



T.C.

**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**MENENĞİÇ BAZLI BİYOSORBENTLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Beyza TÜLEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2023

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

Haziran-2023

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Beyza TÜLEK tarafından hazırlanan “Menengiç bazlı biyosorbentlerin sentezi, karakterizasyonu ve sorpsiyon özelliklerinin incelenmesi” adlı tez çalışması 15/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

.....

Danışman

Doç. Dr. Serpil EDEBALI

.....

Üye

Doç. Dr. Şerife PARLAYICI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this dissertation document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza
Beyza TÜLEK
Tarih:

ÖZET

MENENGIÇ BAZLI BİYOSORBENTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Beyza TÜLEK

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Serpil EDEBALI

2023, 92 Sayfa

Jüri

**Doç. Dr. Serpil EDEBALI
Prof. Dr. Gülşin ARSLAN
Doç. Dr. Şerife PARLAYICI**

Tekstil boyar maddeleri atık sularda bulunan, çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen kirleticilerdendir. Bu kimyasalların atık sulardan uzaklaştırılması canlı yaşamı için önemlidir.

Menengiç iç kabuğundan oluşan toz haline getirilen malzemeyi kitosan ile kapladıktan sonra indigo karmin ve sülfür black olmak üzere iki tane boyar madde üzerinde çalışılmıştır.

Bu çalışmada menengiç meyvesinin iç kabuğunun tozu kitosan ile modifiye edilerek mikro kapsül haline getirildi ve sulardan indigo karmin ve sülfür black uzaklaştırılması için kullanıldı. Adsorpsiyon deneyleri sırasında madde miktarı, zaman, konsantrasyon ve sıcaklık parametrelerin etkileri incelendi.

Adsorpsiyon prosesinin indigo karmin için 0,04 g madde miktarında dengeye ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinin indigo karmin için 120 dakika dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda indigo karmin çözelti pH değeri 2, diğer deneylerde sabit tutulmuş ve değiştirilmemiştir.

Adsorpsiyon prosesinin sülfür black için 0,04 g madde miktarında dengeye ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinin sülfür black için 60 dakika dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda sülfür black çözelti pH değeri 2, diğer deneylerde sabit tutulmuş ve değiştirilmemiştir.

Çalışmaların son aşamasında, adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanıldı ve model sabitleri hesaplandı. Sonuç olarak deneysel verilerin hem indigo carmin çözeltisi hem de sülfür black çözeltisi için Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Ayrıca kinetik verilerin birinci derece ve ikinci derece kinetik modelleri

uyumu araştırıldı, her modele ait kinetik sabitler bulunmuştur. Buna göre her iki boyar madde olan indigo karmin ve sülfür black çözeltilerinin ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğu sabitlerden görülmüştür. Son olarak her sistem için adsorpsiyon termodinamik sabitleri olan ΔH , ΔS , ΔG termodinamik eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Adsorpsiyon izotermi, Boyar madde, Sorpsiyon, İndigo karmin, Menengiç, Sülfür black



ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EXAMINATION OF SORPTION PROPERTIES OF MENENÇIC BASED BIOSORBENTS

Beyza TÜLEK

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Doç. Dr. Serpil EDEBALI

2023, 92 Sayfa

Jüri

**Doç. Dr. Serpil EDEBALI
Prof. Dr. Gülşin ARSLAN
Doç. Dr. Şerife PARLAYICI**

Textile dyes are one of the pollutants found in wastewater, which negatively affect human and environmental health. Removal of these chemicals from wastewater is important for that life of the living beings.

After coating powdered material consisting of the inner shell of menengic with chitosan, two dyestuffs, indigo carmine and sulfur black, were studied.

In this study, the powder of the inner peel of the menengic fruit was modified with chitosan and turned into microcapsules and used for the removal of indigo carmine and sulfur black from water. During the adsorption experiments, the effects of parameters such as substance amount, time, concentration and temperature were investigated.

It was observed that the adsorption process reached equilibrium for indigo carmine at the amount of 0.04 g substance. It was observed that the adsorption process reached equilibrium for indigo carmine in 120 minute. At the same time, the pH value of indigo carmine solution was kept constant and unchanged in other experiments.

It was observed that the adsorption process reached equilibrium at 0.04 g of substance for sulfur black. It was observed that the adsorption process reached equilibrium at 60 minute for sulfur black. At the same time, the pH value of the sulfur black solution was kept constant at 2 in other experiments and was not changed.

In the last stage of the studies, Langmuir and Freundlich adsorption models were used to define the adsorption equilibrium mathematically and the model constants were calculated. As a result, it was seen that the experimental data conformed to the Langmuir isotherm model for both the indigo carmin solution and the sulfur black solution. In addition, kinetic constants of each model were found by investigating the compatibility of kinetic data with first-order and second-order kinetic models. Accordingly, it was seen from the constants that both indigo carmine solution and the sulfur black solution were more suitable for the second order kinetic model. Finally, the adsorption thermodynamic constants ΔH , ΔS , ΔG for each system were determined using thermodynamic equations.

KeyWords: Adsorption, Adsorption isotherms, Dyestuff, Sorption, Indigo carmine, Chemical method, Terebinth, Sulfur black



ÖNSÖZ

Kimya mühendisliği yüksek lisans alanındaki gelişmelere katkı sağlayabilmek adına yapmış olduğum bu çalışmayı tamamlamamda gösterdikleri manevi destekleri için aileme teşekkür ederim. Tez çalışmalarım süresince, bilgi ve tecrübelerini bana aktaran, tez konum belirlenmesinde çalışmaların yürütülmesinde, her konuda destek olan Sayın Doç. Dr. Serpil EDEBALI'ye ilgi ve alakalarından dolayı teşekkür ederim.

Beyza TÜLEK

KONYA-2023



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1.Su Kirliliği.....	2
1.2.Atık Suların Arıtılması.....	3
1.3.Boyaların Sınıflandırılması.....	4
1.3.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	4
1.3.1.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler.....	4
1.3.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler.....	5
1.3.1.3. Substratta Çözünen Boyarmaddeler.....	6
1.3.2. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	6
1.3.2.1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler.....	7
1.3.2.2. Asit Boyarmaddeler.....	7
1.3.2.3. Direkt Boyarmaddeler.....	7
1.3.2.4. Reaktif Boyarmaddeler.....	8
1.3.2.5. Sülfür Boyarmaddeler.....	8
1.3.2.6. Küpe Boyarmaddeler.....	8
1.3.2.7. Mordan Boyarmaddeler.....	9
1.3.2.8. Metal-Kompleks Boyarmaddeler.....	9
1.3.2.9. Pigment Boyarmaddeler.....	9
1.3.2.10. Dispers Boyarmaddeler.....	10
1.3.3. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	10
1.3.3.1. İndigo Karmin.....	11
1.3.3.2. Sülfür Black.....	11
1.4. Boyarmadde ve Boya Arasındaki Farklar.....	12
2. ARITIM YÖNTEMLERİ.....	13
1.4.Fiziksel Yöntemler.....	13
2.1.1. Membran Filtrasyonu.....	14
2.1.2. İyon Değişimi.....	14
2.1.3. Ters Ozmoz.....	15
2.2. Biyolojik Yöntemler.....	17
2.2.1. Aerobik Yöntem.....	18

2.2.2. Anaerobik Yöntem	18
2.2.3. Biyosorpsiyon	19
2.2.4. Mantarlarla Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemi	19
2.2.5. Alglerle Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemi	20
2.3. Kimyasal Yöntemler	20
2.3.1. Oksidasyon	21
2.3.1.1. H ₂ O ₂ -Fe (II) Tuzları (Fenton Ayırıcı)	21
2.3.1.2. Ozon	23
2.3.1.3. Fotokimyasal Yöntem.....	24
2.3.1.4. Elektrokimyasal Yöntem.....	25
2.3.2. Koagülasyon-Flokülasyon	25
2.3.3. Kimyasal Çöktürme	26
2.3.4. Nötralizasyon	27
2.3.5. Adsorpsiyon	27
2.3.5.1. Adsorpsiyon Türleri	34
2.3.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	34
2.3.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	35
2.3.5.1.3. Değişim (Elektrostatik) Adsorpsiyonu	37
2.3.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etkenler.....	38
2.3.5.3. Adsorpsiyon Kapasitesi	41
2.3.5.4. Adsorpsiyon İzotermi	42
2.3.5.4.1. Langmuir İzotermi.....	43
2.3.5.4.2. Freundlich İzotermi.....	45
2.3.5.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	46
2.3.5.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	47
2.3.5.5.1. Birinci Derece Kinetik.....	47
2.3.5.5.2. İkinci Derece Kinetik	48
2.3.5.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	49
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	51
4. METERYAL VE YÖNTEM	54
4.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	54
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	54
4.3. Menengiç Kabuğu Tozunun Kitosan ile Kompozit Boncuklarının Hazırlanması	61
4.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	66
4.4.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi.....	66
4.4.2. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi.....	67
4.4.3. Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi.....	67
4.4.4. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	68
4.5. Adsorbanların Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri.....	69
4.5.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	69
4.5.2. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)	71
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	74
5.1. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Madde Miktarı Etkisi	74
5.2. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Zaman Etkisi	75
5.2.1. Adsorpsiyon Kinetik Hesaplamaları	77
5.3. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Konsantrasyon Etkisi	79
5.3.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	80
5.3.1.1. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Langmuir İzotermi.....	80

5.3.1.2. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Freundlich İzotermi	82
5.4. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Sıcaklığın Etkisi.....	83
5.4.1. Termodinamik Hesaplamalar	83
6. SONUÇLAR	86
KAYNAKLAR	88



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı.....	13
Şekil 2.1. Tipik iyon değiştirme üniteleri	29
Şekil 2.2. Ozmoz ile ters ozmoz arasındaki farkın gösterimi	17
Şekil 2.3. Fenton prosesi düzeneği, jar testi	22
Şekil 2.4. Şematize edilmiş fenton prosesi	56
Şekil 2.5. Asidik ve bazik atık suların nötralizasyonu.....	27
Şekil 2.6. Adsorpsiyon mekanizması	29
Şekil 2.7. Kitinin ve kitosanın yapıları	32
Şekil 2.8. Kitosanın glutaraldehit ile çapraz bağlanması.....	33
Şekil 2.9. Fiziksel adsorpsiyonun şematik gösterimi	35
Şekil 2.10. Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi.....	37
Şekil 2.11. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	43
Şekil 2.12. Freundlich adsorpsiyon izotermi	17
Şekil 4.1. Elek.....	55
Şekil 4.2. Blender	56
Şekil 4.3. Öğütücü	56
Şekil 4.4. Hassas terazi	57
Şekil 4.5. Isıtıcı manyetik karıştırıcı.....	57
Şekil 4.6. pH metre	58
Şekil 4.7. Çoklu manyetik karıştırıcı	58
Şekil 4.8. Çalkalayıcı.....	59
Şekil 4.9. UV/VIS spektrometre	59
Şekil 4.10. SEM.....	60
Şekil 4.11. FTIR	60
Şekil 4.12. Menengiç tozunun NaOH ile karıştırılmış hali	61
Şekil 4.13. Çeşitli derişimlerde hazırlanmış sitrik asit çözeltisi.....	62
Şekil 4.14. Çözelti ile modifiye edildikten sonra menengiç örnekleri	62
Şekil 4.15. Kitosan ve menengiç tozu bulamacı.....	63
Şekil 4.16. Kapsül oluşturma mekanizması.....	63
Şekil 4.17. Hazırlanan kapsüllerin çapraz bağlanması	64
Şekil 4.18 Çapraz bağlamadan sonra elde edilen kapsüller.....	65
Şekil 4.19. İndigo karminin farklı derişimlerde hazırlanması	65
Şekil 4.20. Derişim çalışması sonrası	66
Şekil 4.21. Madde miktarı çalışması	67
Şekil 4.22. Zaman çalışması	67
Şekil 4.23. Konsantrasyon çalışması	68
Şekil 4.24. Termodinamik çalışması	69
Şekil 4.25. SEM çalışması	70
Şekil 4.26. İndigo karmin adsorpsiyon öncesi ve sonrası.....	70
Şekil 4.27. Sülfür black adsorpsiyon öncesi ve sonrası.....	71
Şekil 4.28. İndigo karmin için adsorpsiyon FTIR sonucu	72
Şekil 4.29. Sülfür black için adsorpsiyon FTIR sonucu	73
Şekil 5.1. İndigo karmin için madde miktarı % adsorpsiyonu	74
Şekil 5.2. Sülfür black için madde miktarı % adsorpsiyonu	75

Şekil 5.3. İndigo karmin zaman etkisi	76
Şekil 5.4. Sülfür black zaman etkisi	76
Şekil 5.5. İndigo karmin için birinci derece kinetik grafiği.....	77
Şekil 5.6. Sülfür black için birinci derece kinetik grafiği.....	77
Şekil 5.7. İndigo karmin için ikinci derece kinetik grafiği.....	78
Şekil 5.8. Sülfür black için ikinci derece kinetik grafiği	78
Şekil 5.9. İndigo karmin için konsantrasyona karşı tutulan adsorban miktarı	79
Şekil 5.10. Sülfür black için konsantrasyona karşı tutulan adsorban miktarı.....	80
Şekil 5.11. İndigo karmin için Langmuir izotermi	81
Şekil 5.12. Sülfür black için Langmuir izotermi	81
Şekil 5.13. İndigo karmin için Freundlich izotermi.....	82
Şekil 5.14. Sülfür black için Freundlich izotermi.....	82
Şekil 5.15. İndigo karmin boyar maddesi için sıcaklık değişimi.....	84
Şekil 5.16. Sülfür black boyar maddesi için sıcaklık değişimi.....	84



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 5.1. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi birinci derece kinetik sabitleri.....	77
Çizelge 5.2. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi ikinci derece kinetik sabitleri.....	78
Çizelge 5.3. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi Langmuir sabitleri	81
Çizelge 5.4. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi Freundlick sabitleri.....	83
Çizelge 5.5. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi termodinamik sabitleri.....	85



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- C₀** : Adsorbata başlangıçtaki konsantrasyonu
- C_e** : Adsorbata konsantrasyonu (mg adsorplanan bileşen /l çözelti)
- q** : Birim adsorban miktarı başına tutulan adsorbat miktarı
- q_e** : Deneysel olarak belirlenen birim adsorban miktarı başına tutulan adsorbat miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)
- q_t** : Herhangi bir t anında birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı
- T** : Sıcaklık, (K)
- R** : Evrensel gaz sabiti
- T** : Zaman (dk)
- ΔH⁰** : Entalpi değişimi (J.mol⁻¹)
- ΔS⁰** : Entropi değişimi (J.K⁻¹mol⁻¹)
- ΔG⁰** : Gibbs serbest enerji değişimi (J.mol⁻¹)

Kısaltmalar

- KOİ** : Kimyasal oksijen ihtiyacı
- BOİ** : Biyolojik oksijen ihtiyacı
- SEM** : Taramalı elektron mikroskobu
- FT-IR** : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
- UV/VIS** : Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) absorpsiyon spektroskopisi
- İC** : İndigo karmin
- SB** : Sülfür black

1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla ilerlemesi, bu ilerlemeye paralel olarak sanayileşme ve kentleşmenin beraberinde getirdiği çevre kirliliğinin ve özellikle su kirliliğinin artmasına sebep olmuştur, su kaynaklarından minimum yararlanmanın bir yolu olarak görülmesini sağlamıştır (Ekmekyapar, 2009). Önemli çevre sorunlarından biri de zengin su kaynaklarına sahip olan bölgelerde iklim koşullarına ve nüfus artışına bağlı olarak su kirliliğinin oluşmasıdır. Nüfus artışı ve iklim değişikliğinin yarattığı su sorunuyla birlikte başka bir neden olan sanayileşme de gelir. Fakat her ülke için sanayileşme önemli bir ihtiyaçtır ve dünyada sanayileşme gün geçtikçe artış göstermektedir. Sanayileşmenin etkisinden dolayı bu süreçte yaşanan etkilerin sonucu olarak ortaya çıkan atık miktarı sürekli artış göstermektedir. Atıklardan meydana gelen kirlilik ise, hava, su ve toprak kirliliklerine yol açmaktadır. Atıkların giderilmesi veya bertaraf edilmesi işletmeler için ekonomik anlamda yük oluşturmaktadır. Bunun için atıkların değerlendirilmesi ve giderilmesinin yanı sıra bu işlemlerin maliyetlerinin minimum düzeyde azaltılması için yapılacak olan çalışmalar fazlaca önemlidir (Ecevit, 2018).

Kirletici kaynaklar açısından incelendiğinde suların kirliliği üç başlıkta sözü edilebilir. Sırayla evsel atıklar, endüstriyel atıklar ve tarımsal atıklar olarak sınıflandırılabilirler. Ev ihtiyaçlarının giderilmesi için kullanılan suların, fabrikalarda kullanılan üretim atık suları, kanalizasyon, tuvalet ve septik tanklarla dışarı verildiği görülmektedir (Hameed Mahmood, 2014).

Çeşitli alanlarda kullanımı sağladığımız suyun yarattığı diğer ciddi bir sorun ise arıtma sistemlerinin kurulmamasıdır. Su kirlenmelerinin en büyük nedenlerinden biri de özellikle deniz bölgelerinde ve akarsu yakınlarında, doğal suların bulunduğu bölgelerde kurulan sanayi tesislerinin olmasıdır. Arıtma sistemleri bazı sanayi tesislerinde bulunmaktadır fakat kirlilik yine de artarak devam etmektedir. Tarımda kullanılan suni gübre, pestisit ve çeşitli kimyasal gübre kullanımı da özellikle iç suları fazlaca kirletmektedir (Hameed Mahmood, 2014). Su kaynakları ana konu olduğundan, bahsedildiği gibi su kaynaklarından gelen kirlilikleri fiziksel kirlilikler olarak adlandırıp örnek olarak toprağın aşınmasından dolayı suyun içinde askıda kalan tortu ve kalıntılar verilebilmektedir. Kimyasal kirleticilere örnek verilirse, kendi kendine oluşan ya da insanlar tarafından yapılan bileşikler (metaller, böcek öldürücü ilaçlar vb.) olabilir. Biyolojik kirletici olarak adlandırılan kirleticiler ise mikrobiyolojik kirletici ya da mikrop

olarak sınıflandırılıp bakteri, virüs gibi örnekler verilebilir. Son olarak radyolojik kirleticiler, radyasyon yayan kararsız atomlara sahip elementlerdir bu kirleticiye örnek olarak uranyum az da olsa zararı olan Pb, Zn, Cu, Co, Cd, Cr, Ni, As, Hg gibi elementler verilebilir (Bakır, 2023). Su kaynaklarında farklı alanlarda yaşanan çeşitli problemlerin çözülmesi için dünyada çalışmalar devam etmektedir (Hameed Mahmood, 2014).

1.1. Su Kirliliği

Suyun kirliliği, organik, inorganik, kimyasal, biyolojik ve radyoaktif özelliğe sahip herhangi bir maddenin suya karışması, atılması, ek olarak suyun nitelik ve yapısında değişikliklere sebep olması olarak tanımlanabilir ve su kaynaklarından faydalanmayı büyük oranda engelleyen bir neden olarak bilinmektedir (Sezer, 2009).

Suyun kirlenmesini, i) sanayi tesislerinden herhangi bir işlemde geçirilmeden serbest bırakılan, sıcak suların akarsulara karışması sonucu oluşan sıcaklık artışı ve renk değişimleri, koku gibi fiziksel değişiklikler; ii) sulara pestisitler, ağır metaller, tuzlar, kimyasallar ve deterjanlar gibi bileşiklerin karışması ile oluşan kimyasal değişiklikler iii) suya karışan organik materyallerin (kanalizasyon atıkları, evsel atıklar, çiftlik gübrelere vb.) oluşturduğu değişiklikler suyun kirlenmesine neden olarak açıklayabiliriz (Sezer, 2009). İnsanlar sürekli olarak doğal hidrolojik çevrime müdahale etmekle beraber, su kaynaklarının maksimum kalitesini düşürecek düzeylerde biyolojik, organik ve inorganik kirlenme meydana getirmektedir. ABD Çevre Koruma Ajansının (EPA) yaptığı su kirliliğinin tanımlaması, su kirliliğini, suyun kalitesini ölçülebilecek seviyede kötüleştirecek miktarda veya konsantrasyonlarda kanalizasyon suyu, endüstriyel atık su, kimyasallar ve zararlı veya istenmeyen maddelerle bozulması olarak tanımlanmaktadır. Sanayi enstitülerinin neden olduğu su kirlenmesi, endüstri kollarına göre farklılıklar göstermektedir. Ayrıca her farklı sektör, kendi bünyesinde kullanılan ana ve yardımcı hammaddelere ve proseslere bağlı olarak, farklı türden organik ve inorganik madde barındıran atık sular üretmektedir (Ekmekyapar, 2009).

