	7.1	6.0	0.465	0.623	0.011	0.008	7.1	6.9	0.484	0.751	0.021	0.010
168	7.1	6.1	0.492	0.653	0.010	0.007	7.1	6.9	0.514	0.790	0.019	0.008
172	7.1	6.3	0.521	0.678	0.010	0.006	7.1	6.9	0.531	0.838	0.019	0.006
176	7.1	6.5	0.547	0.706	0.009	0.006	7.1	6.9	0.551	0.876	0.018	0.005
180	7.2	6.7	0.585	0.732	0.008	0.005	7.2	7.0	0.574	0.904	0.017	0.004
184	7.2	6.8	0.607	0.755	0.008	0.005	7.2	7.0	0.610	0.935	0.016	0.003
188	7.2	6.8	0.625	0.784	0.007	0.004	7.2	7.0	0.640	0.957	0.014	0.002
192	7.2	6.8	0.652	0.811	0.007	0.004	7.2	7.0	0.676	0.971	0.013	0.001
196	7.2	6.9	0.677	0.843	0.006	0.003	7.2	7.0	0.713	0.982	0.011	0.001
200	7.2	6.9	0.697	0.877	0.006	0.002	7.2	7.1	0.749	0.993	0.010	0.000
204	7.2	6.9	0.715	0.907	0.006	0.002	7.2	7.1	0.787	1.000	0.009	0.000
208	7.2	7.0	0.731	0.926	0.005	0.001	7.3	7.1	0.816		0.007	
212	7.2	7.0	0.757	0.946	0.005	0.001	7.3		0.845		0.006	
216	7.2	7.0	0.783	0.962	0.004	0.001	7.3		0.873		0.005	
220	7.2	7.0	0.800	0.971	0.004	0.001	7.3		0.904		0.004	
224	7.3	7.0	0.817	0.981	0.004	0.000	7.3		0.929		0.003	
228	7.3	7.1	0.839	0.990	0.003	0.000	7.3		0.956		0.002	
232	7.3	7.1	0.866	1.000	0.003	0.000	7.3		0.975		0.001	
236	7.3	7.1	0.891	1.000	0.002	0.000	7.3		1.000		0.000	
240	7.3	7.1	0.919		0.002							
244	7.3	7.2	0.943		0.001							
248	7.3	7.2	0.965		0.001							
252	7.3	7.2	0.982		0.000							
256	7.3		0.992		0.000							
260	7.3		1.000		0.000							

**Ek 2.12. BV7'nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 15.9 ve 21.2 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri (Şekil 10.27'nin elde edilmesinde bu verilerden yararlanıldı. Şartlar: Kolon çapı: 1.1 cm, örnek miktarı: 4 yatak hacmi, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, BV7 kons.: 1.0 mM, pH<sub>b</sub>: 7.1, sıcaklık≈ 25 °C)**