Atık suların kirliliği, başlıca üç kısımda incelenir; fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik. Tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atık sular endüstriyel ve evsel kaynaklı atık sular, suyun fiziksel özelliklerini bozan etkiye sahiptirler. Katı atıklar, renk, koku, sıcaklık ve bulanıklık oluşturan maddeler fiziksel kirlenmeye neden olmaktadır. Fiziksel kirlenmeye maruz kalmış sularda saptanması gereken fiziksel parametreler; katı

maddelerin konsantrasyonu, suyun sıcaklığı, rengi ve pH değeridir. Kimyasal kirlenmenin önemli nedenlerinin başında sularındaki endüstriyel atıklar gelmektedir. Endüstride su, ısıtma, soğutma, yıkama, çözücü, geri kullanım gibi çok farklı amaçlarla kullanılır ve yabancı maddeler bu gibi işlemler esnasında sulara karışmaktadır. Özellikle petrol, ilaç gibi endüstrilerinin atık sularında fazla miktarda organik bileşik bulunabilir (Ekmekyapar, 2009).

1.2. Atık Suların Arıtılması

Evsel, endüstriyel, çevre, tarımsal kullanım ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenen veya niteliği değişen sular ile maden ocakları, cevher hazırlama tesisi atık suları ve şehirlerin cadde, sokak ve benzeri alanlarında yağışla akan sular, düşünüldüğü gibi atık su olarak kabul edilebilmektedir (Çakmakçı ve ark., 2013).

Başta insan olmak üzere tüm canlıların yaşamını ve doğal dengesini olumsuz yönde etkileyen atık su, ilk olarak ABD’de 1870 yılında arıtmaya başlanmış ayrıca şu anda gelişmiş tüm dünya ülkeleri tarafından çeşitli derecelerde arıtılmaktadır. Bu konuyla ilgili olarak kontrol mekanizmaları uygulamaya konulmuştur (Çakmakçı ve ark., 2013).

Atıksuların arıtımında temel amaç, atıksuların kirlilik düzeylerini kullanılan yerlere göre istenilen düzeye indirmektir. Bu amaçla kullanılan yöntemler genel olarak fiziksel temel prosesler, kimyasal temel işlemler ve biyolojik işlemler olarak üç grupta toplanabilir (Çakmakçı ve ark., 2013).

Su arıtımında birincil amaç suyu olduğundan daha güvenli ve daha temiz hale dönüştürmektir. Sudaki hastalık yapıcı her türlü organizmanın konsantrasyonunun azaltılarak temizlendiğinden emin olmak gerekir. Aksi halde olmaması gereken durum yerleşim yerleri halkı için kötü sonuçlar doğuracaktır. Bu bağlamda sudaki zararlı mikroorganizmaları yok etmenin en etkili olabilecek yollarından biri dezenfeksiyondur. Suyun 0,1-0,2 mg/L oranlarında klor barındıracak seviyede ve uygun temas süresiyle klorla dezenfeksiyon işleminin uygulanması sonucunda bağırsak patojen bakterileri; 0,3-0,4 mg/L oranında klor bulunduracak şekilde dezenfeksiyon işlemi uygulanması halinde ise virüsler yok edilmektedir. Ayrıca içme suyu analiz edildiğinde E. coli bulunmuşsa, bu kaynağın temiz olmadığı ve sulara bulunması zararlı organizmaların olduğunun göstergesidir (Gezer, 2017). Evsel kaynaklardan oluşan atıksular kanalizasyon, deterjan,

yağ, sıvı ve katı atıkları içermektedir. Tarım arazilerinde ise su kirliliğini gübre ya da pestisitler oluşturmaktadır. Endüstriyel kaynaklardan oluşan su kirlilikleri ise ağır metaller, azotlu ve fosforlu bileşikler, deterjanlar, böcek ve bitki ilaçları gibi örnekler verilebilir (Çelebi H., 2005).

1.3. Boyaların Sınıflandırılması

Boya, bir ürünü dispersiyon veya çözelti halinde uygulayarak renkli bir görünüm veren bir maddedir. Uygulanan yüzey, tekstil lifleri, deri, cam malzeme, kürk, kağıt veya plastik malzeme olabilmektedir (Kocaer, 2002).

Boyalar, diğer maddelerle az ya da çok renk verebilen ve kendisi de dahil olmak üzere renkli olan maddelerdir. Tekstil boyama işlemlerinde kullanılan boyarmaddelerde aranan iki özellikten biri rengi, diğeri elyafa bağlanabilme özelliğidir. Tüm renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış bir kromofor grubu içermektedir ve oluşan grubu taşıyan bileşiklere kromojen denir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için moleküllerde kromofordan başka bulunması gereken gruplar şu şekildedir; oksokrom adı verilen amino (-NH₂), hidroksil (-OH), metoksil (OCH₃), sülfonik (SO₃H) son olarak karboksil (COOH) grupları. Bu gruplar molekülün lif içindeki afiniteye sahip olmasına ayrıca suda çözünmesine izin verir. Son olarak kromofor grupları buradaki gibi çifte bağlı gruplardan oluşur; nitro (R-NO₂), nitrozo (N₂O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilenik çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) (Akyol, 2004).

1.3.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

1.3.1.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Sülfonik asit gruplarının bulunması ile suda çözünürlük özelliği ortaya çıkar. Suda çözünmeyen ya da çözünememiş durumda olan boyaların bazıları sülfonlanarak suda çözünür duruma getirilir (Kocaer, 2002).

Bir boyarmadde grubu en az bir tane tuz oluşturan grup taşımaktadır. Sentez sırasında kullanılan başlangıç malzemeleri suda çözünen grubu içeremezse, oluşan bu grubu boyarmadde molekülüne sonrasında eklemek kaidesiyle de çözünürlük

sağlanabilmektedir. Fakat bu sentezde bulunan boyarmaddede tercih edilen yöntem başlangıç maddelerinin iyonik gruplar içermesidir. Bu bakımdan dolayı suda çözünen boyarmaddeler tuz oluşum grubunun karakterine göre 3'e ayrılmaktadır (Akyol, 2004).

1. Suda çözünen anyonik boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak çoğunlukla sülfonik ($-\text{SO}_3$), nadiren karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içermektedirler. (SO_3Na ve COONa), renk ise, anyonun mezomerisinden dolayı gelir (Akyol, 2004).

2. Suda çözünen katyonik boyarmaddeler: Molekülde çözünürlüğü sağlayan grup olarak bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$) asitlerle tuz barındırılmış halde bulunurlar. Asit olarak anorganik asitler (HCl) ve (COOH_2) vb. organik asitler kullanılmaktadır (Akyol, 2004).

3. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Moleküllerinde asidik ve bazik gruplar bulunur ayrıca bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama anında bazik ya da nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler (Akyol, 2004).

1.3.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Sularda çözünemeyen boyalar farklı metotlarla tekstil materyallerine uygulanabilmektedir (Kocaer, 2002). Tekstil ve diğer farklı alanlarda kullanılabilen, sularda çözünmeyen boyarmaddeler farklı gruplara ayrılabilir (Akyol, 2004).

Malzeme yüzeyinde çözünen boyalar: Dispers gibi boyaları içermektedir (Özdemir, 2008).

Geçici çözünen boyalar: Bu alanda kullanılan boyalar kimyasal modifikasyonla suda çözünür hale getirilmektedir (Özdemir, 2008).

Oxazin boyalar: Oxazin kromofor özelliği taşımaktadır. Azin gruba sahip oldukları için tiyazinlere benzer özellikler taşımaktadır (Özdemir, 2008).

Tiyazin boyalar: Oxazin boyaların benzeri eş değerindedir. Organik bileşiklerinde heterosiklik halkada oksijen yerine kükürt taşımaktadırlar (Özdemir, 2008).

1.3.1.3. Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Substratta çözünen boyarmaddeler sularda çok ince süspansiyonlar halinde dağılmaktadır. Özellikle sentetik elyaf üzerlerinde uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıftandır (Akyol, 2004).

1. Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Bu sınıftaki boyarmaddeler her türlü organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmadde olarak da adlandırılan bu boyarmaddeler sprey ya da lak olarak uygulanabilmektedir. Balmumu, vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebini renklendirmek için kullanılırlar (Akyol, 2004).

2. Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler: Farklı indirgeme maddeleriyle suda çözünebilir duruma geçtikten sonra elyafa uygulanabilmektedir. Daha sonraki aşama olarak elyaf içerisinde yeniden yükseltgenerek suda çözünmez duruma getirilmektedir. Kükürt boyarmaddelerinin yüzeylere uygulanması yöntemi bu koşullara göredir (Akyol, 2004).

3. Polikondensasyon Boyarmaddeleri: Elyaf üzerine uygulanırken ya da uygulandıktan sonra birbirleriyle veya diğer moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddeler olarak tanımlayabiliriz (Akyol, 2004)

4. Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler: Azoik boyarmaddeler ile flalosiyaninler elyaf içinde oluşan boyarmaddeler grubuna dahildir. Elyaf içinde kimyasal reaksiyonlar sonucuyla iki ayrı bileşenden oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfta yer alır. Ayrıca suda çözünmeyen pigmentlerdir (Akyol, 2004).

5. Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan ve boyarmaddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Pigmentler reçineler ile süspansiyonları halinde kuruyan yağlar içinde uygulanmaktadır (Akyol, 2004).

1.3.2. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddelerin boyama özelliklerine ilişkin sınıflandırılması şu şekildedir; genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısına uygunluğu değil, onun hangi metot ile elyafı boyayabileceğine bakmaktadır. Bu sebeple boyama özelliği göz önünde bulundurularak sınıflandırmalar yapılmıştır (Akyol, 2004).

1.3.2.1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler organik bazların hidroklorürleri ya da asetat tuzları şeklinde bulunurlar. Renkli kısımları katyon, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomları içerirler. Bazik olarak etkisini gösteren sulu çözeltilerde var olan boyarmadde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla elyaf-boyarmadde tuzunu oluşturmaktadırlar. Bu boyarmaddelerin ilk özelliklerinden biri parlak olmaları ile geniş renk şiddetleri göstermesidir. Yün ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri düşüktür. Günümüzde, bazik boyarmaddeler pamuk boyamada çok fazla kullanılmazlar, sebebi ise reaktif boyarmaddeler ile pamuk üzerinde parlak renkler elde edilebilmesidir. Fakat poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklılıkları iyi olduğu için 'orlon' boyamalarında fazlaca kullanımı yer almaktadır. Çoğunlukla asetik asit, tannik asit ile 80-90°C'de boyama yapılmaktadır (Akyol, 2004).

1.3.2.2. Asit Boyarmaddeler

Asit boyarmaddeler moleküllerinde sülfonil (-SO₄H) ya da karbonik asit(-COOH) grubu içermektedir. Bu boyarmaddelerin çoğunlukla kullanım yerlerinden biri, protein elyafların boyanmasıdır. Özellikle yün, ipek, deri ve son olarak besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler, 60-80°C'de düşük ya da nötr pH değerlerinde kullanılırlar (Akyol, 2004).

1.3.2.3. Direkt Boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler genellikle sülfonik asitlerin, nadiren de karboksilli asitlerin sodyum tuzları olarak bulunurlar. Renkli kısımları oluşturan iyon, anyon şeklinde bulunmaktadır. Yapı yönünden değerlendirilecek olursa birçoğu azo boyarmaddeler grubuna girer (Akyol, 2004).

Direkt boyarmaddelerin selülozik elyaf ile bağ kurmasında, boyarmaddelerin elyaf üzerinde yaklaşmasından bir süre sonra elyaf üzerine çekilebilmesi için elyafa yakın yerlerde konsantrasyonların büyük olması gerekir ve ancak boyarmadde kümelerinin oluşmasıyla mümkün olabilir. Boyarmadde molekülleri Van der-Waals ve hidrojen bağları sayesinde kümeleşir ve boyarmaddeler elyafı küçük yapıda olan kanallarına difüzlenir. Bilindiği gibi boyarmadde konsantrasyonunun yüksek olduğu yerden, düşük olan yerlere

doğru hareket edebilmektedir. Kaynatmayla hareketlenen boyarmaddeler tuz katkısıyla çözeltide dağılır ve ısıtıcıyla beraber doğruca uygulanabilirler (Akyol, 2004).

Direkt boyarmaddeleri ucuz olmaları, boyama işlemlerinin kolay olması ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Çoğunlukla selülozik elyafın boyanmasında, nadiren de kağıt, deri, ipek ve naylon boyanmasında kullanılırlar. Boyama esnasında sıcaklık yüksek olduğu gibi, boyama banyolarına sodyum klorit ya da sülfat eklenir (Akyol, 2004).

1.3.2.4. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan selülozik elyaf, ipek ve poliamid boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturdıkları için, elde edilen boyanın yıkamaya karşı kullanılabilirliği yüksektir ayrıca renkler parlaktır. Boyama soğukta bekletme ile yapıldığından enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri küçük yapıda olduğu için elyaftaki difüzyon hızları fazladır, bu nedenle boyama kısa sürede tamamlanmaktadır (Akyol, 2004).

1.3.2.5. Sülfür Boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin, sülfür ya da sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve çoğunlukla alkali banyolarında pamuk elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Ek olarak, poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilir. Çoğunlukla koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkleri kullanılır. Bu boyarmaddeler suda çözünmez, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirilir daha sonra yüksek sıcaklıkta (100°C'de) kullanılırlar (Akyol, 2004).

1.3.2.6. Küpe Boyarmaddeler

Küpe boyarmaddeler moleküllerinde en az iki tane oksijen atomu bulunduran renkli bileşiklerdir. İri, ince ya da çok ince toz halinde bulunabilir. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda kullanılmaktadır. Küpe boyarmaddeler karbonil grubu içermektedir ve suda çözünmezler. Sadece indirgemeyle suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılır. Daha sonra oksidasyon

ile yeniden çözünemez duruma getirilir. İndirgeyici maddeler olarak Na_2SO_4 , NaOH ve NaHSO_3 , kullanılmaktadır. Oksidasyon içinse hava kullanılmaktadır. Çoğunlukla selülozik, bazen de protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Son olarak küpe boyarmaddeler ışığa, yıkamaya ve sürtünmeye karşı dayanıklıdır (Akyol, 2004).

1.3.2.7. Mordan Boyarmaddeler

Mordan boyarmaddeler asidik ya da bazik fonksiyonel grup içerir. Bitki ve hayvan elyaf lifleriyle kararsız bileşikler oluşturur. Bu sebeple hem elyaf hem de boyarmadde için aynı durumu gösteren madde öncelikle elyafa yerleştirilir, sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bileşik vermesi için reaksiyona sokulur. Mordan olarak çoğunlukla Cr, nadiren de Al, Sn, Fe, tuzları kullanılmaktadır. Mordanlama farklı şekillerde yapılabilmektedir. Boyamadan önce mordanlama yapıldığında boyaya krom bileşikleri eklenir, ardından kromu indirgemek için potasyum hidrojen tertrat kullanılmaktadır. Boyama ve klorlama aynı anda banyo içinde yapıldığında pH değeri 6 civarına getirilerek amonyum sülfat ve potasyum kromat eklenmektedir. En yaygın kullanılanı ve hızlısı, yün boyandıktan sonra krom katılarak yapılan boyamalardır (Akyol, 2004).

1.3.2.8. Metal-Kompleks Boyarmaddeler

Metal-Kompleks boyalar, metal iyonlarının bazı azo boyarmaddelerle belirli gruplarla kompleks oluşturduğu boyarmaddelerdir. Azo grubu, kompleksin oluşumunda rol oynar. Metal katyonları olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılmaktadır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olarak ikiye ayrılır. Krom kompleksleri en çok yünde, poliamidlerde, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamada kullanılmaktadır (Akyol, 2004).

1.3.2.9. Pigment Boyarmaddeler

Pigmentler tekstil elyafına ve diğer yüzeylere affinitesi olmaması bakımından boyadan farklıdır. Pigmentler yağlı çözeltiler halinde uygulanır ve çözünmezler (Özdemir, 2008).

Tekstil elyafı organik ve inorganik pigmentlerle boyanabilmektedir ve organik ürünler tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur, kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Elyaf üzerine bağlayıcı olarak adlandırılan sentetik reçineler ile

bağlanırlar. Suda çözünmedikleri için sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış biçimde kullanılır. Emülsiyon, elyaf ya da kumaşa emdirildikten sonra bozulmaya uğrar. Pigmentler, kumaş yüzeylerinde ince dağılmış şekilde kalırlar. Sıkılarak kurutulur daha sonra 140-170°C’de termofikse edilir ayrıca açık renk yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslıklarının yüksek olmaması, koyu renklerin elde edilememesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcıların uygulanan kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır (Akyol, 2004).

1.3.2.10. Dispers Boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler, hidroksil ile amino grupları içerir ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda az miktarda çözünen, bu sebeple sulardaki dispersiyonları halinde uygulama alanları olan boyarmaddelerdir. Boyarmadde işlemi, boyama sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yöntemiyle çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içerisinde çözünmesiyle gerçekleşir (Akyol, 2004).

Dispers boyarmaddeler elyaf içindeki difüzyonu fazlaca yavaştır dolayısıyla boyama uzun süre içinde gerçekleştiği için pratik değillerdir. Dispers boyarmaddeler poliester ve akrilik elyafın vb. boyanmasında kullanılırlar (Akyol, 2004).

1.3.3. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Kimyasal yapılarına göre; azo boyarmaddeleri, nitro ve nitrozo boyarmaddeleri, polimetin boyarmaddeleri, arilmetin boyarmaddeleri, aza boyarmaddeleri gibi sınıflandırma yapılabilir. Boyarmaddelerin birçok türü vardır bunların çoğu; nitrozo, nitro, monoazo, diazo, triazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminoakinon, hidroksiketon, indigoid, antrakinin, flalosivanin, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol boyar maddeleri gibi sıralanabilir. Yukarıdaki gibi mevcut sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı göz önüne alındığı gibi molekülün kromojen ve renk verici özelliği de esas kabul edilmektedir (Akyol, 2004).

1.3.3.1. İndigo Karmin

İndigo karmin (İK) tekstil endüstrisinde daha çok polyester kumaşların ve kotların boyanmasında kullanılmaktadır. İK ayrıca gıda, kozmetik endüstrisinde, analitik kimyada redoks indikatörü olarak biyolojide teşhis işlemlerinde kullanılmaktadır. İK bunun yanında çok toksik bir madde olup cilt ve göz tahrişine, üreme, gelişim, nöro ve akut toksisiteye, sindirim ve solunum sisteminde rahatsızlıklara yol açmaktadır. İndigo boyar maddeler, vat boya grubunda yer almaktadır. Vat boyalar gruplandırılması; indigo, indigoid, thioindigo ve antraquinoid boyalar olmak üzere sınıflandırılabilir. İndigo çekirdeği bulunan sentetik boyalar mikrobiyal parçalanmaya direnç gösterdiklerinden dolayı konvansiyonel aerobik metotlarla ayrıştırılamamaktadır (Alparslan, 2020).

Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddelerin Gruplandırılması;

-Asit -Baz -Direkt -Dispers -Reaktif -Vat boyar maddeler

Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddelerin Gruplandırılması;

-Suda çözünen -Suda çözünmeyen -Suda çözünen anyonik boyar maddeler -Suda çözünen katyonik boyar maddeler -Zwitter iyon karakterli -Substratta çözünen boyar maddeler -Polikondensasyon -Elyaf içinden oluşturulan -Pigmentler -Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

Kimyasal Yapısına Göre Boyar Maddelerin Gruplandırılması;

-Azo -Nitro, Nitrozo -Arilmetin -Aza annulen -Karbonil -Kükürt boyar maddeler

1.3.3.2. Sülfür Black

Geniş yelpazesi olan, kot üretiminde kullanılan boyalardan biri de kükürt boyasıdır. Kükürt boyalarda uygulamadan önce löko formlarına indirilmelidir. Boyalar alkali bir sodyum sülfür çözeltilisinden kot aracılığıyla emilir sonrasında oksidasyon metoduyla lif içerisinde çözünmez duruma gelmesi sağlanır. Kısaca aşaması bu şekilde olan kot boyar maddesi olan kükürt boyarmaddesi, serbest bırakılan boya banyolarının fazla kirletici olması sebebiyle, kükürt boyaları kademeli olarak kullanımdan kaldırılmaktadır (Türel, 2008).

Pamuğu boyayan bir diğer boyarmadde ise kükürt boyarmaddesidir. Kükürt boyarmaddeleri, aromatik halkaların di ve polisülfid bağların Şekil almasıyla oluŐumunu sağlayan minimum bileşiklerdir. Kükürt boyarmaddeleri, aromatik amin, fenol ve aminofenollerin kükürt yada sodyom polisülfid ile işlem görmesiyle elde edilmektedir. Boyarmadde için baŐlangıŐ malzemesi, kükürt veya sodyum polisülfid ile 180-350°C'ye ısıtılarak veya solvent içerisinde geri soğutucu ile kaynatılmasıyla veya 130°C civarlarında sıcaklıklardaki basınÇ altında kükürtlenir. Ticari olan kükürt boyarmaddelerini 3 gruba ayırabiliriz;

i-Suda çözünmeyen kükürt boyar maddeler,

ii-Suda çözünür kükürt boyar maddeler,

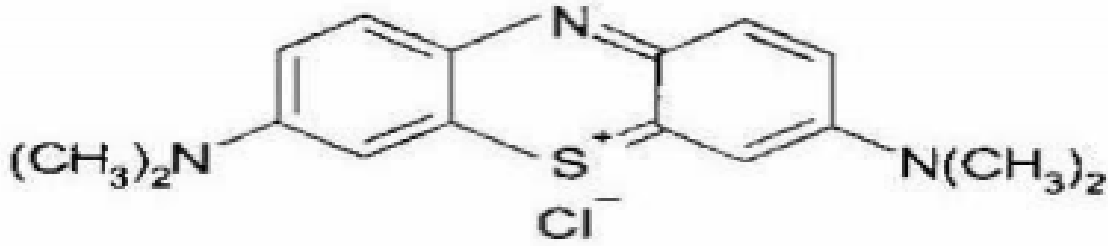
iii-Küp kükürt boyar maddeler (Çelik, 2018).

1.4. Boyarmadde ve Boya Arasındaki Farklar

Bağlayıcı olarak tanımladığımız madde ile karıŐmıŐ fakat içerisinde çözülmemiŐ karıŐımlara boya denir. Kristal ve partikül yapılarını bir dereceye kadar korurlar. Anorganik veya organik yapıya sahip olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde deđiŐikliğe neden olmazlar ve uygulandıkları yüzeyden sıyrılabilirler (Özdemir, 2008).

Boyarmaddelerin sulu çözelti veya dispersiyon Şeklinde uygulama alanları vardır. Kristal yapıları geçici olmak üzere bozulur. Organik bir bileŐiktir. Uygulandıkları malzemenin kimyasını fazlaca deđiŐtirir. Yıkama, sürtme veya silme vb. iŐlemlerde uygulandıkları malzemenin yüzeyinden uzaklaŐtırılmaz (Özdemir, 2008).

Örnek olarak metilen mavisini verebiliriz, Şekil 1.1'de yapısı gözükmektedir. Katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisinin kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ 'dir. Boyarmadde olarak örnek verilen metilen mavisi mavi ve koyu bir renge sahip olan tozdan oluşur ve kokusu yoktur. Metilen mavisinin çalışmalarda kullanılmasının en büyük nedeni, boyanın adsorpsiyonun yüksek performansta olması ve ayrıca tekstil endüstrisi sanayisi ilk sırada olmak üzere birçok sanayide fazlaca kullanımı olan boyarmadde olmasıdır. Metilen mavisi boyarmaddesi kimya, biyoloji ve tıp vb. alanlarda kullanılmak üzere tekstil, kâğıt, deri ve plastik gibi alanlarda da fazlaca kullanımı olan boyar maddelerdendir (Demirbaş, 2012).



Şekil 1.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı

2. ARITIM YÖNTEMLERİ

Atık sulardan boya giderim yöntemlerini 3 ana grupta inceleriz.

1.4. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın yüzeyine sadece zayıf moleküller arasında etkileşim yolu ile yapıldığı adsorpsiyon türlerinden biridir. Çoğunlukla atık sulardaki çözülmüş olan boyaların konsantrasyonunu hızla düşürebilmek için oldukça etkili yöntemdir. Şunlarla karakterize edilir:

- Düşük sıcaklıklar, her zaman adsorbat kritik sıcaklıklarının altında,
- Etkileşim türü: Moleküller arasındaki kuvvetler (Van der Waals kuvvetleri),
- Düşük entalpi değeri; $\Delta H < 20$ kJ/mol,
- Adsorpsiyon işlemi çok katmanlı olarak gerçekleşir,
- Düşük aktivasyon enerjisine sahiptir (Kılıç, 2014).

Fiziksel olarak boya giderim yöntemleri genelde kütle transfer mekanizmasıyla gerçekleşebilen basit bir yöntemlerdir. Fiziksel metotla boya giderim yöntemi adsorpsiyon, koagülasyon ya da flokülasyon, iyon değişimi, ışınlama, membran filtrasyonu, nano filtrasyon ya da ultra filtrasyon son olarak ters ozmozdur. Boya giderimi için kullanılan üç yöntemler arasında (biyolojik, kimyasal ve fiziksel), en çok kullanılan fiziksel arıtım yöntemleridir. Çok kullanılan yöntemler çoğunlukla basit kullanılabilirliği ve verimli olduğu için seçilmektedir. Bugüne kadar olan yöntem biyolojik ya da kimyasal

arıtım yöntemleri ile karşılaştırıldığında çok az miktarlarda kimyasal malzeme gerektiren yöntemlerdendir (Alparslan, 2020).

2.1.1. Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonun ana tekniği analizi yapılacak malzemedeki mikroorganizmaların membran filtre üstünde tutulması işlemidir. Membran filtrasyonu yönteminde, filtre edilebilen sıvı numunesinde küf ile mayalar filtreden geçemez ve filtre yüzeyinde tutunurlar (Kocaer, 2002).

Membran filtrasyonu yöntemi ile boyanın sürekli şekilde arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi de atık sulardan ayrılması olarak ifade edilmektedir. Başka yöntemlere kıyasla önemli bir üstünlüğü olan sistemin sıcaklığa, kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı kararlı yapıda olmasıdır (Kocaer, 2002).

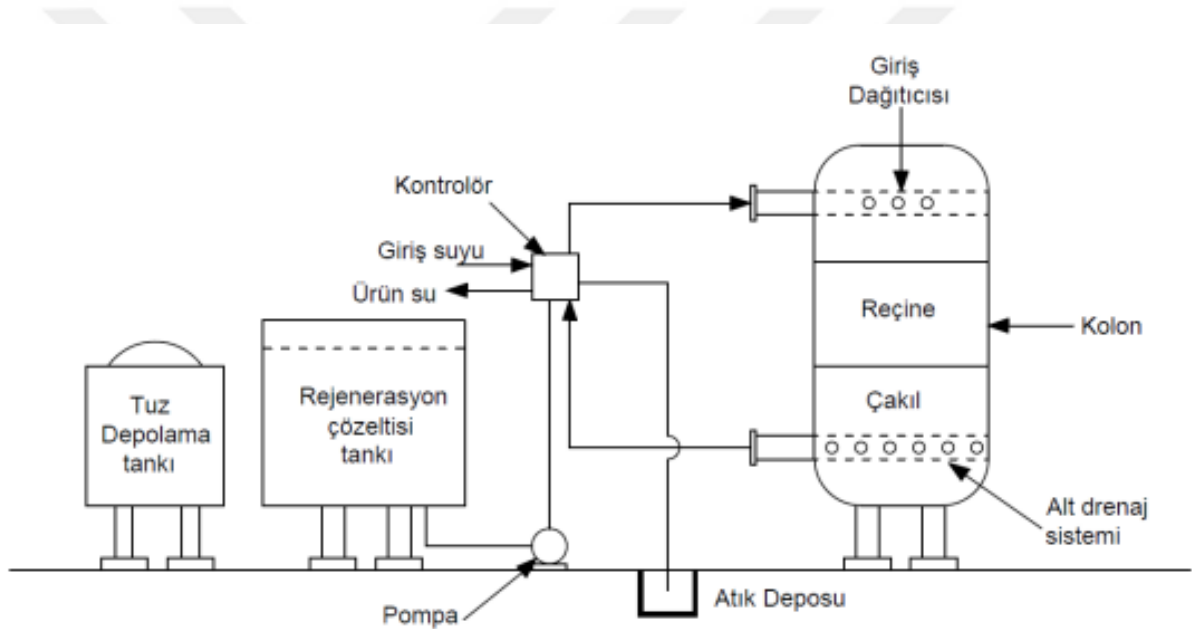
Ayrıca membranın tıkanma ihtimali, maliyetinin yüksek olması, yenilenme gereksinimi ve ayırma işleminden sonra kalan atığın yok edilmesi sorunu sistemin dezavantajlarından (Kocaer, 2002).

Membran filtrasyon, son yıllarda fazlaca gelişmiş atık su arıtma teknolojisinde oldukça büyük önem kazanmış ve organik mikro kirleticilerin giderimi için etkili yöntem olmuştur. Malzemenin içerisindeki katı tanelerin ayrılabilmesi, çözeltilerin konsantre edilmesi, atık sulardan değerli maddelerin geri kazanılabilmesi son olarak çok kirli olan atık suların arıtılması için membran filtrasyon yöntemi kullanılmaktadır. Membran uygulamasının, enerji tüketimini minimum derecede harcaması, ek olarak kimyasal kullanımına ihtiyaç duymaması, kullanılan malzemelerin basit oluşu ve işletim kolaylığı gibi birçok avantajı bulunmaktadır (Solmaz, 2020).

2.1.2. İyon Değişimi

İyon değişimi, benzer elektrik yüklere sahip iyonların katı malzemeyle temas halinde bir çözeltilen katının yüzeyine bağlanarak katı üzerindeki iyonlarla yer değiştirmesi işlemidir. Proses şekil 2.1' de görülmektedir.

Boya ihtiva eden atık suyun arıtımında iyonlaştırıcıların kullanımı yeterince yaygın değildir. Bu konunun temel nedeni, iyonlaştırıcılarla arıtılarak olumlu sonuçlar alınan boya sınıflarının sınırlı olduğudur. İyon değıştirici yönteminde, atık su, mevcut değışim bölgeleri doygunluğa gelene kadar iyon değıştirici reçineler üzerinden geçirilir. Bundan dolayı, boyar madde içeren atık sudaki hem katyonik hem de anyonik boyaların uzaklaştırılması sağlanır. Bu proseste avantajlardan birkaçını şu şekilde sıralayabiliriz; rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanımından sonra iyileştirilebilmesi son olarak çözünebilir boyaların etkin bir şekilde giderilebilmesidir. Dezavantajı olarak kuşkusuz prosesin maliyetli oluşudur. Organik çözücüler pahalı olduğundan ayrıca iyon değışimi metodu dispers boyalar için kullanışlı değildir (Kocaer, 2002).



Şekil 2.1. Tipik iyon değışirme ünitesi (Çakmakçı, 2013)

2.1.3. Ters Ozmoz

Tatlı su kaynaklarının yenilenerek kullanılmasının yolu mevcut durumda var olan tuzlu sudan tatlı su elde edilebilmesidir. Tatlı su üretebilmek için farklı yolların sunulduğu görölmektedir. Magma tabakasına yakın, yüksek mineralli olan fosil su rezervlerini yeryüzüne çıkarmak mümkün fakat bu sular yüksek miktarda mineral içerdiği için, arıtımı maliyet artmaktadır. İkinci bir yol olarak akla gelen diğer öneri, kutuplarda katı halde bulunan su kütlelerinin su ihtiyacı olan ülkelere iletilmesini sağlamaktır ancak yine yüksek teknolojiye ihtiyaç vardır. Dolayısıyla insanların yönelimi okyanus ile

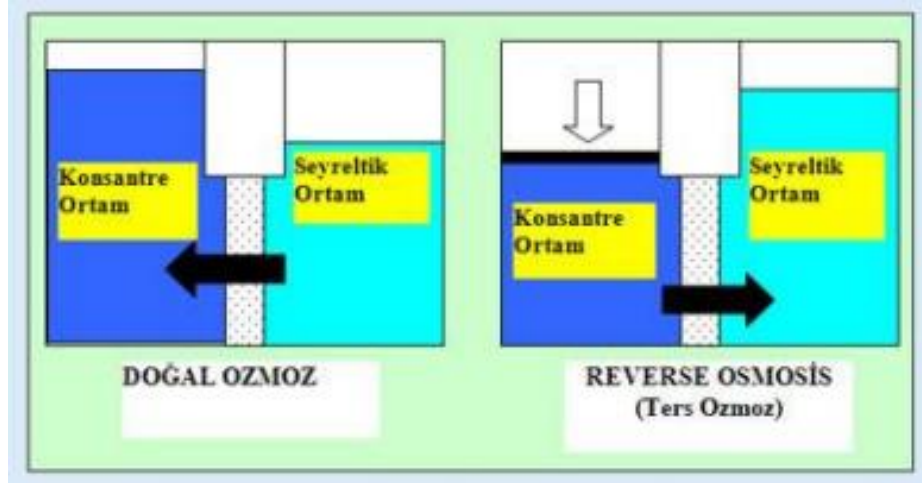
denizlere olmuş, hazırda olan tuzlu su kütlelerinden tatlı suyun eldesi dünya ülkelerince kapsamlı olacağı düşünülmüştür (Gezer, 2017).

Dünyaca çok fazla kullanılan yöntemlerden biri olan ters ozmoz kullanımının çoğunluğunu su kütlelerinin fazla olmasına bağlar. En hassas membran filtrasyon yöntemi olan ters ozmoz; atık suların tekrar kullanımını sağlar. Bu yöntem çözünmüş olan anorganik ve organik maddelerin sulardan uzaklaştırılmasını veya geri kazanmak için yüksek basınç uygulanan sistemdir. 1970'li yılların başında kullanılan fakat kullanımı maliyetli olduğundan gemicik sektöründe daha çok kullanılan bir yöntemdi ancak zamanla maliyetinde azalış göstererek tatil beldelerinde, denize yakın yerlerde, köylerde kullanılmaya başlanılmıştır (Gezer, 2017).

Ters ozmoz yönteminin çalışma prensibi basınca dayalıdır. Bu basınç ise pompa aracılığıyla sağlanmaktadır. Ters ozmoz yöntemi basınçla çalışan bir yöntem olduğundan ünitelerinde kullanılan membran sayısı, membran tipi, geri kazanılan su oranı, geri kazanılan su miktarı geri kazılan su kazancı gibi verilerle su karakterinin iyi analiz edilmesi gerekir (Gezer, 2017).

Ozmoz ve ters ozmoz arasında ufak bir fark bulunmaktadır. Ozmoz; çözelti durumunda sıvının kendiliğinden yarı geçirgen zardan geçmesi olayıdır. Böylelikle her iki çözelti birbirinden bağımsız duruma getirilmiş olmaktadır. Ozmozda kullanılan yarı geçirgen membranlar, ince zar tabakasından oluşur, ideal şartlar altında membran, çözeltiyi inorganik ve organik maddelerden, kolloidlerden, bakterilerden, istenmeyen moleküllerden son olarak iyonlarından ayırarak saf çözelti haline getirmektedir, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi (Gezer, 2017).

TO'da, farklı iki tane çözelti birbirlerinden yarı geçirgen membran ile ayrılmışlardır. Konsantre olan çözelti bölümüne dışarıdan ozmotik basınçtan fazla yüksek basınç uygulanırsa durum tersine döner buna da ters ozmoz denir (Gezer, 2017).



Şekil 2.2. Ozmoz ile ters ozmoz arasındaki farkın gösterimi

Temel olarak iki aşamadan oluşur. İlk aşamada arıtılacak olan su, ön temizleme işleminden geçer, katı parçacıklar sudan ayklanır. İkinci aşamada ise su, pompalanarak yüksek basınçlara ulaştırılır sonrasında ayrıştırıcı zarlardan geçirilir. Ayrıştırıcı zarlar sayesinde suda var olan tuz büyük kısmı temizlenir (Gezer, 2017).

Ters ozmoz çalışma prensibi cihaz üzerinde bulunana membranlar sayesinde olup genel prensibi; su partiküllerinden uzaklaştırılır bu aşamada su multimedya filtreden geçirilir, içeriğin de klorinin uzaklaştırılması istendiği için su, karbon filtreden geçirilir. Sonrasında su, yumuşatıcı filtreden geçirilir içeriğindeki kalsiyum ile magnezyum uzaklaştırılır (Gezer, 2017).

2.2. Biyolojik Yöntemler

Çoğu ülkede boya içeren atıksu arıtımında boyayı uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerden biri de biyolojik arıtım yöntemidir. Aerobik ve anaerobik prosesleri geleneksel yöntem olarak bilinir ve bu yöntemlerin kombinasyonu boya içeren atık suyun deşarj edilmesinden önce uygulamasıdır. Malzemedeki boya gideriminin biyolojik yöntem ile uygulaması maliyeti düşük ve basit yolla gerçekleştirilebilen yöntem olmasıdır. Nitekim, çevre hala renkli suların görülmesi yalnızca bu yöntemin tekstil atıksularından tamamen tehlikeli maddelerin giderilmesinde etkili olmamasıdır. Bu geleneksel yöntem atıksudaki kimyasal oksijen ihtiyacını gidermesine rağmen suyu boyasız veya zehirsiz yapmamaktadır. Bu yöntemle beraber, başka geleneksel biyolojik

boya giderim metotları, mikrobiyal kütle adsorpsiyonu, algel bozunma, enzim bozulması, mantar kültürleri, saf ve karışık mikrobiyal kültürlerdir. Biyolojik boya giderim yöntemleri bir tür canlı organizmalar içermektedir. Bu yöntem dikkatli bir şekilde kullanılarak mühendislik etiği korunmaktadır. Biyolojik boya giderim yöntemlerinden biri olan enzim kullanımını en ucuz ve en güvenli boya giderim yöntemi olduğuna inanıldığından boya gideriminde günümüzde oldukça popüler hale gelmektedir. Bu yöntem canlılar ile ilgili olduğundan en büyük dezavantajı büyüme hızıdır. Sistem kararsızlığı biyolojik boya gideriminde büyüme hızı reaksiyonlardan dolayı yaygındır (Alparlan, 2020).

Yaygın olarak kullanılan mikroorganizmanın sınıflandırılması:

(i) bakteriler (ii) mantarlar (iii) algler

2.2.1. Aerobik Yöntem

Aerobik yöntemde flok halinde bulunan bakteriyel kültür, karıştırılmış ve havalandırılmış havuzda atık suyla beslenerek organik maddeler CO₂ ile suya dönüşür. Aerobik mikroorganizmalar oksijenli yerde atık su içerisinde kirleticilerin yükseltgemesi ile meydana gelir. Bu yükseltgenen madde, parçalayarak atık suyun içerisinde toksisiteyi azaltmaktadır. Aerobik uygulamalar mikroorganizmaların oksijenli solunumundan kaynaklı fazla KOİ anında kullanışlı yöntem değildir. KOİ düşük olduğunda (1 g/L civarı) elverişli bir şekilde çalışan mekanizmadır. Çoğunlukla düşük konsantrasyonda çözünmüş ve koloidal biçimindeki kirleticilerin giderimi kullanılan yöntemdir (Menekşe, 2019).

Aerobik biyolojik yöntemler, aerobik mikroorganizmaların oksijenin varlığında kirliliklerini gidererek parçalanmasına dayanır. Aktif çamur, damlatmalı filtre vb. aerobik uygulamalar genelde atıksuda düşük konsantrasyonda var olan çözünmüş ve koloidal hallerdeki kirlilikleri giderirler (Solmaz, 2020).

2.2.2. Anaerobik Yöntem

Anaerobik yöntem, oksijen olmayan ortamlarda organik olan maddelerin mikroorganizmalar tarafınca parçalanması sağlar. Biyolojik açıdan parçalanabilen organik maddelerin uzaklaştırılmasında için kullanılan anaerobik arıtma yöntemi çok etkilidir. Amonyum (NH₄ +), kükürt (S²⁻), fosfat (PO₄ ³⁻) vb. mineralize bileşikler

çözeltide içerisinde bırakılmaktadır. Anaerobik proseste, aerobik prosese göre daha az çamur oluşumu gözlenir. Ayrıca enerji sağlayıcı olarak kullanılacak biyogaz üretilmektedir (Menekşe, 2019).

Bu sistem 3 adımdan oluşur; hidroliz, asitojen ve metanojendir. Düşük enerjiye sahip olan proses, az miktarda çamur üretilir ve oluşan metan gazı enerji üretiminde kullanılmaktadır (Solmaz, 2020).

2.2.3. Biyosorpsiyon

Bu yöntem metal iyonlar sayesinde sulu ortamdaki biyokütle tarafından alınarak uzaklaştırılması işlemidir.