Yatak hacmi sayısı	D: 15.9 cm						D: 21.2 cm					
	pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g		pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g	
	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA	ŞPK-EKH	SŞPK-SA
4	5.2	3.1	0.015	0.014	0.059	0.059	4.9	2.9	0.010	0.009	0.079	0.079
8	5.2	3.1	0.019	0.019	0.059	0.059	4.9	2.9	0.014	0.013	0.079	0.079
12	5.3	3.1	0.023	0.021	0.059	0.059	4.9	2.9	0.017	0.017	0.079	0.079
16	5.3	3.2	0.024	0.023	0.059	0.059	5.0	3.0	0.020	0.020	0.078	0.078
20	5.4	3.2	0.026	0.025	0.058	0.058	5.0	3.0	0.023	0.023	0.078	0.078
24	5.4	3.2	0.031	0.030	0.058	0.058	5.0	3.0	0.026	0.030	0.078	0.078
28	5.4	3.3	0.036	0.034	0.058	0.058	5.1	3.1	0.035	0.035	0.077	0.077
32	5.5	3.3	0.041	0.040	0.058	0.058	5.1	3.1	0.040	0.040	0.077	0.077
36	5.5	3.3	0.045	0.044	0.057	0.057	5.1	3.1	0.043	0.049	0.077	0.076
40	5.6	3.4	0.049	0.048	0.057	0.057	5.1	3.2	0.049	0.054	0.076	0.076
44	5.6	3.4	0.053	0.051	0.057	0.057	5.1	3.2	0.053	0.059	0.076	0.075
48	5.7	3.4	0.057	0.056	0.057	0.057	5.1	3.3	0.057	0.062	0.075	0.075
52	5.7	3.5	0.061	0.060	0.056	0.056	5.2	3.3	0.061	0.065	0.075	0.075
56	5.8	3.5	0.066	0.065	0.056	0.056	5.2	3.4	0.065	0.069	0.075	0.074
60	5.8	3.6	0.072	0.069	0.056	0.056	5.2	3.5	0.070	0.073	0.074	0.074
64	5.9	3.6	0.076	0.073	0.055	0.056	5.2	3.6	0.077	0.079	0.074	0.074
68	5.9	3.6	0.082	0.082	0.055	0.055	5.3	3.7	0.083	0.085	0.073	0.073
72	6.0	3.7	0.087	0.093	0.055	0.054	5.4	3.8	0.086	0.096	0.073	0.072
76	6.0	3.7	0.092	0.105	0.054	0.054	5.6	3.9	0.091	0.104	0.073	0.072
80	6.1	3.8	0.097	0.121	0.054	0.053	5.8	4.0	0.099	0.122	0.072	0.070
84	6.2	3.9	0.115	0.145	0.053	0.051	5.9	4.2	0.120	0.138	0.070	0.069
88	6.3	3.9	0.127	0.158	0.052	0.051	6.0	4.4	0.134	0.153	0.069	0.068
92	6.3	4.0	0.136	0.178	0.052	0.049	6.2	4.6	0.151	0.184	0.068	0.065
96	6.3	4.0	0.146	0.195	0.051	0.048	6.4	4.9	0.167	0.211	0.067	0.063
100	6.4	4.1	0.157	0.215	0.051	0.047	6.5	5.3	0.192	0.235	0.065	0.061
104	6.4	4.2	0.180	0.235	0.049	0.046	6.6	5.6	0.211	0.269	0.063	0.058
108	6.5	4.3	0.199	0.267	0.048	0.044	5.4	5.9	0.235	0.312	0.061	0.055
112	6.5	4.4	0.215	0.302	0.047	0.042	5.6	6.2	0.271	0.365	0.058	0.051