Kimyasal olan maddelerin mikrobiyal kütleleri tarafından adsorpsiyon ya da kütle içerisinde birikimi biyosorpsiyon olarak tanımlanır. Atık sularda renk giderimi için ölü bakteriler, maya ve mantarlar kullanılabilir. Tekstil endüstride boyaların kimyası geniş olduğu için değişiklik gösterir bunun dolayı mikroorganizmalar ile oluşan etkileşim boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlelerin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bundan dolayı kullanılan mikroorganizmanın cinsi ile boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları son olarak kapasiteleri söz konusu olmaktadır. İçerisinde boyar madde olan atık su toksik olduğu zaman biyosorpsiyon avantajlı konumda olmaktadır (Kocaer, 2002).

2.2.4. Mantarlarla Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemi

Bu arıtım yönteminde yaygın olarak kullanılan saf mikroorganizma kültürleri beyaz çürükçül mantarlarıdır. Bu mantarlar sayesinde boyar madde bulunan atık sular için gerçekleştirilen renk giderim yöntemi, ilk olarak *Phanerochaete chrysosporium* cinsinde yapılmıştır. *Phanerochaete chrysosporium* cinsi üzerinde çok çalışılan mantar olmasına karşın, *Trametes (Coriolus) versicolor*, *Bjerkandera adusta*, *Pleurotus* ile *Phlebia* cinsleri üzerlerinde de çalışılmıştır. Fungusların ekonomik yönden zararlarına karşın çokça yararları da bulunmaktadır. Fungusların içerisinde küf, maya ve şapkalı mantar da dahil edilmektedir. Fungusların geniş bir alanı bulunmakta, protein kaynağı olmak üzere sitrik asit, penisilin vb. farklı olan biyokimyasalların üretiminde de kullanılabilir. Boyar maddelerin biyolojik giderimiyle alakalı çalışmalarda, yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül mantarlardır. Biyoteknolojik çalışmalarda kullanılan beyaz çürükçül mantar ve

beyaz çürükçül mantarlardan saflaştırılan enzimlerin kullanımı sağlandığı biyoteknolojik çalışmalara pek çok örnek verilebilir;

1. Enzim üretimlerinde kullanımı,
2. Boyar madde ve atık suların renginin giderilmesinde kullanımı,
3. Kağıt endüstrisinde lignin parçalanmasında kullanımı,
4. Yağ fabrikası atık sularında rengin giderilmesinde kullanımı,
5. Hormon üretiminde kullanımı,
6. Katalizör olarak kullanımı,
7. Kozmetik endüstrisindeki ürünlerin hazırlanmasında kullanımı,
8. Nanobiyoteknoloji alanında biyosensör ekip olarak kullanımı (Rezai, 2014).

2.2.5. Alglerle Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemi

Çoğu çalışmalarda alglerin azo boya ları indirgeyebildiği gözlenmiştir. Alglerin çoğu aromatik amini parçalayabildiği kanıtlanmıştır. Yüzey kısmı açık olan atık su arıtma tesislerinde, özellikle de stabilizasyon havuzunda, algler renk ile aromatik amin gideriminde katkı sağlamaktadırlar (Başoğlu, 2013).

Bazı alglerin (Örn, *Microcystis* sp.) kağıt endüstrisinde atık sularda renk gideriminde iyi sonuçlar verdiği için çoğu sektörde kullanılmaktadır. Renk giderme verimlerinin %70 oranında elde edilen çalışmada, saf ve karışık alg kültürlerinin iki aylık inkübasyonları üzerinde çalışılmıştır. Ancak bu yöntemle yapılan deneylerde atık sularda renk tamamen giderilememiş ve tavsiye edilen arıtma uygulaması değildir. Boya giderme aktivitesi çeşitli tekstil boya ları kullanılarak çalışılmıştır (Başoğlu, 2013).

2.3. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtımı yıllarca tercih edilen yöntem arasındadır. Tercih edilmesinin en önemli sebebi atık su kalitesinde ortaya çıkan

değişikliklerin kullanılan kimyasalda ya da uygulanan miktarlarda yapılan işlemlerdeki değişikliklerle kolayca giderilebilmesidir (Kocaer, 2002).

Atık su içindeki kirlenici bileşenleri kimyasal reaksiyonlarla az miktarda çözünür duruma getirilmesini veya koloidal yumaklar yaparak çökmesini sağladığımız yönteme kimyasal yöntem denir. Bunlar endüstriyel ve evsel atık suların arıtımında kullanılan yöntemlerdir (Menekşe, 2019).

Tekstil endüstrisi başta olmak üzere atık sularının arıtılmasında fazlaca kullanılan kimyasal yöntemlere şu şekilde örnekler verilebilir; adsorpsiyon, oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon yöntemleridir (Kocaer, 2002).

2.3.1. Oksidasyon

Oksidasyon, gerçekleşecek proseste kimyasal türler arasındaki transferiyle ilgilidir.

Oksidasyon yöntemi kimyasal yöntemler içerisinde uygulanabilirliği açısından fazlaca kullanılan yöntemlerden biridir. Oksidasyon yöntemi ile sudaki boyarmadde, boya molekülünün aromatik halkası kırılarak giderilmiş olur. Kimyasal oksidasyon prosesi, genellikle uygulamalarda son arıtma ya da istenmeyen bileşiklerle karşılaşıldığında bir sonraki arıtma işlemlerinin kirlilik seviyesinin azaltılmasında ön arıtma olarak kullanılmaktadır ayrıca ilave organik madde giderimini de sağlar. Oksidasyon prosesinde ozon, klor ya da hidrojen peroksit kullanılmaktadır (Biroğul, 2012).

2.3.1.1. H₂O₂-Fe (II) Tuzları (Fenton Ayırıcı)

Fenton ayırıcı Fe (II) tuzları ile aktive edilebilmiş hidrojen peroksit biyolojik arıtmayı inhibe edici veya toksik olan atık sularda kullanılmaktadır. Fenton ayırıcıyla gerçekleşen arıtım iki adımda gerçekleşir; ön oksidasyon ve koagülasyondur (Kocaer, 2002).

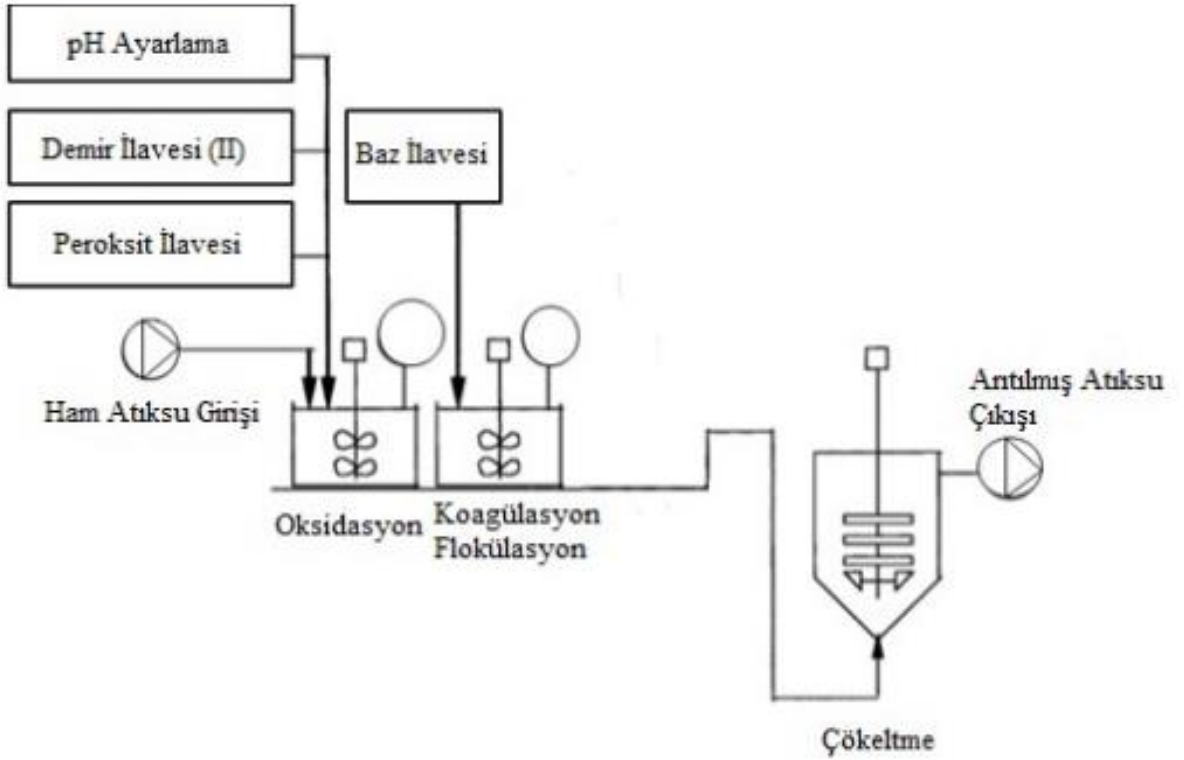
Bu çalışmalara göre homojen ve heterojen fenton prosesler, boyaların renk giderimi için etkili yöntemleridir. Ancak, boyanın yanı sıra demir liçi ve çamur oluşumu

da düşünöldüğünde demir tuzları yerine heterojen katalizörler daha çok tercih edilir. Literatürde, fenton ve fenton benzeri oksidasyon mekanizması boyalar ve çeşitli aromatik bileşikler birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır, Şekil 2.3'te cihazı, Şekil 2.4'te prosesin şematik gösterimi bulunmaktadır (Palas, 2015).

Renk ve toksisite giderimi işlemlerinin avantajlarının yanı sıra prosesin birkaç dezavantajları bulunmaktadır: Proseste floklaşma işlemi gerçekleştiği için atık sulardaki kirleniciler çamura aktarılmış olur sonuç olarak ortaya çamur problemi çıkar (Kocaer, 2002).



Şekil 2.3. Fenton prosesi düzeneği, jar testi (Taşdemir 2010)



Şekil 2.4. Şematize edilmiş fenton prosesi (Aktaş, 2020)

2.3.1.2. Ozon

70'li senelerin başlarında ozon prosesi uygulanmaya başlanmıştır. Ozonlama prosesiyle büyük ölçüde renk giderimi yapılabilmektedir. Ozonlama prosesinde renk giderimi yapıldıktan sonra elde edilen renk boyanın cinsine göre farklılık gösterebilmektedir. Yapılan çalışmalarda 30 dakika içerisinde ozonlanan azoik, dispers sülfür ile reaktif boya barındıran atık suda başarılı şekilde renk giderimi yaparken, Vat boyar maddesi içeren atık suda aynı şekilde başarı gösterememiştir. Renk giderimi %50 sınırında kalmıştır (Kocaer, 2002).

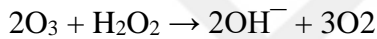
Fabrikalarda kullanılan boya banyoları çıkış suları ozonlama işlemi gördükten sonra yeniden kullanılabilmesi firmalar açısından kimyasal madde ile su tasarrufu sağlamak ve atık su arıtma tesislerinin yükünü azalmaktadır. Ozonlama prosesi yüksek kararsızlığa sahip olmasına rağmen iyi yükseltgendir. Aynı zamanda tekstil yaşı prosesinden kaynaklanan atık sularda bulunan yüzey aktif maddeleri ve taşıyıcılar gibi başka kirleticilerin giderilmesinde de kullanılmaktadır (Kocaer, 2002).

Ozonla oksidasyon yöntemi, klorlu hidrokarbon, fenol, pestisit ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında çokça kullanılan yöntemdir. Diğer çalışmalarda, su ve

atık suların çıkış suyunda antibiyotiklerin gideriminde ozonlama oldukça kullanılan bir yöntem olduğu vurgulanmıştır. Ozonlamanın avantajlarından birisi de ozonun gaz fazında uygulanabiliyor olması ve bu nedenle diğer birkaç yöntemin tersine atık çamur oluşturmamasıdır (Solmaz, 2020).

2.3.1.3. Fotokimyasal Yöntem

Fotokimyasal yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit ortamında UV radyasyonu ile CO₂ ile H₂O'ya dönüştürmektedir. Parçalanma yüksek düzeyde olan konsantrasyonlarda hidroksil radikalleri içeren yapılarda meydana gelir. Dolayısıyla, gelen UV ışığının hidrojen peroksiti aktive ederek iki tane hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar (Rezaei, 2014).



Yukarıda görülen reaksiyona göre organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal metodunda UV radyasyonu genelde cıva ark lambalarıyla sağlanıyor olmasıdır. Daha öncesinde yapılan çalışmada cıva lambasının kullanılmasına ek olarak lazer destekli olan fotokimyasal arıtım önerilmiştir. Fakat yapılan çalışmalar sonucunda ise yöntemin enerji verimliliği yönünden güzel sonuçlar vermediği görülmüştür. Yeni ve daha fazla etkili radyasyon kaynaklarının geliştirilmesi gerekmektedir. Boyar maddenin giderim hızı UV radyasyonunun şiddetine, pH, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlı olmaktadır. Genelde, pH değeri 7 olduğunda, UV radyasyonunun şiddeti fazla olduğunda, farklı yerden boyalar için farklı değer alan standart aralıktaki miktarda hidrojen peroksit uygulandığında son olarak boya banyosunda yükseltgenme potansiyelinde peroksitten değer olarak büyük olabilen oksitleyici madde içermediğinde güzel sonuçlar doğuran bir renk giderimi olmaktadır. Boya barındıran atık sularda bulunan fotokimyasal metotlarla arıtılmasının avantajı atık çamur oluşmaması ayrıca kötü kokulara neden olan organik maddelerin önemli ölçüde azaltılmasıdır (Rezaei, 2014).

2.3.1.4. Elektrokimyasal Yöntem

1990'lü yılların ortalarında elektrokimyasal yöntem yeni yeni gelişen bir yöntemdir. Elektrokimyasal olan reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içerisindeki reaktif türler arasında ara yüzeylerde transfer olmaktadır. Bir elektrokimyasal bir tane reaktör, bir tane anot, bir tane katot, bir tane iletken elektrolit son olarak güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta bulunan yük reaksiyon esnasında dahil olan türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya sebep olur. Anotta bu durum yük reaktif türden elektroda geçer ve oksidasyon durumunu artırır. Bu artış ile oluşan değişimler türlerin kimyasal formlarının ve özelliklerinin değişmesine yol açar (Kocaer, 2002).

Elektrokimyasal yöntem ile boya gideriminde etkili şekilde kullanışlı oluşunun birkaç önemli avantajları vardır;

- ❖ Proses içerisinde kimyasal madde giderimi yok denilecek kadar azdır ayrıca çamur oluşmaz,
- ❖ Boya giderimi oldukça etkili, ekonomik açıdan karlı,
- ❖ Renk giderimlerinde ayrıca dirençli kirleticilerin parçalanmasında oldukça iyi sonuç verir.

2.3.2. Koagülasyon-Flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon uygulamasının amacı atık sular içindeki kolloidler ve askıda kalan katı maddeler kimyasal maddeler ile çöktürülerek atık sulardan uzaklaştırılması işlemidir. Koagülasyon ve flokülasyonun atık sulara uygulamanın amaçları aşağıdaki gibi maddeler halinde belirtilmiştir;

- Askıda kalan katı maddeler ile kolloidlerin çöktürülmesi ile giderilmesi,
- Organik ve inorganik maddelerin bıraktığı etkilerden kaynaklı olarak atık su bulanıklığının giderilmesi,
- Malzemedeki renk giderimi,
- Bakterin ve patojenlerin proses içerisinde giderimi,
- Kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyolojik oksijen ihtiyacı parametrelerinin giderimi,
- Malzeme içindeki metal giderimi,

- Malzeme içerisindeki koku yapıcı maddelerin giderimi,
- Fosfat giderimi atık su içindeki kolloidal ve AKM'lerin çökmesini sağlamak için atık suya katılan kimyasal maddeye koagülant (pıhtılaştırıcı) denir.

Koagülasyon yöntemi koagülant malzemeler atık sulara karıştırılarak kolloidal ve AKM'lerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale getirme işlemidir. Flokülasyon prosesini, atık suyun yavaşça ve uygun şekillerde karıştırarak küçük taneler ve pıhtıların bir araya gelerek yumaklaşmasını sağlayarak kolaylıkla çökebilir duruma getirme işlemi olarak tanımlanabilir. Koagülasyon prosesinde ortamda bulunan inorganik koagülant malzemeler katılarak yüzeyin elektrik yükleri nötralize edilerek tanecikler kararsız duruma getirilerek çöktürülür. Flokülasyonda prosesinde ise ortama yüksek molekül ağırlıklı organik flokülant malzemeler verilerek taneciklerin arasında fiziksel birer köprü oluşumu sağlanır ve çöktürme işlemi tamamlanır. Flokülant malzemeler iki grup olarak, doğal ve sentetik malzeme diye ayrılabilirler. Doğal flokülant reçine, aljinat (deniz yosunu), nişasta, sebze ve meyve tohumundan elde edilen organik maddelere denir. Bu grupta yer alan flokülantlar molekül ağırlıkları ile flokülasyon edebilme kabiliyetleri sentetik flokülant malzemelere göre daha düşüktür, bundan dolayı, sentetik olan flokülantlar çok daha kullanışlıdır. Yaygın olarak kullanılan sentetik flokülant malzeme türleri poliakrilamid ve türevleridir (Menekşe, 2019).

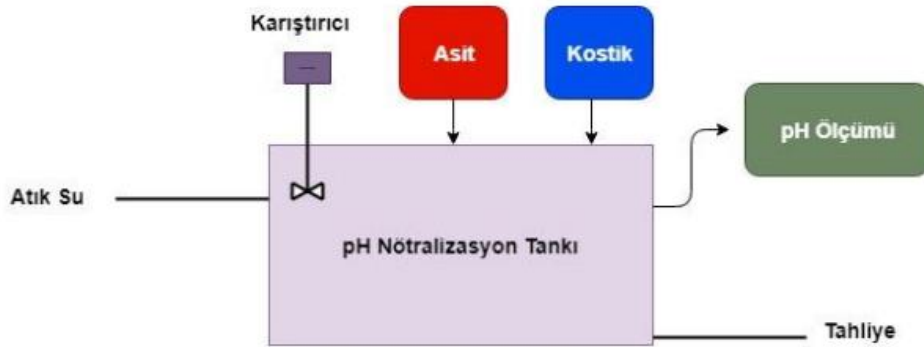
2.3.3. Kimyasal Çöktürme

Kirlenmiş sularda bulunan ve uzaklaştırmak istenilen iyonların temizlenmesinde kimyasal çöktürme kullanılır. Kimyasal bağ oluşumu yoluyla bir yüzeye yapıştığı bir tür adsorpsiyondur (Kılıç, 2014).

Kimyasal arıtım yöntemlerinden biri içerisinde yer alan kimyasal floklaştırma ile çöktürme yöntemidir. Genel olarak kimyasal çöktürme de kullanılan çöktürücüler; alüminyum sülfat veya alüm, demir (III) klorür, demir sülfat, ferro sülfat ve sodyum alüminattır. Bu çöktürme prosesi; az sayıda ekipman kullanılması, basit işlem olması, yüksek saflıkta ürünler elde edebilme, düşük maliyetli ürünler elde edebilme gibi endüstriyel alanlarda çok fazla kullanılan yöntemlerdendir. Fakat kimyasal çöktürmede, kullanılmış koagülantlar nedeni ile çıkış sularında çok miktarda atık olarak çamur oluşumu gibi dezavantaja sahiptir (Solmaz, 2020).

2.3.4. Nötralizasyon

Nötralizasyon işlemi endüstriyel atık sularda uygun pH değerlerine ayarlanabilmesidir. Atık sularda pH değerini ayarlamak için atık suyun alıcı ortama deşarj standartını sağlamak için önemli bir etkidir. Asidik veya bazik karaktere sahip atık sular alıcı ortama gelmeden önce nötralizasyon işlemi gerçekleşmelidir, Şekil 2.5'te görülmektedir. Biyolojik arıtma uygulaması öncesinde bakterilerin oluşması için uygun olan pH aralıklarını sağlamak gerekmektedir. Biyolojik arıtma yöntemi öncesinde atık sulara nötralizasyon işlemi uygulanır. Çevreye zararı olmayacak şekilde asidik ve bazik suları uygun olan pH değerine getirilir. Yapılan bu işlem ise asidik karakterli atık sularda hidrojen (H⁺) iyonu, bazik karakterli atık sularda hidroksil iyonu (OH⁻) konsantrasyonları azaltarak sağlanmaktadır. Asidik olan atıkları nötralize edebilmek için kireç (CaCO₃), dolomit (CaMg(CO₃)₂), kostik soda (NaOH), amonyum hidroksit (NH₄OH) örnekleri gibi kuvvetli bazik kimyasallar ya da zayıf bazlar kullanılmaktadır (Menekşe, 2019).