116	6.6	4.5	0.236	0.341	0.046	0.040	5.8	6.6	0.302	0.432	0.056	0.045
120	6.7	4.6	0.260	0.380	0.044	0.037	5.9	6.9	0.332	0.485	0.053	0.041
124	6.8	4.8	0.285	0.420	0.043	0.035	6.0	6.9	0.375	0.546	0.050	0.036
128	6.8	5.0	0.318	0.465	0.041	0.032	6.2	7.0	0.416	0.604	0.047	0.032

Devamı var

Ek 2.12'nin devamı (BV7'nin SŞPK-EKH ve SŞPK-SA ile 15.9 ve 21.2 cm yüksekliğindeki kolonlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney verileri)

Yatak hacmi sayısı	D: 15.9 cm						D: 21.2 cm					
	pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g		pH <sub>b</sub>		C/C <sub>0</sub>		Ads. yoğ., mmol/g	
	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA	SŞPK-EKH	SŞPK-SA
132	6.9	5.2	0.341	0.508	0.040	0.030	6.4	7.0	0.461	0.647	0.043	0.028
136	6.9	5.5	0.367	0.560	0.038	0.026	6.5	7.0	0.501	0.695	0.040	0.024
140	6.9	5.8	0.407	0.617	0.036	0.023	6.6	7.1	0.540	0.741	0.037	0.021
144	7.0	6.1	0.435	0.673	0.034	0.020	6.6	7.1	0.577	0.772	0.034	0.018
148	7.0	6.3	0.473	0.705	0.032	0.018	6.6	7.1	0.609	0.817	0.031	0.015
152	7.0	6.5	0.501	0.741	0.030	0.016	6.7	7.2	0.640	0.871	0.029	0.010
156	7.0	6.6	0.528	0.783	0.028	0.013	6.7	7.2	0.672	0.898	0.026	0.008
160	7.0	6.7	0.563	0.814	0.026	0.011	6.8	7.2	0.703	0.926	0.024	0.006
164	7.0	6.8	0.594	0.853	0.024	0.009	6.9	7.2	0.723	0.953	0.022	0.004
168	7.1	6.9	0.625	0.878	0.022	0.007	7.0	7.2	0.754	0.982	0.020	0.001
172	7.1	7.0	0.665	0.906	0.020	0.006	7.0	7.2	0.781	0.990	0.018	0.001
176	7.1	7.0	0.699	0.931	0.018	0.004	7.0	7.2	0.808	0.995	0.015	0.000
180	7.1	7.1	0.725	0.957	0.017	0.003	7.1	7.3	0.835	1.000	0.013	0.000
184	7.2	7.1	0.764	0.968	0.014	0.002	7.1		0.853		0.012	
188	7.2	7.1	0.796	0.975	0.012	0.002	7.2		0.875		0.010	
192	7.2	7.2	0.820	0.987	0.011	0.001	7.2		0.898		0.008	
196	7.2	7.2	0.839	0.994	0.010	0.000	7.2		0.924		0.006	
200	7.2	7.2	0.862	1.000	0.008	0.000	7.2		0.944		0.004	
204	7.2	7.2	0.890	1.000	0.007	0.000	7.3		0.967		0.003	
208	7.2		0.903		0.006		7.3		0.982		0.001	
212	7.2		0.919		0.005		7.3		0.995		0.000	
216	7.2		0.935		0.004		7.3		1.000		0.000	
220	7.2		0.949		0.003							
224	7.2		0.965		0.002							
228	7.3		0.980		0.001							
232	7.3		0.998		0.000							
236	7.3		1.000		0.000							