Şekil 2.5. Asidik ve bazik atık suların nötralizasyonu (Menekşe, 2019)

2.3.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon kısaca tanımı; iyon, atom veya moleküllerin temas süreleri yüzeyde bulunan çekim kuvvetinin etkisiyle yüzeyde tutunması işlemine denir. Adsorpsiyon yönteminde adsorptör maddeye adsorban (soğuran, adsorbent), malzemenin yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen maddeye ise adsorbat madde (soğrulan) denir. Adsorpsiyon yöntemi ile atık sulardan gelen rengin giderilmesi için çeşitli organik, inorganik

adsorbanlar (sorbent) kullanılmakta ayrıca hepsinin adsorpsiyon kapasiteleri birbirlerinden farklıdır (Bilin, 2014).

Adsorpsiyon çalışmalarıyla alakalı temel bilgiler ilk defa 1773'te yılında Scheele tarafından yapılmıştır. Fontana ise 1777 yılında kömür ve kil malzemeleri ile gazların uzaklaştırılması konusunda alakalı deneyler yapmıştır. Adsorpsiyon yöntemi ile ilgili çalışmalar 1814 yılında Saussure tarafından başlamıştır. "Adsorpsiyon" kelimesini Bois-Reymond önermiş ancak literatüre Kayser tarafından kazandırılmıştır. Birkaç yıl sonra izoterm ve izoterm eğrileri, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon çalışmalarını değerlendirmek için önerilmiştir. Son olarak seçici adsorpsiyon ise 1903 yılında Tswett tarafından keşfedilmiştir (Yaşar Eynur, 2016).

Desorpsiyon tanımı yapmak için kısaca adsorpsiyon tanımı yapılırsa, adsorpsiyon; katı içerisinde gözenekler bir ya da birden fazla moleküllerin tutunması olarak tanımlanmaktadır. Katı malzemenin gözeneklere tutunan moleküllerinin yüzeyden tekrar ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Adsorpsiyon prosesi, gaz ve sıvı karışımlarını ayırmak ayrıca saflaştırmak için kimyasal, biokimyasal veya petrol gibi yelpazesi geniş farklı endüstrilerde uygulanmaktadır (Yalçın, 2016).

İnorganik malzemeler, mekanik ve kimyasal dayanıklılık, yüksek özel yüzey alanı, mikrobiyal bozunmaya karşı direnç gösterme özellikleri gibi avantajlara sahip iken; organik maddelerin yenilenebilir olmaları, ticari değeri düşük, endüstriyel yan ürün ya da atıklar olmaları gibi avantajları bulunmaktadır. Ayrıca inorganik adsorban malzemeler içinde karbon bazlı adsorban malzemeler çeşitli kategorilerde boyar maddelerin gideriminde kullanılmaktadır (Bilin, 2014).

Adsorpsiyonda en yaygın olarak kullanılan adsorbanlar;

Doğal inorganik adsorbanlar; Zeolit mineralleri, kil mineralleri, perlit (perlilit) (Demir, 2014).

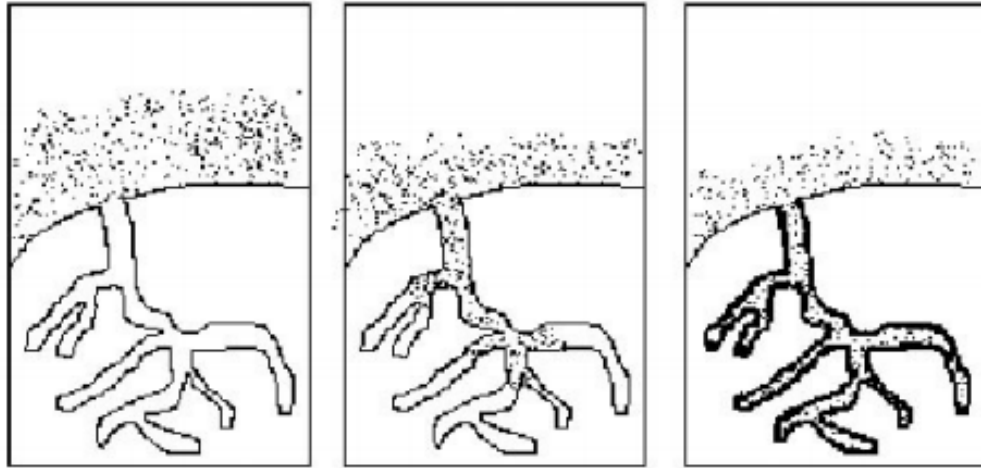
Doğal organik adsorbanlar; Canlı organik adsorbanlar, cansız organik adsorbanlar (Demir, 2014).

Yapay adsorbanlar; Aktif kömür, aktif alümina, uçucu kül, silika jel, reçineler (Demir, 2014).

Metaller ayrıca plastikler de dahil olmak üzere kristal yapıya sahip olması veya olmamasının önemi olmadan tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama kapasitesi yüksek olan birkaç doğal malzemeyi kömür, kil, zeolit şeklinde sıralarsak; yapay katılara ise aktif kömür, moleküler elek (yapay zeolitler), silikajel, metal oksitleri, katalizör ve birkaç özel seramik örnek olarak verilebilir. Adsorpsiyon işlemini 4 aşamada inceleyebiliriz (Şekil 2.6) (Eşiyok, 2011).

Adsorpsiyon esas olarak 4 adımda gerçekleştirilir;

- Gaz veya sıvıdaki adsorbe edilmiş partiküller sınıra doğru yayılır adsorbanı kaplayan film tabakasının sınırına doğru difüzyona uğrar,
- Adsorbe edilen partiküller, adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder,
- Adsorbe edilen partiküller gözeneklerde hareket ederek yüzeye gelir, adsorpsiyonun gerçekleşeceği yere doğru ilerler,
- Adsorbe edilen partiküller, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur.



Şekil 2.6. Adsorpsiyon mekanizması (Kılıç, 2014)

Adsorban Çeşitleri

Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorban (adsorbent) maddeler çeşitli malzemelerden oluşmaktadır (Yaşar Eynur, 2016). Adsorpsiyon yöntemiyle gerçekleşen proseslerde gözenekli her bir katı maddenin adsorban olarak kullanılabileceği konusu düşünülse de adsorbanın endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir olabilmesi için birkaç özelliğinin bulunması gerekir;

- Ekonomik açıdan maliyetin düşük olması,
- Adsorban malzemenin çok miktarlarda bulunabilmesi,
- Kolay yolla ve ucuz yöntemlerle elde edilebilir olması,
- Fiziksel açıdan dayanıklı olup yenilenecek tekrar kullanılabilmesi,
- Adsorbat ve adsorbanın malzemelerinin geri kazanımının yüksek olması,
- Adsorpsiyon işlemi sırasında kararlı yapıda davranıp, ortam çözücüsüyle kimyasal reaksiyona girmemesi,
- Fazla yüzey alanının olması,
- Adsorbanın gözenek büyüklüğünün çok fazla olması,
- Adsorpsiyonu yapılması istenilen sıvı ya da gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek seviyede olması, ortamdan uzaklaştırılmak istenen veya geri kazanımı istenen moleküllere karşı maksimum seçicilikte olması gibi bulunması gereken özellikler sıralanabilir.

Genel olarak ele alınacak olursa, adsorbanlar doğal ve yapay olarak ikiye ayrılabilir. Doğal adsorbanlar, kolay elde edilen, maliyetleri düşük maddelerdir. Doğal adsorbanlara örnek olarak; kömür, kitin, zeolit, selüloz ve kil gibi maddeler verilebilir. Yapay adsorbanlar ise maliyeti doğal adsorbanlara göre çok daha yüksek olan, ihtiyaca, kullanım alanlarına göre istenilen özelliklerde (yüzey özellikleri vb.) üretilen maddelerdir. Alümina silikatlar olarak tanımlanan, yapay zeolitler, silika jel ve karbon içeriği fazla olan maddelerin aktifleşmesi sonucu elde edilen aktif karbonlar ve polimerik adsorbanlar vb. yapay adsorban sınıfında yer alırlar. Bunlardan bazıları aşağıda örneklendirilmiştir (Kılıç, 2014).

Aktif Karbon

Aktif karbon, büyük mikro gözenek ve mezo gözenek hacmi ile yüksek yüzey alanı sebebiyle en yaygın kullanılan adsorbandır. Üretim yılı ve kullanımını 19. yüzyıllara kadar dayanmaktadır. Diğer adsorbanlardan farklı olarak aktif karbon yüzeyi polar değildir, inorganik kirlilikler ya da yüzey oksit gruplarının varlıklarıyla beraber apolar özellik gösterir. Ayırma ve saflaştırma aşamalarında kullanılan ön nem giderimi istemeyen tek ticari adsorbandır. Bu sebeple sulu çözeltilerin işlenmesi esnasında fazlaca kullanılmaktadır. Fazlaca büyük ve ulaşılabilir iç yüzeyleri sayesinde başka adsorbanlara kıyasla daha polar olmayan ve zayıf polariteye sahip olan organik molekülleri

adsorplayabilmektedir. Adsorpsiyon işleminde Van der Waals kuvvetlerinin aktif olması sebebiyle adsorpsiyon ısıya ya da bağ kuvvetleri diğer adsorbanlara göre daha düşüktür (Yaşar Eynur, 2016).

Silikalar

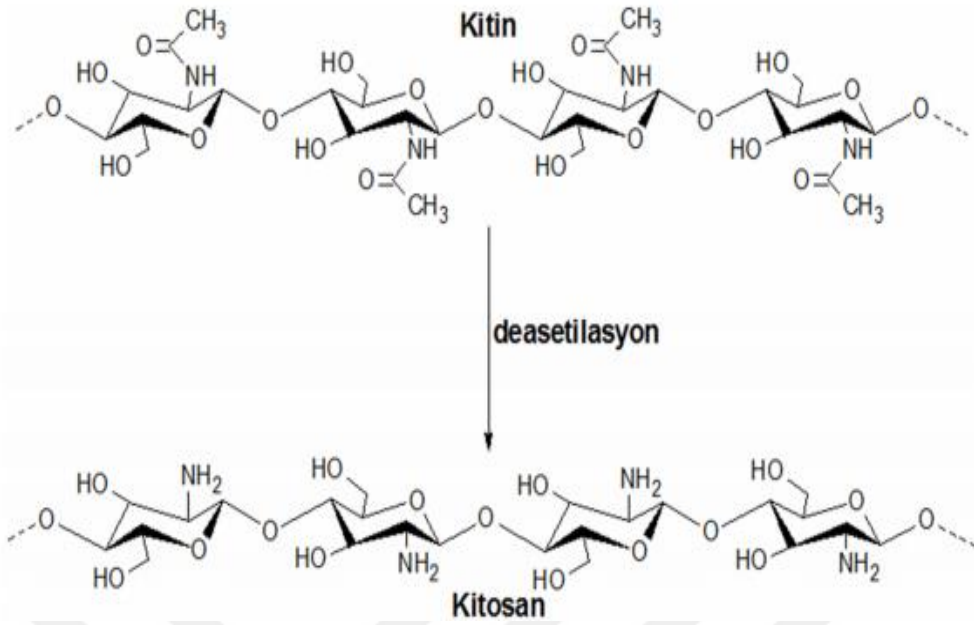
Silikalar en yaygın olarak kullanılan nem çekici malzemelerdir. Su ile oluşturduğu zayıf bağlarla, fazlaca büyük gözeneklere sahip yapısı ayrıca mezo gözenekli yapısı sebebiyle yüksek su kapasitesi ile rejenerasyon yapılması kolaylığına sahip malzemelerdir. Ayrıca özel saflaştırma uygulamalarının sağladığı imkanlar nedeniyle silikaların birçok modifiye edilmiş formülasyonları bulunmaktadır. Adsorban örneklerinden biri olan silikalar amorf yapıya sahiptirler (Yaşar Eynur, 2016).

Aktif Alümina

Aktif alümina malzemesi büyük gözeneklere sahiptir ve mezo gözenekli yapısı ile rejenerasyon kolaylığını mümkün kılar. Bu sebeple silika jel malzemesi örneği gibi çokça kullanılan nem çekici bir adsorbandır. Aktif alümina adsorbanının kristal bir yapısı vardır. Aktif alümina adsorbanının gözenekli yapısı modifiye edilebilir ve bu işlem asit ya da alkali malzemelerle nüfus ettirilerek veya ısı ile işlemle gerçekleştirilebilir. Bu işlemlerin sonucu olarak, aktive edilmiş alümina adsorbanı silika jelden daha fazla kullanım alanına sahiptir (Yaşar Eynur, 2016).

Kitosan

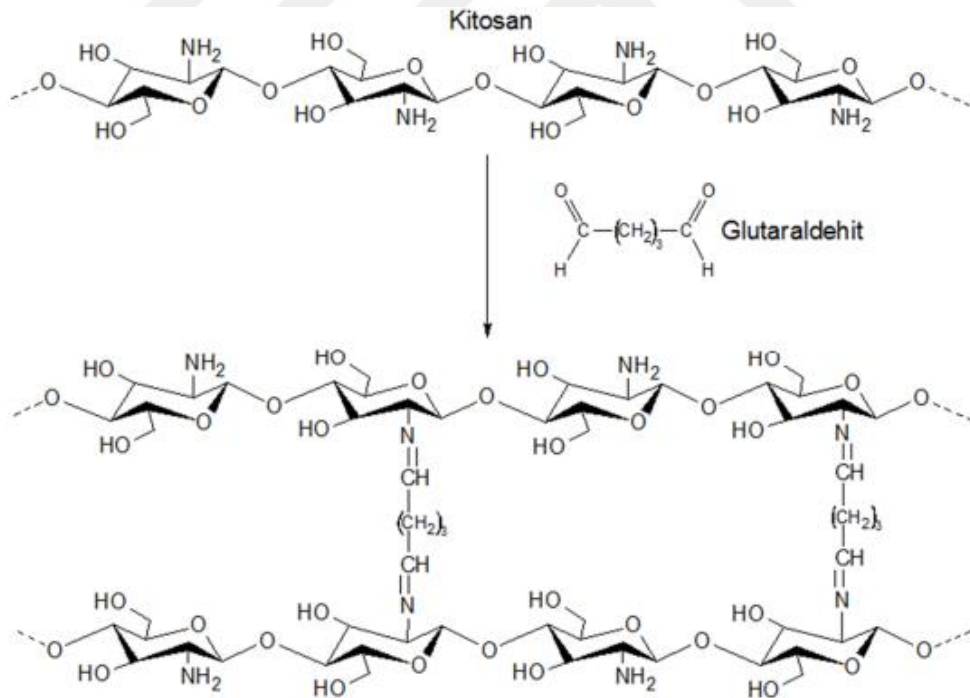
Kitosan malzemesi doğal olan biyopolimer kitininin deasetile yönteminin uygulanması ile elde edilen kopolimer malzemedir. Doğada en fazla bulunan biyopolimerlerden biri de kitindir (Ecevit, 2018). Kitinin ve kitosanın yapıları Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Kitinin ve kitosanın yapıları

Kabuklu deniz canlılarının, yengeç, karides vb. kabuklarında %20 ile %30 oranında bulunan kitinin yapısındaki azot varlığı, kitine metal tutma özelliği kazandırmaktadır. Kitinin yapısında bulunan asetil gruplarının, deasetilasyon yöntemi ve ayrılmasıyla oluşum sağlayan kitosan, yapısındaki reaktif amino grupları bulundurur. Kitosanın yapısında bulunan serbest amin grupları düşük pH'larda kolayca protonlanmaktadır. Böylelikle protonlanmış olan amin grupları anyonik boya ile metal anyonlarıyla birlikte elektrostatik etkileşime sebep olur. Bundan dolayı kitosan adsorbanı, atık sulardan anyonik boyalar ve metal anyonların adsorpsiyonunda yüksek performans göstermektedir. Kitin malzemesinin çözülmesini sağlamak için dimetilasetamid ve lityum klorür kimyasalları gibi toksik özelliği bulunan çözücüler kullanılırken kitosan adsorbanında ise, seyreltik asetik asit kimyasalı ile rahatlıkla çözülebilmektedir. Ayrıca kitosanın kitine göre bir avantajı daha çoğu kimyasal tepkime için aktif kısım olan serbest amin gruplarını içermesidir. Kitosan adsorbanının toksik olmaması, biyoyumlu ve biyobozunur özelliklere sahip olması, analiz esnasında çözmek için zararlı anyonik çözücülere ihtiyaç duyulmaması, yenilenebilir olması, fazla miktarda bulunması, katyonik polimere sahip olmasından dolayı negatif yüklü yüzeylerle kolaylıkla etkileşmesi kitosanın çoğu alanlarda yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır (Ecevit, 2018).

Kitosanın olumlu olarak kullanılan birçok özelliklerinin yanı sıra mekanik dayanıklılığının zayıf olması nedeniyle sınırlanmaktadır. Kitosan malzemesinin modifikasyonlarla fiziksel özellik ve kimyasal özelliklerinin daha da geliştirilmesi bu sayede kullanım alanlarının çoğalmasını amaçlar. Bir önceki cümlede anlatıldığı gibi bu yöntemle; organik ve inorganik katkı maddeleri katılarak kompozit bir malzeme oluşturulması sağlanır (Kutlu, 2015). Kompozit malzeme yapmak için killer, grafen ve karbon nanotüp vb. karbon içerikli maddeler ya da metal nanoparçacıkları kullanan katkı maddelerine örnek verilebilir (Kutlu, 2015). Adsorpsiyon uygulamaları, enzimatik uygulamalar, polimer ve kaplama gibi çoğu alanda kitosan matrisli kompozit malzemelerin biyosensörleri ve elektrokimyasal sensörleri kullanılmaktadır. Glutaraldehit ise kitosan adsorbanının çapraz bağlanması amacı ile kullanılır. Kitosanın yapısında var olan amin grubuyla glutaraldehitteki aldehit grubu arasında Schiff baz tepkimesinin sonucu çapraz bağlanma gerçekleşir (Kutlu, 2015). İki malzeme arasında gerçekleşen çapraz bağlanma tepkimesi Şekil 2.8’de gösterilmiştir (Ecevit, 2018).



Şekil 2.8. Kitosanın glutaraldehit ile çapraz bağlanması

Adsorpsiyon yöntemiyle gerçekleşen uygulamalarda tarımsal, doğal atıklar gibi malzemelerin, ham haliyle ya da değiştirilerek kullanımı önemli yöntemdir. Yalnız malzemelerin düşük maliyet avantajına karşın adsorpsiyon özellikleri her uygulamada

yeterli gelmemektedir. Bu sebeple, malzemelerin kitosan matrisli kompozitler elde edilirken katkı malzemesi olarak kullanılan kompozitin mukavemeti artış gösterirken aynı zamanda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban malzemeler ortaya çıkmaktadır. Özellikle de boncuk yapısına sahip kompozit adsorbanlar kolonla çalışılan uygulamalarda kullanıldığında tıkanma gibi problemlerle de daha az sıklıkla karşılaşıldığından endüstriyel uygulamalar için çok daha elverişli olmaktadır (Ecevit, 2018).

2.3.5.1. Adsorpsiyon Türleri

2.3.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Bu yöntem, adsorban ve adsorbat arasında Van der Waals ve dipol dipol bağları gibi parçacık içerisindeki zayıf bağların yapısında oluşmasıyla meydana gelir. Bu adsorpsiyon yönteminde, adsorplanan tanecikler yüzeye zayıf bağlarla tutunur, bundan dolayı adsorpsiyon ısıları fazlaca düşük ve genellikle tersinirdir (Yalçın, 2016).

Adsorban ve adsorplanan moleküller arasındaki dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol veya dispersiyon kuvvetlerinin etkinleştirilmesinden doğan adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon işleminde adsorplanmış olan moleküller adsorbanın yüzeyine zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlanmıştır (Çalış, 1984).

Fiziksel kuvvetler özel olmadıkları için Van der Waals kuvvetlerinin yarattığı etki adsorpsiyonu bütün durumlarda meydana gelebilmektedir. Az seçimli bir adsorpsiyondur ve katının bütün yüzeyini ilgilendirir (Çalış, 1984).

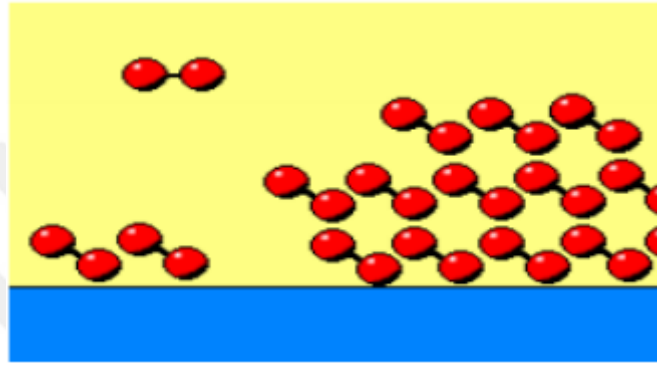
Fiziksel adsorpsiyonda ısı enerjisi düşük olur ve çoğu gazlarda sıvılaştırma derecesine yakındır ayrıca adsorplanan mol birim başına 5-10 kcal kadar olabilir (Çalış, 1984).