Ek 2.13. Sürekli sistem desorpsiyonu için kolona yüklenen boyar madde adsorplamış adsorbent kütlesi ve kolona yüklenen boyar madde kütlesi

Adsorbent	Adsorpsiyon yoğunluğu, mmol/g		Boyar Madde Adsorplamış Adsorbent Kütlesi, g		Adsorbent üzerindeki Boyar Madde Kütlesi, g	
	BR46	BV7	BR46	BV7	BR46	BV7
SŞPK-EKH	0.512	0.505	4.22	4.24	0.718	0.738
SŞPK-SA	0.521	0.512	3.38	3.40	0.585	0.600

**Ek 2.14. BR46 ve BV7 için desorpsiyon deney sonuçları** (Şekil 9.29 bu veriler kullanılarak elde edildi. Şartlar: Kolon yüksekliği: 10.6 cm, kolon çapı: 1.1 cm, örnek hacmi: 40 cm<sup>3</sup>, hacimsel akış hızı: 4 mL/dk, desorpsiyon çözeltileri: destile su, 0.001 N C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, 0.001 N HCl ve 0.001 N NaOH, sıcaklık≈ 25 °C).

Yatak hacmi sayısı	% BR46 desorpsiyonu								% BV7 desorpsiyonu							
	SSPK-EKH				SSPK-SA				SSPK-EKH				SSPK-SA			
	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	HCl	NaOH	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	HCl	NaOH	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	HCl	NaOH	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	HCl	NaOH
4	2.40	3.41	4.02	0.59	1.83	2.57	3.02	0.69	2.44	3.41	4.23	0.6	1.91	3.16	3.65	0.74
8	4.75	6.76	7.98	1.17	3.62	5.10	6.00	1.31	4.84	6.79	8.39	1.19	3.79	6.27	7.22	1.38
12	7.05	10.06	11.87	1.72	5.37	7.59	8.95	1.87	7.18	10.16	12.47	1.75	5.63	9.20	10.66	1.96
16	9.29	13.32	15.69	2.24	7.10	10.04	11.88	2.39	9.46	13.48	16.49	2.28	7.43	12.02	13.97	2.49
20	11.48	16.50	19.45	2.73	8.81	12.47	14.78	2.88	11.69	16.72	20.41	2.76	9.22	14.71	17.13	2.99
24	13.61	19.59	23.14	3.18	10.48	14.88	17.64	3.32	13.86	19.87	24.24	3.24	10.97	17.25	20.15	3.45
28	15.68	22.59	26.69	3.60	12.11	17.24	20.46	3.74	15.97	22.92	27.93	3.66	12.69	19.69	23.06	3.88
32	17.69	25.48	30.12	3.96	13.68	19.58	23.23	4.14	18.02	25.91	31.5	4.03	14.36	22.03	25.85	4.28
36	19.63	28.26	33.34	4.27	15.21	21.89	25.94	4.51	19.99	28.82	34.96	4.34	15.98	24.27	28.57	4.66
40	21.49	30.86	36.35	4.55	16.71	24.16	28.61	4.86	21.89	31.67	38.3	4.63	17.56	26.36	31.19	5.02
44	23.30	33.28	39.10	4.79	18.17	26.40	31.20	5.20	23.73	34.42	41.52	4.88	19.09	28.54	33.71	5.37
48	25.04	35.53	41.58	5.00	19.60	28.59	33.74	5.53	25.50	37.07	44.58	5.08	20.60	30.54	36.15	5.71
52	26.66	37.61	43.83	5.19	21.02	30.70	36.20	5.80	27.15	39.53	47.49	5.28	22.05	32.44	38.50	6.03
56	28.19	39.47	45.78	5.37	22.41	32.74	38.57	6.16	28.71	41.83	50.23	5.44	23.44	34.21	40.77	6.32
60	29.59	41.17	47.46	5.53	23.78	34.68	40.85	6.45	30.14	43.95	52.79	5.58	24.78	35.91	42.93	6.59
64	30.91	42.69	48.97	5.67	25.10	36.52	43.05	6.71	31.48	45.84	55.13	5.72	26.06	37.52	44.98	6.84
68	32.12	44.04	50.23	5.80	26.39	38.25	45.16	6.95	32.71	47.58	57.22	5.84	27.26	39.04	46.90	7.07
72	33.23	45.21	51.31	5.93	27.60	39.90	47.15	7.18	33.85	49.12	59.05	5.96	28.39	40.46	48.69	7.29
76	34.25	46.22	52.17	6.04	28.75	41.46	49.02	7.38	34.89	50.49	60.52	6.33	29.50	41.78	50.29	7.49
80	35.19	47.09	52.93	6.15	29.83	42.94	50.75	7.59	35.84	51.69	61.8	6.43	30.55	42.99	51.71	7.68
84	36.04	47.82	53.58	6.25	30.85	44.32	52.31	7.78	36.71	52.71	62.87	6.53	31.53	44.05	52.94	7.86
88	36.84	48.46	54.14	6.35	31.81	45.60	53.69	7.96	37.52	53.6	63.76	6.37	32.45	44.99	53.98	8.03
92	37.59	49.01	54.61	6.44	32.69	46.77	54.88	8.12	38.29	54.34	64.49	6.46	33.28	45.83	54.87	8.18
96	38.29	49.49	55.01	6.53	33.50	47.80	55.90	8.27	39.00	54.99	65.05	6.54	34.04	46.58	55.68	8.32
100	38.93	49.90	55.37	6.61	34.24	48.72	56.77	8.41	39.65	55.56	65.53	6.62	34.74	47.26	56.41	8.45
104	39.52	50.24	55.69	6.69	34.93	49.54	57.55	8.55	40.25	56.05	65.63	6.69	35.40	47.89	57.08	8.57
108	40.06	50.53	55.95	6.76	35.57	50.26	58.27	8.67	40.8	56.46	66.26	6.75	35.98	48.44	57.68	8.69
112	40.54	50.77	56.19	6.73	36.13	50.93	58.91	8.79	41.29	56.81	66.53	6.81	36.50	48.93	58.22	8.80
116	40.98	50.97	56.38	6.79	36.63	51.54	59.50	8.90	41.73	57.1	66.77	6.86	36.97	49.36	58.69	8.90
120	41.38	51.14	56.54	6.85	37.10	52.08	60.03	9.01	42.15	57.34	66.97	6.91	37.40	49.74	59.09	9.00
124	41.74	51.27	56.68	6.90	37.52	52.55	60.48	9.11	42.51	57.55	67.12	6.95	37.80	50.07	59.43	9.09
128	42.08	51.38	56.79	6.95	37.91	52.97	60.88	9.21	42.85	57.72	67.26	6.99	38.17	50.36	59.73	9.17
132	42.39	51.48	56.89	6.99	38.27	53.34	61.21	9.30	43.17	57.85	67.38	7.03	38.51	50.62	59.99	9.24

Devami var

Ek 2.14'ün devamı (Ek 2.14. BR46 ve BV7 için desorpsiyon deney sonuçları)