Fiziksel adsorpsiyon hızlı ve çabuk oluşur, geri dönüşüm mümkündür. Bu gibi adsorpsiyon işleminde adsorplanmış olan tabaka genellikle birden çok molekül kalınlığında olur. Ancak bazen mono moleküler de olabilir (Çalış, 1984).

Fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon (Şekil 2.9), adsorbatın içinde olduğu bir adsorpsiyon türüdür yüzeye sadece zayıf moleküller arası etkileşimler yoluyla yapışır.

Fizisorpsiyon genellikle konsantrasyonun hızla düşürülmesi için etkili bir yöntem olarak kabul edilir ve atık su içinde çözülmüş boyaların miktarı ile karakterize edilir:

- Düşük sıcaklık, daima adsorbatın kritik sıcaklığı altında,
- Etkileşim türü: Moleküller arasındaki kuvvetler (Van der Waals kuvvetleri),
- Düşük entalpide olmalı: $\Delta H < 20 \text{ kJ / mol}$,
- Adsorpsiyon işlemi çok tabakalı şekilde gerçekleşir,
- Düşük aktivasyon enerjisi (Kılıç, 2014).



Şekil 2.9. Fiziksel adsorpsiyonun şematik gösterimi

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi çözeltiyle adsorbat arasında moleküler bağ kuvveti, çözeltiyle çözücü arasındaki moleküler bağ kuvvetlerinden büyük olduğu için bu durumlarda çözelti içerisinde bulunan tanecikler adsorban yüzeylerinde birikir. Görüldüğü gibi adsorpsiyon çok tabakalıdır. Gerçekleşen bu birikim tabaka şeklini alabilir ve adsorbatlar adsorban yüzeyinde hareket edebilir. Örnek olarak fiziksel adsorpsiyona aktif karbon verilebilir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbanın geri kazanımı kolay, aktivasyon enerjisi düşüktür (2-5 MJ/mol) (Solmaz, 2020).

2.3.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon gibi değil aksine adsorban ve adsorbat arasındaki kuvvetli bağlar sayesinde oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanmış olan tabakanın mono moleküler tabaka şeklini alması ve bu adsorpsiyonun hızı artan sıcaklıkla artmaktadır (Yalçın, 2016).

Bu tip adsorpsiyon kuvvetli Valans bağları ile oluşur ve belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirdiği için aktive edilmiş adsorpsiyon da denir (Çalış, 1984).

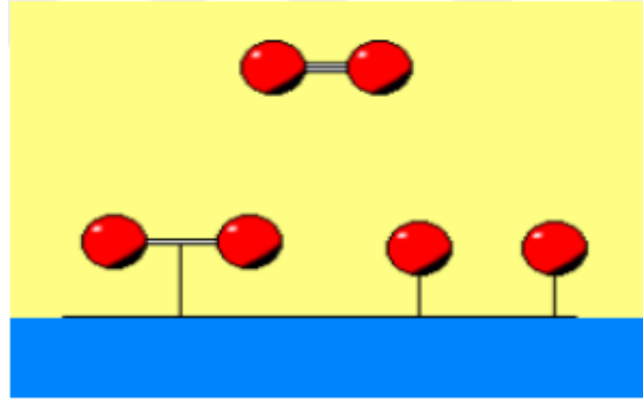
Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanmış moleküller ile adsorbanın yüzeyindeki molekülleri veya atomları arasındaki gerçek reaksiyonlardan ileri gelmektedir. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi kimyasal bağ ile oluşumundaki enerji ile karşılaştırılmış ve mol başına yaklaşık 10-100 kcal bulunmuştur (Çalış, 1984).

Kemisorpsiyon genellikle yüksek sıcaklıkta oluşur. Sıcaklık artışı ile Van der Waals adsorpsiyonundan kemisorpsiyona geçiş olabilir. Aktivasyon enerjisi gereksinimi az olan adsorbat-adsorban çiftleri her sıcaklıkta kimyasal adsorpsiyon oluşturabilirler (Çalış, 1984).

Kimyasal adsorpsiyon yavaş yürüyen bir etkileşimdir ve geri dönüşüm mümkün değildir. Kimyasal olarak adsorplanmış bir madde yüksek sıcaklıkta ve vakum altında ısıtıldığı zaman, adsorbanla birlikte bir bileşik halinde geri alınabilir. Bu arada ısı, adsorplanmış maddenin özelliklerini de değiştirebilir. Kemisorpsiyonda adsorplanan tabaka bir molekül kalınlığındadır. Birçok adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte olur. Bir çalışmada kaolin ve attapulgitin midedeki toksinleri adsorplaması incelenmiştir. Bu adsorbanların, toksinlerin bazik gruplarını katyon değişimi ile kimyasal molekülün geri kalan kısmını ise fiziksel olarak adsorpladıkları bulunmuştur (Çalış, 1984).

Kemisorpsiyon, fizisorpsiyonun aksine, bir molekülün kimyasal bir bağ oluşturarak bir yüzeye yapıştığı bir adsorpsiyon türüdür. Bu işlem aşağıdakilerle karakterize edilir:

- Yüksek sıcaklıklar,
- Etkileşim türü güçlü olan, adsorbatlar ile yüzey arasındaki kovalent bağ oluşumu,
- Yüksek entalpi değeri: $\Delta H \sim 400$ kJ/mol,
- Adsorpsiyon sadece bir tek tabaka olarak gerçekleşir,
- Yüksek aktivasyon enerjisi gerekir (Kılıç, 2014).



Şekil 2.10. Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi

Ayrıca bu adsorpsiyon daha kuvvetli güçlerin etkisinin sonucu oluşmaktadır. Çoğunlukla adsorbat malzemenin yüzeyinde molekül kalınlığında tabaka oluşturdukları için yüzey üzerinde olan moleküller hareket etmez. Adsorban olan malzeme yüzeyinin tümü mono moleküler tabakayla kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur (Şekil 2.10) ve genellikle tersinmez olurlar. Adsorpsiyon işlemi esnasında ortaya çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı düzeyinde ve aktivasyon enerjisi büyüktür (10-50 MJ/mol). Bu sebeple yüksek sıcaklıklara sahip olan kimyasal adsorpsiyon işlemi daha hızlı gerçekleşmektedir (Solmaz, 2020).

2.3.5.1.3. Değişim (Elektrostatik) Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu bir diğer adı ile iyonik adsorpsiyon olarak da bilinen adsorpsiyon, iyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile aktif karbon yüzeyinde yüklü bölgelere tutunmaktadır. Bu adsorpsiyon, zıt elektrik yüklü adsorban ile adsorbat moleküllerinin birbirini çekmesi ile meydana gelir (Yalçın, 2016).

İyon değişimi, maddelerin iyonları tarafından oluşan adsorpsiyon tipidir. Değişim adsorpsiyonunun isminden de anlaşılacağı üzere maddenin iyonlarının yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim kuvveti sonucunda yüzeyinde konsantre olmasıdır (Küçükosmanoğlu, 2006). Bu işlem anında adsorplayan malzeme ile adsorplanan malzemenin iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önem arz eder. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyonlar arasında net bir ayırım yapılmaz, üçü birden aynı zamanda ya da art arda görülebilmektedir (Solmaz, 2020). Elektrostatik yerçekimi kuvvetlerinin etkisi ile yüzeye adsorbe edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan

adsorban ile adsorplanan madde yüzeyinin birbirini çekmesi söz konusudur. Aynı anda iki potansiyel iyonik adsorbe edilmiş madde için konsantrasyon, iyon yükü bu tip adsorpsiyonda belirleyici faktördür. Daha fazla elektrik yüküne ve küçük iyonlara sahip iyonlar daha iyi adsorbe edilir (Eşiyok, 2011).

2.3.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etkenler

Adsorpsiyon işleyişini etkileyen etkenler kısaca şunlardır:

- Malzeme yüzeyinin alanı,
- Çözünürlük,
- Adsorbatın fizikokimyasal anlamda doğası ve ilk başlangıç konsantrasyonu,
- Çözelti pH'ı,
- Sıcaklık aralıkları,
- Müdahale eden madde ya da birkaç madde,
- Adsorbanın bulunduğu doğası ve miktarı,
- Çözünen maddenin çözünürlüğü,
- Adsorbanın kapasitesi,
- Adsorbanın hızı,
- Adsorban ve adsorbat arasındaki ilgi (Eşiyok, 2011; Çalış, 1984).

Adsorbanın Özellikleri

Adsorpsiyon uygulaması adsorban malzemesinin yüzeyinde gerçekleşir. Bundan dolayı yüzey alanlarının artmasıyla, maksimum adsorpsiyon miktarı da artar. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının, adsorpsiyon uygulamasında kullanılabilir miktarını anlatmaktadır. Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon miktarının, yalnızca yüzey alanıyla ilgili olmadığını, yüzey kimyası ile adsorbanın fiziksel yapısına göre değiştiğini de gösterir (Yalçın, 2016).

Yüksek adsorpsiyon mukavemetine sahip katı maddeler, sünger gibi gözenekli bir yapıya sahiptir. Katıların içindeki ve üzerindeki boşluklara, kanallara ve çatlaklara gözenekler denir. Gözeneklerin genişliği 2 nm'den az olan mikro gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olan mezo gözenek, 50 nm'den büyük olan ise makro gözenek denmektedir. Malzemedeki 1 gram katıdaki toplam gözenek hacmine spesifik gözenek hacmi ve bu

gözeneklerin duvarlarına spesifik yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe, duvar sayısı artar, spesifik yüzey alanı da artar. Gözeneklerin boyut dağılımı, adsorbanın gözenek boyutu dağılımı olarak adlandırılır. Bir katının adsorpsiyon mukavemeti, spesifik yüzey alanına, spesifik gözenek hacmine ve gözenek boyutu dağılımına ve bu katının doğasına bağlıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde çok sayıda adsorban kullanılmasına rağmen, endüstriyel proseslerde nadiren kullanılırlar (Eşiyok, 2011).

Endüstride kullanılmak için bir adsorban;

- Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalı,
- Fiziksel olarak güçlü olmalı,
- Kimyasal reaksiyonlara dahil edilmemeli,
- Yarışmaktan ayrılacak maddelere karşı yüksek bir seçiciliğe sahip olmalı,
- Ucuz olmalı,
- Kütle birimi başına geniş bir yüzey alanına sahip olmalı,
- Rejenerasyon ile tekrar kullanılabilirdir.

Adsorbat Maddenin Özellikleri

Adsorpsiyon işlemini etkileyen çok önemli faktörlerden bir tanesi de adsorplanan malzemenin yapısıyla alakalıdır. Çoğunlukla hidrofobik ve suda az çözünebilen adsorbatlarda, çözünürlükle adsorpsiyon arasında ters orantılı bir ilişki vardır. Adsorpsiyon işleminde molekül büyüklüğü fazla olan adsorbat, adsorpsiyon esnasında adsorbanın gözenegini tıkayarak adsorpsiyon kapasitesini azaltır (Yalçın, 2016).

Adsorpsiyon işlemi sırasında çözünen maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesi sağlamak için bir kontrol faktörüdür. Genellikle çözünen maddenin adsorpsiyon oranıyla sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttığında, çözücü ve çözünen madde arasındaki bağ güçlenir ve adsorpsiyon azalır. Başka bir deyişle, suda çözünür hidrofilik madde, sulu çözeltiden daha az suda çözünür bir hidrofobik maddeden daha az adsorbe edilir. Adsorbe edilen molekülün boyutu da adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasındadır. Adsorbe edilen maddenin molekülü adsorbanların gözenek yapısına kıyasla daha büyükse, gözenekler tıkanır ayrıca bu gözeneklerdeki aktif merkezlerin yeterince aktif olmaması nedeniyle adsorpsiyon

kapasitesi azalır. Bir polar madde, adsorbanlar tarafından polar olmayan bir çözülden daha güçlü biçimde adsorbe edilmektedir (Eşiyok, 2011).

Adsorpsiyon Ortamının Özellikleri

Adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken önemli ölçüde adsorpsiyon ortamını etkileyen parametreler vardır; sıcaklık, pH, çözelti derişimi parametreleridir. Ortam özelliğini değiştiren parametrelerden pH değeri, ortamda bulunan H_3O^+ ve OH^- iyonlarının miktarlarına bağlı değişmektedir. H_3O^+ , OH^- iyonlarının aktif karbon tarafınca adsorplanarak çözültideki başka iyonların adsorpsiyonunu engellemektedir. Düşük pH'larda aktif karbon yüzeylerinin pozitif yüklenmesi arttığında, malzemenin yüzeyine doğru ilerleyen negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu uygun duruma gelmektedir. Bu işlemin tam tersi olarak yüksek pH'larda pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenmektedir. Bu artışın nedeni, çözültide bulunan adsorplanacak iyonların olması ve adsorbanın yüzeyindeki moleküllerinin, pH'nın değişmesi sonucu, çözülti ortamında yeniden oluşan iyonların etkileşim halinde bulunmasıdır. Etkileşim halinde bulunulması sonucu karmaşık yapılar oluştuğundan adsorpsiyonu etkilemektedir. Çözültinin pH'ıyla ilgili olarak adsorpsiyon uygulamasında istenilen değişim her uygulamada ortaya çıkmayabilir. Adsorpsiyon uygulamasında, reaksiyonun ekzotermik ya da endotermik olması adsorpsiyon prosesini etkiler. Ekzotermik reaksiyonlarda sıcaklığın artması adsorpsiyon prosesinde adsorplanan madde miktarı azalmasına yol açmaktadır. Endotermik reaksiyonlarda ise oluşan durumun tersi olarak, sıcaklık artışı, adsorplanan madde miktarını arttırır (Yalçın, 2016).

Çözülti ortamında var olan farklı bileşenlerin adsorpsiyon işleminde hangi iyonun daha çabuk şekilde adsorplanacağı, molekülün adsorplanma hızı ile ilişkilidir. Çok bileşenli ortamda bulunan madde, saf olarak bulunduğu ortama göre çok daha az adsorplanmaktadır. Bunun nedeni, ortamdaki bütün iyonlar adsorbanın yüzeylerine doğru hareket etmesidir. Böylelikle adsorplanması istenilen madde çok daha az sayılarda aktif yüzeye tutunacaktır (Yalçın, 2016).

pH Parametresi

Asidik, bazik, nötr sıvı fazda her iki faz arasında birbiriyle etkileşen faktörlerden bir tanesidir. pH değerinden itibaren iyon yüklerini ve çözülmüş madde iyonlaşma

oranını etkiler, bu adsorban yüzey üzerindeki elektriksel yerçekimi kuvvetinin değiştirilmesine neden olur (Eşiyok, 2011). pH'daki değişim adsorptif olan molekül iyonlaşma derecesi ile birlikte yüzey özelliklerini de etkileyebilir (Bakır,2023). Ek olarak, asidik ile bazik bileşiklerin iyonlaştırılması da adsorpsiyonu etkiler. Burada pH iyonlaşmanın hızını etkilemese de adsorpsiyonu etkiler. Tüm iyonların maksimum seviyede adsorbe edildiği pH aralığı ya da değeri bulunmaktadır. Genellikle, bilinen organik kirletici olan sulardan, adsorpsiyon yöntemi ile düşük pH'da artırılır (Eşiyok, 2011).

Sıcaklık Parametresi

Bu parametre, adsorbanın adsorpsiyon işleminin kapasitesini değiştirebilir (Bakır,2023). Adsorpsiyon proseslerinde sıcaklık parametresi, adsorpsiyon işleminde endotermik ya da ekzotermik oluşuna bağlıdır. Ekzotermik adsorpsiyonda, sıcaklık arttığında adsorpsiyon kapasitesi azalır. Adsorpsiyon işlemi denge içerisinde ilerlediğinden, minimum derecede olan değişiklikler sıcaklık parametresini büyük derecede etkiler (Eşiyok, 2011).

Rakip İyonların Varlığı

Adsorpsiyon çözeltisinde birden fazla çözünmüş madde varsa, madde, içerdiği çözeltiliye kıyasla aynı, daha az veya daha fazla oranda adsorbe edilebilir (Eşiyok, 2011).

Temas Süresi Parametresi

Proses esnasında olabilecek bir bağlanma hızı belirlenmesinde ve zararlı kirleticilerin uzaklaştırılmasında yardımcı olur (Bakır,2023). Temas süresi parametresi için adsorbanın kendisi ile çözeltinin temas süresi önemlidir. Temasın başlangıcında adsorpsiyonun oranı yüksektir ayrıca zaman geçtikçe adsorpsiyon oranı yavaşlar. Adsorpsiyon işlemlerinde, optimum adsorpsiyon süresi vardır, bu nedenle endüstriyel atık suların saflaştırılması için çok önemlidir (Eşiyok, 2011).

2.3.5.3. Adsorpsiyon Kapasitesi

Katı ve sıvı sistemlerde adsorpsiyonun, çözünecek maddenin çözeltiliden uzaklaştırılması ve katının yüzeyinde birikmeleri ile sonuçlanır. Çözeltide kalmış olan

çözünen katı fazda adsorbe olarak dinamik şekilde dengeye ulaşmış olur. Miktarı adsorbatın hem sıcaklığının hem de konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir adsorban tarafından alınabilen adsorbat ve işlem, sabit sıcaklıkta, genel denklem uyarınca bir adsorpsiyon izotermi ile tarif edilebilir (Kılıç, 2014).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (1)$$

Burada;

q_t ; (mg/g) t zamanında adsorbanın kütle birimi başına adsorbat miktarı,

C_0, C_t ; (mg/L) sırasıyla adsorbatın başlangıç ve zaman konsantrasyonu,

V ; (L) çözelti hacmi,

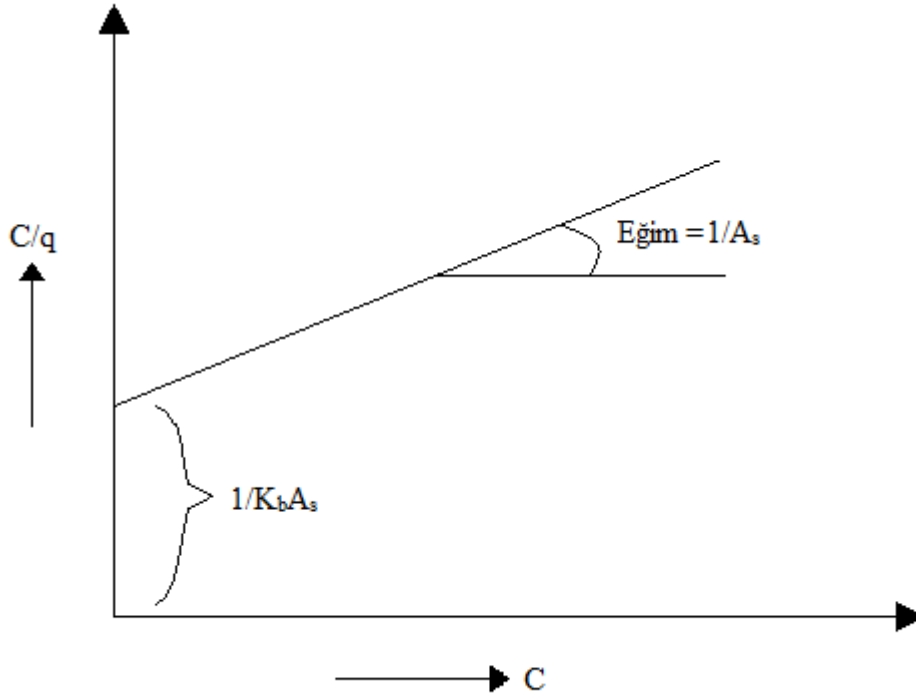
m ; (g) adsorbanın kütlesidir.

2.3.5.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi çözelti içinde sabit kalan sıcaklık aralığında adsorban ile adsorplanan madde miktarıyla denge basıncı ya da konsantrasyonları arasındaki ilişkiye denir (Uçan, 2002). Deneysel yollardan bulunan adsorpsiyon izotermi ile diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için fazlaca denklemler türetilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması için adsorbanlar ile adsorbatların özellikleri göz önünde tutularak adsorpsiyon prosesi için eşitliklerden biri ya da birden fazla kullanılmaktadır (Seven Bilgiç, 1997). Adsorpsiyon izoterm grafikleri sabit sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon çalışmalarının denge derişimine karşı adsorplanmış madde miktarlarının grafiğe geçirilmesi oluşur (Şemdinöglü, 2011). Genel olarak kullanılan adsorpsiyon denklemleri şu şekilde özetlenebilir (Seven Bilgiç, 1997).