Yatak hacmi sayısı	% BR46 desorpsiyonu								% BV7 desorpsiyonu							
	SŞPK-EKH				SŞPK-SA				SŞPK-EKH				SŞPK-SA			
	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	HCl	NaOH	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	HCl	NaOH	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	HCl	NaOH	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	HCl	NaOH
136	42.70	51.58	56.98	7.04	38.60	53.67	61.50	9.38	43.47	57.97	67.48	7.06	38.83	50.86	60.23	9.31
140	42.98	51.67	57.06	7.08	38.91	53.95	61.78	9.46	43.73	58.07	67.57	7.08	39.12	51.07	60.45	9.37
144	43.23	51.75	57.15	7.11	39.20	54.20	62.01	9.53	43.97	58.16	67.65	7.10	39.38	51.26	60.65	9.42
148	43.46	51.82	57.22	7.14	39.46	54.43	62.19	9.60	44.18	58.25	67.72	7.12	39.61	51.43	60.83	9.47
152	43.67	51.89	57.29	7.16	39.69	54.63	62.39	9.66	44.37	58.32	67.79	7.14	39.82	51.58	61.00	9.51
156	43.86	51.96	57.35	7.18	39.90	54.62	62.57	9.71	44.56	58.38	67.85	7.16	40.01	51.72	61.16	9.54
160	44.03	52.02	57.41	7.20	40.09	54.79	62.73	9.76	44.74	58.44	67.90	7.17	40.19	51.85	61.30	9.57
164	44.19	52.12	57.46	7.22	40.26	54.94	62.88	9.80	44.92	58.50	67.95	7.18	40.35	51.97	61.24	9.59
168	44.33	52.18	57.51	7.24	40.42	55.07	63.01	9.84	45.07	58.56	67.99	7.19	40.51	52.08	61.34	9.61
172	44.56	52.24	57.56	7.26	40.57	55.19	63.11	9.88	45.20	58.61	68.03	7.20	40.66	52.18	61.42	9.63
176	44.68	52.30	57.60	7.27	40.72	55.30	63.22	9.91	45.32	58.66	68.06	7.21	40.80	52.27	61.49	9.65
180	44.79	52.35	57.64	7.28	40.86	55.40	63.30	9.94	45.46	58.71	68.08		40.93	52.35	61.55	9.66
184	44.90	52.40	57.67	7.29	40.99	55.50	63.37	9.96	45.57	58.75	68.09		41.05	52.43	61.60	9.67
188	45.00	52.45	57.70	7.30	41.12	55.59	63.43	9.98	45.67	58.78	68.10		41.17	52.50	61.64	
192	45.09	52.50	57.73	7.31	41.14	55.67	63.48	10.00	45.76	58.81			41.27	52.61	61.68	
196	45.18	52.54	57.76		41.26	55.75	63.51	10.01	45.85	58.84			41.37	52.66	61.71	
200	45.27	52.58	57.79		41.37	55.82	63.55	10.02	45.93	58.86			41.46	52.71	61.74	
204	45.35	52.61	57.81		41.48	55.88	63.59		46.01	58.88			41.54	52.75	61.76	
208	45.43	52.64	57.83		41.59	55.94	63.62		46.09	58.90			41.62	52.78	61.78	
212	45.51	52.67	57.85		41.69	55.99	63.65		46.16	58.92			41.69	52.81	61.79	
216	45.59	52.70	57.86		41.79	56.04	63.67		46.23	58.94			41.75	52.83		
220	45.66	52.73	57.87		41.88	56.08	63.69		46.3	58.95			41.80	52.85		
224	45.74	52.75	57.88		41.97	56.11	63.70		46.36	58.96			41.85	52.86		
228	45.81	52.77	57.89		42.06	56.14			46.42	58.97			41.89	52.87		
232	45.88	52.79	57.90		42.14	56.16			46.48	58.98			41.92			
236	45.94	52.81	57.91		42.22	56.18			46.53	58.99			41.95			
240	46.00	52.83	57.92		42.30	56.19			46.58	59.00			41.97			
244	46.06	52.85	57.93		42.37	56.20			46.63				41.99			
248	46.12	52.87			42.44	56.21			46.67				42.00			
252	46.17	52.88			42.50				46.71				42.01			
256	46.22	52.89			42.56				46.75				42.02			
260	46.27	52.90			42.61				46.79				42.03			
264	46.32	52.91			42.66				46.82							
268	46.36	52.92			42.71				46.85							

Devamı var



**ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı** :Nurdan BAHAR

**Doğum Yeri** :TRABZON

**Doğum Tarihi** :1 Temmuz 1978

**Yabancı Dili** :İngilizce

**Eğitim Durumu**

**Lisans** :İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği  
Bölümü (1997-2001)

**Yüksek Lisans** :Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği  
Anabilim Dalı (2002-2004)