2.3.5.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon prosesi için basit düzeyde izoterm denklemi türetilmiştir (Seven Bilgiç, 1997). Kantitatif olarak tanımlanan tek tabakalı adsorbat oluşumu dış yüzeyindeki eşit adsorpsiyon kısımlarını, tek katmanlı yüzey kaplamaları ve karşılıklı etkileşimleri içermez (Huang, 2014). Tek tabakalı adsorpsiyonda geçerli olan eşitliğe ise Langmuir denklemi denilmektedir. Her basınç aralığında olmak üzere gaz ve katı adsorpsiyonunda kullanılır (Seven Bilgiç, 1997). Bu izoterm, çoğu sistemde denge adsorpsiyon işlemlerindeki davranışları yorumlamak için ayrıca katı yüzeyde toplam yüzey alanlarını belirlemek için kullanılmaktadır (Şekil 2.11) (Özdemir, 2005).



Şekil 2.11. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarını eşitleyerek Langmuir denkleminde kolayca hesap yapılabilir. Langmuir, için birkaç madde sıralanırsa;

- Adsorpsiyon prosesi tek moleküllü olur,
- Adsorpsiyon dengesi dinamik denge içerisinde,
- Adsorpsiyonun uygulama anında ki hızı, maddenin konsantrasyonları ile adsorban malzemenin örtülmemiş yüzeyiyle orantılıdır.

Yukarıda belirtilen birkaç kabul sağlanarak adsorpsiyon prosesi için kendi ismiyle Eşitlik 2.1’de ki gibi bir denklem sunmuştur.

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_b A_s} + \frac{C}{A_s} \quad (2.1)$$

Denklemden K_b ve A_s sırayla adsorpsiyon bağlama sabiti (1/mmol) ve doygunluk kapasitesidir (mmol/g adsorban). C/q ve C değerleri arasında grafik çizildiğinde Şekil 2.6’da gösterilen doğru ortaya çıkar. Çizilen doğrunun eksenini kestiği nokta $1/K_b A_s$, doğrunun eğiminde ise $1/A_s$ değerleri ortaya çıkartarak K_b ile A_s değerleri hesaplanmaktadır (Uçan, 2002; Eynur, 2016).

Adsorpsiyon prosesinin hızı çıplak yüzey kesri ile yüzeye çarpan moleküllerin bulunmuş olduğu gazın basıncıyla doğru orantılıdır. Çıplak yüzeye çarpan moleküller (E_a) aktivasyon enerjisi veya çok daha fazla şekilde yüzeye tutunabilenlerin miktarı adsorpsiyon hızını verir. Desorpsiyon hızı örtülü yüzey kesriyle doğru orantılı olmaktadır. Desorpsiyon hızını, birinci derece kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında ise yüzeyde titreşim sağlayan adsorbat adsorban bağlarında bulunan aktivasyon enerjisi ya da fazlasına sahip olup bu bağlardan kopabilenlerin sayısı belirler (Uçan, 2002).

Langmuir’in teorik olarak yaklaşımları bazı kabullere dayanmıştır, bunlar aşağıda belirtilmiştir;

- Var olan katı yüzeylerinde belirli miktarlarda adsorpsiyon merkezi içermektedir. Sıcaklık aralığında ve basınçta dengede bulunan adsorpsiyon bölgesinde θ gibi bir kesri adsorplanmış moleküller tarafından işgal edilmiştir, $1-\theta$ gibi bir kesri de işgal edilmemiştir. Bu nedenle yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesrin bulunduğu kısım ise $1-\theta$ olarak gösterilir.
- Her bir farklı adsorpsiyon merkezine bir tane molekül tutunabilmektedir.
- Adsorpsiyonun ısısı tüm adsorpsiyon merkezleri için aynı ve yüzeyin örtülü kesri olan θ ’ya bağlı değildir.
- Farklı merkezlerdeki üzerlerine bağlanmış moleküller arasında etkileşme yoktur. Herhangi bir molekülün işgal edilmemiş merkezine bağlanabilmesi ya da işgal ettiği noktayı terk etme şansı komşu olan adsorpsiyon merkezinin dolu olup olmadığına bağlı değildir (Uçan, 2002).

2.3.5.4.2. Freundlich İzotermi

Bu izoterm heterojen yüzey enerji sisteminin kullanımı içindir (Şemdinoglu, 2011). Deneysel sonuçlar sonucunda Freundlich kendi ismiyle bilinen aşağıdaki denklemi önermiştir.

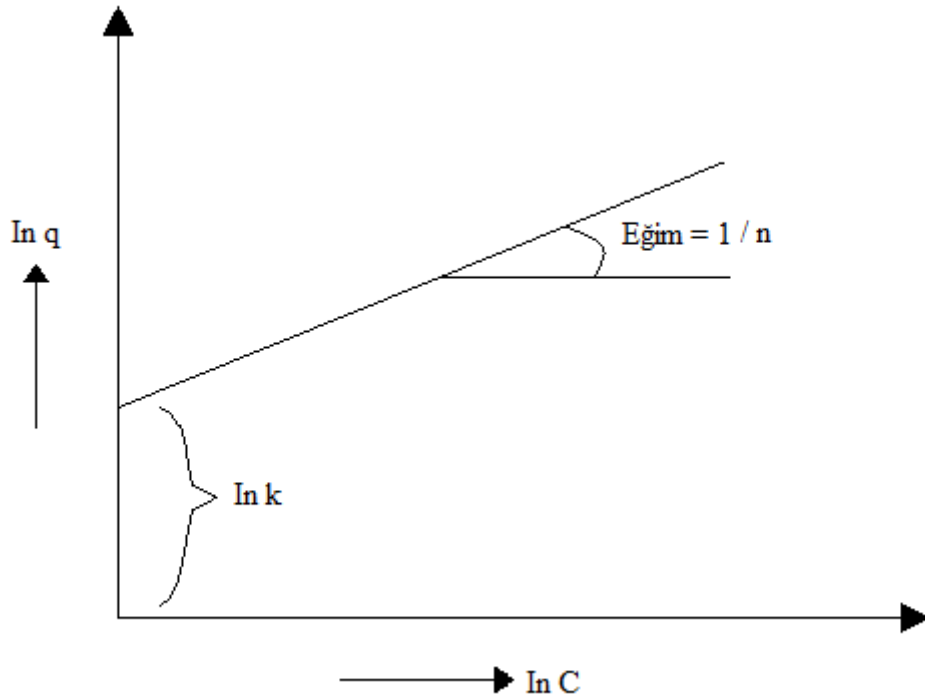
$$q = kC^{\frac{1}{n}} \quad (2.2)$$

Denklemden (Eşitlik 2.2) q , 1 g olan katının adsorbe ettiği madde miktarıdır. Denklemden bulunan C ise, adsorban ile dengede olan çözeltinin konsantrasyonudur. Son olarak k ve n ise ampirik parametreleri göstermektedir (Uçan, 2002; Eynur, 2016).

Yukarıda olan denklem lineer hale getirildiğinde aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\ln q = \ln k + \frac{1}{n} \ln C \quad (2.3)$$

Yukarıdaki denklemde (Eşitlik 2.3) $\ln q$ ve $\ln C$ arasında bir grafik çizilirse Şekil 2.7’de görülen grafikteki gibi bir doğru ortaya çıkar. Grafikteki doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\ln k$ (dolaylı olarak k) doğrunun eğiminden ise n sabiti bulunmaktadır (Şekil 2.12) (Uçan, 2002; Eynur, 2016).



Şekil 2.12. Freundlich adsorpsiyon izotermini

2.3.5.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermini

Bu izoterm çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılır. BET izotermine göre aşağıda birkaç madde belirtilmiştir;

- Kullanılacak katı yüzeyinde tek moleküllü tabakayla kaplanmadan önce yüzeyinde çok moleküllü tabakalar oluşmaktadır,
- İlk maddede belirtilen tabaka için denge gerçekleşmektedir,
- İlk anda oluşan tabaka dışında bağ enerjisinden sorumlu kuvvetler gazın sıvılaşmasındaki kuvvetler ile aynıdır.

BET izotermini eşitliğine (Eşitlik 2.4) göre;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C P_0} P \quad (2.4)$$

V: Belli aralıklarda olan P basıncında ve T sıcaklığında adsorbe edilen gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmidir,

P₀: Belli aralıklarda bulunan T sıcaklığında sıvının doymuş buhar basıncıdır,

V_m : Yüzeydeki tek tabaka kapasitesidir.

$$C = \exp(H_1 - H_L)/RT \quad (2.5)$$

C değeri denklemdaki gibidir (Eşitlik 2.5) ve belirli sıcaklıkta sabittir.

H_1 : İlk tabakanın entalpisi,

H_L : İkinci ve sonraki tabakanın entalpisidir.

$$H_1 - H_L = \Delta H_{ads} \quad (2.6)$$

İlk, ikinci ve son tabaka arasında oluşan denklemde (Eşitlik 2.6) yukarıdaki gibi yazılabilir. Yukarıdaki denklem sayesinde V_m , adsorbanın yüzey alanı ve özgül yüzey alanı hesaplanabilmektedir (Karakuş, 2011).

2.3.5.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyonun hızı ve mekanizmasının belirlenmesi için birçok kinetik model bulunur. Kinetik modeller, adsorpsiyon hız sabitlerini belirlemektedir. Çokça kullanılan yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli, birinci derece kinetik modeli, ikinci derece kinetik modeli, partikül içi difüzyon modelleri bulunmaktadır (Yalçın, 2016).

Ayrıca bu modeller, standart çalışma koşullarının bulunmasında sorpsiyon ile hız kontrol basamak mekanizmalarını araştırmak için kullanılmaktadır (Kılıç, 2014).

2.3.5.5.1. Birinci Derece Kinetik

Adsorban işleminde çözünen maddenin adsorpsiyon hızının adsorpsiyon kapasitesine bağlı olduğunu ayrıca pseudo-birinci derece denklem ile uyumlu olduğu Lagergren tarafından göstermiştir (Edebalı, 2010). Birinci derece denklemin lineer olmayan hali aşağıdaki Eşitlik 2.7’de verilmiştir;

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

Denklemden q_e ile q_t denge anında ve herhangi bir t esnasında adsorplanan madde miktarını gösterir, birimi $mg\ g^{-1}$ 'dir. k_{ad} birimi $L\ dk^{-1}$ olmakla birlikte pseudo-birinci derece adsorpsiyon prosesinin hız sabitini göstermektedir. Aşağıda verilen denklemde $t = 0$ anında $q_t = 0$ başlangıç koşulu uygulandıktan sonra birleştirilmiş hız kanunu lineer denklem haline gelir:

Yalancı birinci dereceden Lagergren Denklemi;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.8)$$

$\ln(q_e - q_t)$ birimine karşı t birimi ile grafik çizildiğinde birinci derece adsorpsiyon kinetiği elde edilir ve bu doğrusal çizgiden adsorpsiyon hız sabiti, k_{ad} tahmin edilir ve Eşitlik 2.8 ile ifade edilmektedir (Wu ve ark., 2010).

2.3.5.5.2. İkinci Derece Kinetik

Birinci derece kinetik modelinin yalnızca k_{ad} 'yi verdiği ve q_e 'yi de bu modeli kullanarak tahmin edilemediği için, q_e 'yi aşağıdaki denklemdeki (Eşitlik 2.9) hız oranıyla tahmin etmek için ikinci dereceden kinetiğin uygulanabilirliği test edilmiştir (Edebali, 2010; Wu ve ark., 2010).

$$\frac{dq_1}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

Yukarıdaki denklemde k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) ikinci derece hız sabitidir ve sınır koşulları $t=0$ 'dan t' 'ye ve $q_t=0$ 'dan q_t' 'ye alınarak denklemin integral alınır, bu denklem ise aşağıda verilmiştir (Eşitlik 2.10):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_t} + k_2 t \quad (2.10)$$

Yalancı ikinci dereceden denklem;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11 de gösterilen denklemdeki birimlerin tanımı aşağıdaki gibidir;

q_e = Denge de adsorbe edilecek boya miktarı, birimi ise; mg/g 'dir,

q_t = Proses anında adsorbe edilen boya miktarı, birimi ise; mg/g'dır,

k_1 = Birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir, birimi min^{-1} 'dir,

k = Birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir, birimi g/mg.min'dir,

k_2 = Yalancı ikinci derece adsorpsiyonun hız sabitidir, birimi g/mg.min'dir.

Denklemlerdeki y değerleri grafiğe eklenirse, t, k_1 , k ve k_2 değerleri bulunur (Kılıç, 2014). t/q_t ifadesine karşı t grafiği lineer çizgiyle sonuçlanmaktadır ve bu sonuçtan q_e ve k_2 hesaplanabilmektedir (Edebali, 2010).

2.3.5.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için dikkate alınması gereken bazı termodinamik parametreler bulunmaktadır. Bunlar; Standart Entalpi Değişimi (ΔH°), Standart Entropi Değişimi (ΔS°) ve Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG°)'dir. Adsorpsiyon prosesinde genelde reaksiyonlar ekzotermik davranış gösterirler. Adsorpsiyonun proseslerindeki sistemde, ısı değişimleri, entalpi olarak isimlendirilmektedir. Adsorpsiyon hızı ise aktivasyon enerjisiyle ilişkilendirilir ve Arrhenius denklemiyle ifade edilmektedir (Yalçın, 2016).

Entalpi değişimi (ΔH°), sabit basınç altında gerçekleşen tepkimenin adsorplamış olduğu ısı olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde girenler ve ürünlerin standart koşullardaki entalpilerine bağlı olmasına standart entalpi değişimi denir. Standart entalpi değişiminin (ΔH°) pozitif değerde olması prosesin ısı alıyor olduğu anlamına gelmektedir, endotermik bir proses olarak adlandırılır. Aynı şekilde standart entalpi değişimi (ΔH°) negatif olursa adsorpsiyon prosesi ısı veriyor anlamına gelmektedir ve ekzotermik bir proses olduğu anlaşılmaktadır (Karakuş, 2011).

Adsorpsiyonun standart molar Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), aşağıda belirtilmiş ve (Eşitlik 2.12) ile ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıklar ile standart koşullar altında, adsorpsiyon uygulamasında standart entropi değişimi ΔS° ise (Eşitlik 2.13) denklemi ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.13)$$

Yukarıdaki denklemde (Eşitlik 2.13) K_c , (M_{ads}/C_c) oranı bulunan adsorpsiyon denge sabitidir.

$\Delta G^\circ < 0$ olan değerlerinde adsorpsiyon prosesin uygulanabilir olduğu ve adsorpsiyon prosesinin doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiği düşünülmektedir.

ΔG° ve ΔS° değerlerinin Van't Hoft eşitliği ile bulunduğu, aşağıdaki denklemde (Eşitlik 2.14) gösterilmektedir;

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H_{ads}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S_{ads}^\circ}{R} \quad (2.14)$$

Farklı sıcaklıklarda uygulanan adsorpsiyon işleminde; denge sabiti değeri $\ln K_c$ ve $1/T$ birimleri arasında çizilen grafikten meydana gelen doğrunun eğiminden ΔH_{ads}° ile kesim noktasından ΔS_{ads}° hesaplanmaktadır (Karakuş, 2011).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Karabulut (2017), yaptığı çalışmada, günümüzde tüketimi gittikçe çoğalan menengiç kahvesinin atığını, malahit yeşil okzalit boyası (MYO) ile metilen mavisi (MM) boyalarının sulu çözeltilerinden kesikli adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılmasındaki üzerinde araştırma yapmıştır. Bu çalışmada adsorpsiyona etkileri olan pH değeri, adsorplanan madde miktarları, temas süreleri, karıştırma hızları, boya konsantrasyonları ve sıcaklıkları gibi parametreler üzerinde çalışılmıştır. SEM ile FT-IR analizleri ile karakterizasyonu belirlenmiştir. Çalışmada atık olarak menengiç kahve atığı kullanılıp MYO ile MM giderimi için uygun olan şartlar ile her boya için maksimum yüksek boya giderimi yüzdesi belirlenmiştir (Karabulut, 2017).

Malahit yeşili okzalit giderimi $99,59 \pm 0,05$ değeri, pH değeri 8'de, 25 mL, 200 mg/L boya çözeltisi ile 150 mg adsorban kullanıldı. Tüm çalışma 25°C 'de 45 dakikada, 400 rpm karıştırma hızında gerçekleşmiştir. Metilen mavisi giderimi için ise $96,54 \pm 0,21$ değeri, pH değeri 6'da, 25 mL, 200 mg/L boya çözeltisi ile 200 mg adsorban kullanıldı. Çalışmada elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon izotermi, kinetiği son olarak termodinamiği çalışılmıştır. Langmuir, Freundlich ile Temkin adsorpsiyon izotermi üzerinde çalışılmış ve izotermi çizilmiştir, çizilen denge verileri 25°C sıcaklıkta çalışılmış olup izotermi Langmuir izotermine uygun olduğu ortaya çıkmıştır. Yapılan menengiç kahve atığı çalışmasında ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Kinetik modelin, ikinci dereceden kinetik modele uyması, yapılan çalışmada boyar maddeler ve adsorban arasında kimyasal aktivasyonun olduğunun bir işaretidir. Termodinamik çalışmalar sonucuna göre malahit yeşil oksalat ile metilen mavisinin adsorpsiyonunda ΔG_0 , ΔH_0 ile ΔS_0 değerlerinin negatif olması, adsorpsiyon çalışmasının ekzotermik ve düzensiz yapıda gerçekleştiğinin anlamıdır. MYO boyar maddesinin adsorpsiyonunun termodinamik çalışması sonucunda entalpi değişim değeri $-58,83$ kJ/mol, entropi değişim değeri $-0,1669$ kJ/mol K, aktivasyon enerjisinin değeri $17,08$ kJ/mol, serbest enerji değişim değeri 25°C için $-8,771$ kJ/mol olarak değerleri bulunmuştur. MM boyar maddesi için adsorpsiyonun termodinamik çalışması sonucunda entalpi değişim değeri $-98,87$ kJ/mol, entropi değişim değeri $-0,2909$ kJ/mol K, aktivasyon enerjisinin değeri $13,93$ kJ/mol, serbest enerji değişim değeri 25°C için $-3,938$ kJ/mol olarak değerleri bulunmuştur (Karabulut, 2017).

Çalışmalar sonucunda menengiç kahve atığının boyar maddelerin kirlilikleri sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorban olarak çalışmalarda kullanılmasının iyi bir etken olacağı ayrıca ucuz, bol bulunabilen bir malzeme olduğundan tercih edilmiştir (Karabulut, 2017).

Keskin (2019), yaptığı çalışmada Karabük merkez ve çevresinden menengiç meyvesi, demir-çelik fabrikasından üç farklı yönlerde, mesafeleri birbirinden farklı ve artarak ilerleyecek konumda 8 farklı alandan toplanmıştır. Menengiç (*Pistacia terebinthus* L.) örnekleri alınmış, kurutulmuş sonrasında öğütülerek çalışmalara başlanılmıştır. Atomik adsorpsiyon analizi metodu ile ağır metal değerleri (mg/kg) ölçülmüştür. Çalışmada kullanılan örnekler Karabük ilinden alınmış olup çevresi nedeni ile hava kirliliğinin neden olduğu iller arasındadır (Keskin, 2019).

Yapılan araştırmada kullanılan örneklerden ortamdaki kirliliğe yakın olan bir numaralı örnekte Mn, Fe, Cu ve Al elementlerin konsantrasyonların yüksek miktarda çıktığı görülmüştür. Fe elementinin kritik değeri Türk Gıda Kodeksi kurumuna göre 15 mg/kg değerindedir. Yapılan çalışmada bir numaralı bölgede Fe 185,28 mg/kg değeri bulunarak kritik değerini fazlaca üzerinde kalmıştır. İki numaralı bölgede elde edilen değer 48,99 mg/kg'dır. Buna göre birinci bölgede ciddi şekilde demir birikmesi olduğunun bir kanıtıdır. Kirliliğin diğerlerinden daha uzak mesafede bulunan sekiz numaralı bölgedeki ağır metal konsantrasyonları diğer bölgelere kıyasla düşük bulunmuştur. Çalışmada demir metalinin konsantrasyonunun en yüksek değerde 185,28 mg/kg değerinde fabrikaya en yakın ilk bölgede bulunmuştur. Fabrikadan uzaklaştıkça konsantrasyon değerlerinde düşüş gözlenmiştir. İkinci, dördüncü, altıncı bölgelerin fabrikaya uzaklıkları yaklaşık olarak benzer olmasına karşın altıncı bölgede rakımın artışından dolayı Fe konsantrasyonu diğer iki bölgeye kıyasla yarı yarıya azalma göstermiştir. Ayrıca Zn derişimi aynı şekilde altıncı bölgede ikinci ile dördüncü bölgeye kıyasla azalma göstermiştir. Rüzgâr hareketinden dolayı yüksek rakımlı alanlarda rüzgâr olduğu için kirlilik etkisini azaltmıştır. Cd, Cr, Ni, Pb konsantrasyonları sekizinci bölgede aynı değerde kalmışlardır. (Keskin, 2019).

Çalışmaların sonucunda Karabük ilinin merkezinde ve ayrı bölgelerden alınan menengiç meyvesinin ağır metal içerdiği tespit edilmiştir. Bölgeler arası farklılığın kirlleticinin çalışma ile doğrudan ilişkisi vardır. Çalışmanın nihayetinde kirleticileri etkilerine

yakın mesafede yüksek çıkması halkın yerleşim yerlerinin ve tarım bölgelerinin minimum 10 km mesafede olması önerilmektedir (Keskin, 2019).

Işgın (2003), yaptığı çalışmada üç reaktif boyanın (C.I. Reactive Red 141, C.I. Reactive Blue 160 ve C.I. Reactive Yellow 84) denge sorpsiyon izotermi, sıcaklıkları ve pH'ları incelendi. Bu boyaların tekli, ikili, üçlü karışımları saf pamuk üzerine uygulanır, uygulanan yöntem aynı boya konsantrasyonu ile tuz (NaCl) kullanıldığında, boyaların ikili ile üçlü karışımlarının, tekli boyaya göre düşük sorpsiyonda kaldığı gözlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen izoterm Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür. Ağırlıklı olarak boya karışımlarıyla boyama amaçlanmış ve Lambert-Beer yasasından türetilerek elde edilen ikili ve üçlü karışımlar için ikili üçlü denklem sisteminin ortak çözülmesiyle izoterm verileri elde edilmiştir. Elde edilen izoterm denklemleri ile ilgili çeşitli istatistiksel değerler hesaplanarak yorumlanmıştır (Işgın, 2003).

Çalışmada adsorpsiyon kinetiğinin hız sabitleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon hız sabitinin azaldığı boya konsantrasyonlarının artmasıyla gözlemlendi. Adsorpsiyonun tersi olarak desorpsiyon hız sabitinin boya konsantrasyonlarından etkilenmediği görülmüştür (Işgın, 2003).

Adsorpsiyon işleminin serbest entalpisi, tekli ve karışım halindeki boyamalara ait entalpi değerleri eksi çıkmıştır. Bu sonuç, sabit sıcaklıkta adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Adsorpsiyon entropisi, eksi çıkmıştır. Bu sonuç, düzensiz olarak çözüldüğü bulunan boya moleküllerinin elyaf yüzeyinde daha düzenli hale geldiğinin bir göstergesidir (Işgın, 2003).

Yapılan çalışmada entalpinin eksi değerde çıkması adsorpsiyonun sürekli ısı veren diğer adı ile ekzotermik olduğunun göstergesidir. Adsorpsiyonun ısı katı olan yüzeydeki doymamış kuvvetlerin adsorplanmış tanecikler arasındaki etkileşmiş olmasının göstergesidir. Adsorpsiyon işleminde bağ kuvvetinin artması adsorplanan mol başına açığa çıkan ısı artmaktadır. Tekli boyamalara ait adsorpsiyon entalpi değerleri karışım halindeki boyamalara göre daha büyüktür. Bu çalışmadaki sonuç bize tekli boyalamaların elyaf yüzeyinde daha iyi bağlandığını ifade eder (Işgın, 2003).

4. METERYAL VE YÖNTEM

4.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Yapılan laboratuvar çalışmalarında menengiç çekirdeği tozu etüvde NaOH ile 50°C’de 24 saat bekledikten sonra C₆H₈O₇H₂O ile 50°C’de bir gün bekledikten sonra 90 dakika 120°C’de modifiye edilir. Son aşama olarak saf su ile yıkanır ve kurutulmuştur. İşlemler sonucu elde edilen malzemenin ilk hali ile kompozit olan boncuklar oluşturularak adsorban olarak kullanılmıştır.

Çalışmalarda menengiç çekirdeği tozu, kitosan, indigo karmin (İK), sülfür black (SB), sodyum hidroksit, sitrik asit, asetik asit, metanol, etanol, glutaraldehit kimyasal malzemeler kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck markasına sahiptir. Çalışmalarda kullanılan su iki kez distilenmiş saf su kullanılmıştır.

4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

- ❖ Elek; Mikrolab markasına sahip olan elek, 6 tepside oluşan elektronik eleğin 3 mikro gözenek şeklinde elenmiş olup birinci tepside kalan tanecikler analiz için kullanılmıştır (Şekil 4.1).
- ❖ Blender; Isolab markasına sahip olan karıştırıcı blender, menengiç meyvesi elekten geçirilmeden önce iri tanelerin boyut olarak daha da küçülmesi için kullanılmıştır (Şekil 4.2).
- ❖ Öğütücü; Retsch markasına, RM 200 modeline sahip olan öğütücü, elekten geçirildikten sonra arta kalan büyük taneler için kullanılmıştır (Şekil 4.3).
- ❖ Hassas terazi; And markasına sahip olan terazi çalışmanın çoğu alanında tartımlar için kullanılmıştır (Şekil 4.4).
- ❖ Isıtıcı manyetik karıştırıcı; Mtopo markasına sahip karıştırıcı kitosan kapsüllerinin hazırlanışında kullanılmıştır (Şekil 4.5).
- ❖ pH metre; Crison markasına sahip pH ölçer boyar maddelerin pH’ını belirli değerlere getirmek için kullanılmıştır (Şekil 4.6).
- ❖ Çoklu manyetik karıştırıcı; Daihan scientific markasına sahip karıştırıcı çalışmanın birçok alanında kullanılmıştır (Şekil 4.7).

- ❖ Çalkalayıcı; GFL markasına sahip karıştırıcı, sıcaklık, zaman gibi parametreleri ayarlamak için kullanılmıştır (Şekil 4.8).
- ❖ UV/VIS spektrometre; Shimadzu markasına sahip Spektrometre, madde miktarları analizi için kullanılmıştır (Şekil 4.9).
- ❖ SEM; Zeiss evo ls10 markasına sahip elektron mikroskobu, yüzey görüntüsü elde etmek için kullanılmıştır (Şekil 4.10).
- ❖ FTIR; Thermo scientific markasına sahip; Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, malzemeleri tanımlamak için kullanılmıştır (Şekil 4.11).



Şekil 4.1. Elek



Şekil 4.2. Blender



Şekil 4.3. Öğütücü



Şekil 4.4. Hassas terazi



Şekil 4.5. Isıtıcı manyetik karıştırıcı



Şekil 4.6. pH metre



Şekil 4.7. Çoklu manyetik karıştırıcı



Şekil 4.8. Çalkalayıcı



Şekil 4.9. UV/VIS Spektrometre



Şekil 4.10. SEM



Şekil 4.11. FTIR

4.3. Menengiç Kabuğu Tozunun Kitosan ile Kompozit Boncuklarının Hazırlanması

Satın alınan menengiç tozlarının daha kabuksu tozlarını alabilmek için elekte boyutlarına ayırıldı. Kabuksu tozlar blender da un haline getirildi. Elde edilen menengiç tozlarından 250 g tartılıp üzerlerine 5 L 0,1M NaOH ilave edilerek yüzeydeki kirliliklerin giderilmesi sağlandı.



Şekil 4.12. Menengiç tozunun NaOH ile karıştırılmış hali

1 saat karıştıktan sonra 2 kez durulama yapıp malzemenin Şekil 4.12’de gösterildiği gibi çökmesi beklenir, ardından 1 gün boyunca etüvde kurutulur.

$$\text{Geri kazanım} = \frac{141}{250} \times 100$$

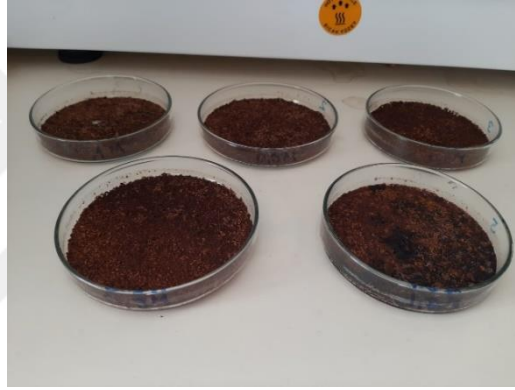
$$\text{Geri kazanım} = 56.3\text{g}$$

Sonrasında 0,1M- 0,3M- 0,6M- 0,9M- 1,2M derişiminde hazırlanan sitrik asit çözeltilerinden dökülür Şekil 4.13’te gösterildiği gibi ilave edilir, yarım saat bekledikten sonra etüvde 50°C’de 1 gün boyunca bekletilir.



Şekil 4.13. Çeşitli derişimlerde hazırlanmış sitrik asit çözeltisi

Sitrik asit ile modifiye olması için 120°C’de 90 dk bekletilir (Şekil 4.14). Modifiye sonrası gram başına 200 ml su ile yıkanır. Son olarak etüvde kurutulur.



Şekil 4.14. Çözelti ile modifiye edildikten sonra menengiç örnekleri

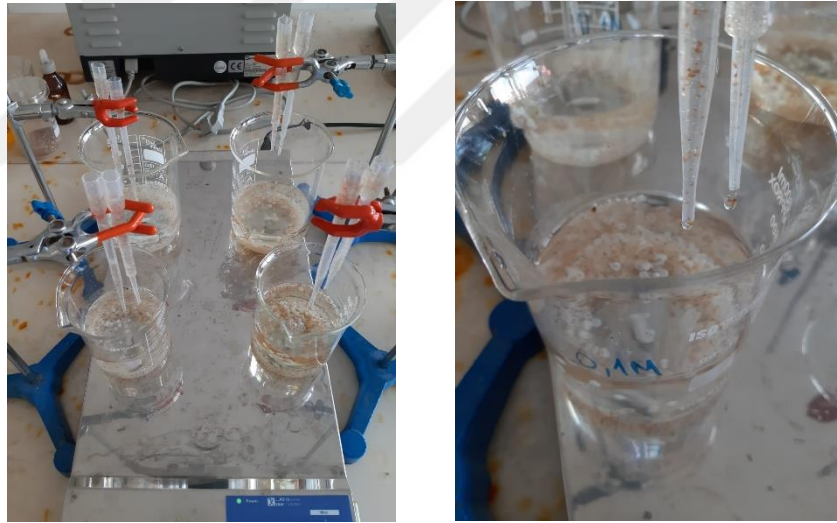
Menengiç tozlarının kitosan ile kapsül haline getirilmesi için literatürdeki yöntemle göre çözeltiler hazırlanır. 3 g kitosan ile %2’lik 150 ml asetik asit karıştırılır. Bu karışım 20 saat boyunca karıştırılır.

Kitosan malzemesi ve hazırlanan asetik asit çözeltisi 20 saat karıştırılır. Daha sonra üzerine 1,5 g menengiç tozunu eklenir. Elde edilen bulamaç ise 3 saat karıştırılır (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. Kitosan ve menenjiç tozu bulamacı

3 saat karışan malzemeyi NaOH + saf su + metanol çözeltisinin içerisinde damla damla damlatılır.



Şekil 4.16. Kapsül oluşturma mekanizması

Boncuk halini alan kapsüller aynı çözelti içinde 24 saat bekletilir (Şekil 4.16). Ardından kapsülleri pH değerini nötrlemek için saf su ile yıkanır. Son olarak çapraz bağlama işlemi yapılır.

Boncukların Çapraz Bağlanması;

0,1M ve 0,6M sitrik asitle muamele edilmiş ve kitosan ile kaplanmış menengiç boncuklar, her biri için çapraz bağlama işlemi için 90 ml metanol ve 0,9 ml glutaraldehit ile karıştırılır ve erlene alınır. Ardından erlendeki çözelti içindeki kapsüller 70°C 'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılır. Kaynak araştırılması ve gerekli denemeler sonucu daha iyi adsorplaması nedeniyle 01M ve 0,6M derişimin de hazırlanan menengiç malzemeleri bocuk halini alır (Şekil 4.17).



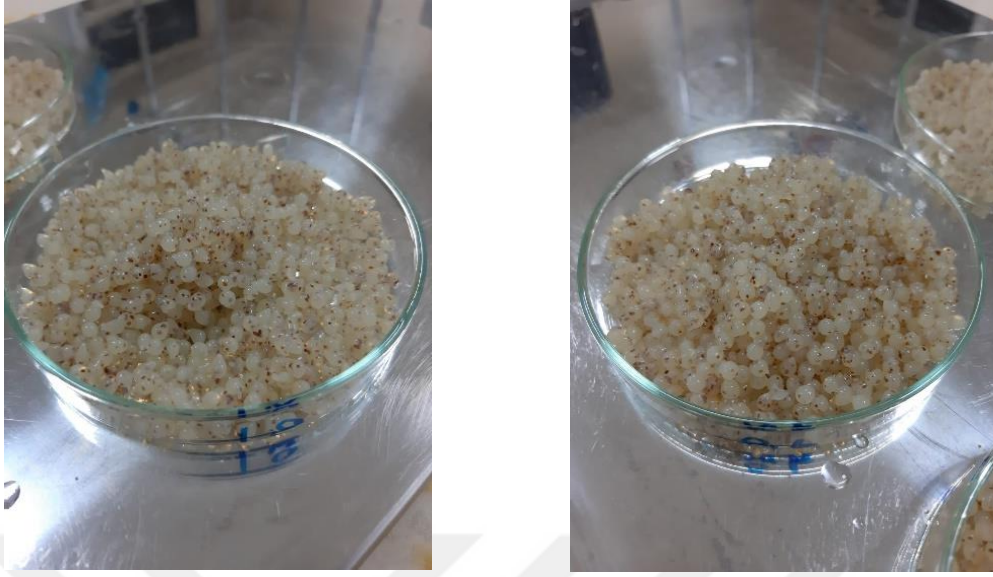
a)



b)

Şekil 4.17 a) Hazırlanan kapsülün çapraz bağlanması 0,1M b) Hazırlanan kapsülün çapraz bağlanması 0,6M

Daha sonra saf su ve 110 ml etanol ile yıkanır. Sonrasında kurumaya bırakılır (Şekil 4.18).



a)

b)

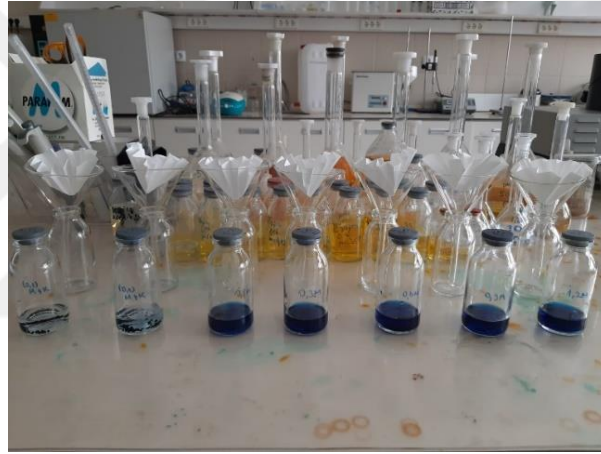
Şekil 4.18 a) Çapraz bağlamadan sonra elde edilen kapsüller 0,1M **b)** Çapraz bağlamadan sonra elde edilen kapsüller 0,6M

Çapraz bağlanma işlemi tamamlandıktan sonra UV/VIS Spektrometrede indigo karmin için dalga boyu tespit edildi ve standart çözeltiler (5, 10, 20, 40, 60 ppm) hazırlanarak (Şekil 4.19) kalibrasyon grafiği çizildi. Sülfür black için de aynı şekilde dalga boyu tespit edildi ve standart çözeltiler (20, 40, 60, 80, 100 ppm) hazırlanarak kalibrasyon grafiği çizildi.



Şekil 4.19. İndigo karminin standart çözeltileri

Toz indigo karmin boyasından 100 ppm hazırlandı. Çözelti pH değeri sabit olarak 2 alındı. 100 ppm, pH 2 olan indigo karmin boyar madde çözeltisinden 20 ml alarak önceden hazırlanan 0,1M sitrik asit çözelti ile muamele olmuş 0,1g menengiçlerin üzerine döküldü. Aynı şekilde 0,3M derişimde sitrik asit ile muamele olmuş menengiç, 0,6M derişimde sitrik asit ile muamele olmuş menengiç, 0,9M derişimde sitrik asit ile muamele olmuş menengiç, 1,2M derişimde sitrik asit ile muamele olmuş menengiç, K+(0,1M) kitosan kaplı kapsül ve 0,1M derişimde sitrik asit ile muamele olmuş menengiç, K+(0,6M) kitosan kaplı kapsül ve 0,6M derişimde sitrik asit ile muamele olmuş menengiç tartıldı. Dolayısıyla toplam 7 adet şişeye 0,1 gram menengiç üzerlerine 20 ml kullanılacak boyar madde ilave edildi. 3 saat boyunca karıştırıldı. Karıştırıldıktan sonra 7 şişedeki boyar madde süzüldü (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. Derişim çalışması sonrası

Ölçümü yapılan boyar maddelerin en iyi sonuç veren derişim (K+(0,1M) kapsül malzemesi oldu. Yani 0,1M sitrik asit ile muamele olmuş ve kitosan ile kaplanmış kapsül ile madde miktarı, zaman, konsantrasyon, sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelendi.

4.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

4.4.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Ölçüm yapılan UV/VIS Spektrometre cihazında indigo karmin boyar maddenin dalga boyu 609,0 nm, sülfür black boyar maddenin dalga boyu 349,5 nm'dir.

0,1 g- 0,08 g- 0,06 g- 0,04 g- 0,02 g- 0,01 g değerleri için ölçüm sonuçları grafiğe işlendi (Şekil 4.21). Ölçüm yapılan UV/VIS Spektrometre cihazında indigo karmin boyar maddenin dalga boyu 609,0 nm, sülfür black boyar maddenin dalga boyu 349,5 nm'dir.



Şekil 4.21. Madde miktarı çalışması

4.4.2. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Sabit ağırlıkta tartılan adsorbanlar üzerine ilave edilerek belli zaman aralıklarında 5 dk- 10 dk- 15 dk- 30 dk- 45 dk- 90 dk- 120 dk- 180 dk- 240 dk 30 devir/dk karıştırıldı ve boyar madde içerikleri ölçüldü. Zamana karşı çizilen adsorpsiyon grafiklere geçirilmiştir (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. Zaman çalışması

4.4.3. Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Stok çözeltilerden saf su ile seyreltmeler yapılarak belirli konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı (Şekil 4.23). Konsantrasyon çalışması için 100 ppm'de daha önce çalışılmıştı. Oda sıcaklığında (25, 50, 75, 125, 150, 175, 200) ppm'de çalışıldı. Dengedeki

boyar madde konsantrasyonları belirlemek için UV-VIS ile ölçüm alındı. İzoterm verileri çıkarılarak grafikler çizildi.



Şekil 4.23. Konsantrasyon çalışması

4.4.4. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Menengiç boncukları ile boyar madde giderimi termodinamik özellikleri tespit edebilmek için farklı sıcaklıklarda (35 °C, 45 °C, 55 °C ve 65 °C) yapılan çalışmalardan elde edilen verileri kullanıldı (Şekil 4.24). Çalışmalar esnasında 25 °C’de daha önce çalışıldı. Elde edilen veriler kullanılarak ΔH° , ΔS° ile ΔG° değerleri hesaplandı. ΔG° değerleri negatif ise reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonla birlikte entropinin arttığını gösterir, negatif olması adsorban maddenin iyonlara olan yönelimini yansıtır. ΔH° değerlerinin pozitif değerde olması endotermik reaksiyon olduğunu gösterir, negatif değerde olması ise ekzotermik reaksiyon olduğunu gösterir.



Şekil 4.24. Termodinamik çalışması

4.5. Adsorbanların Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri

Menengiç kapsülü indigo karmin ve menengiç kapsülü sülfür black için adsorban malzemelerin fiziksel ile kimyasal yapı formlarını anlaşılır kılmak için elementel analiz, FTIR analizi ve SEM analizi yapılmıştır.

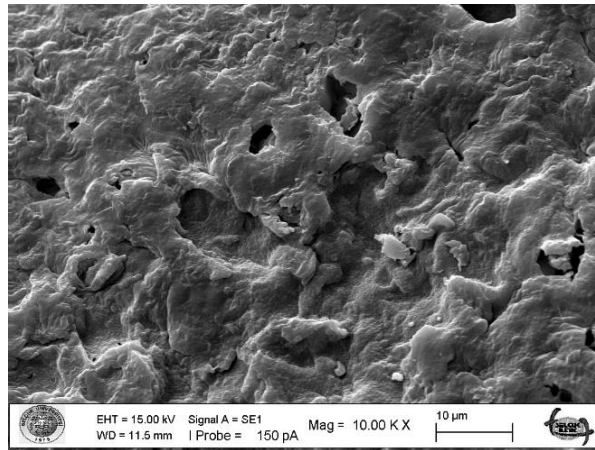
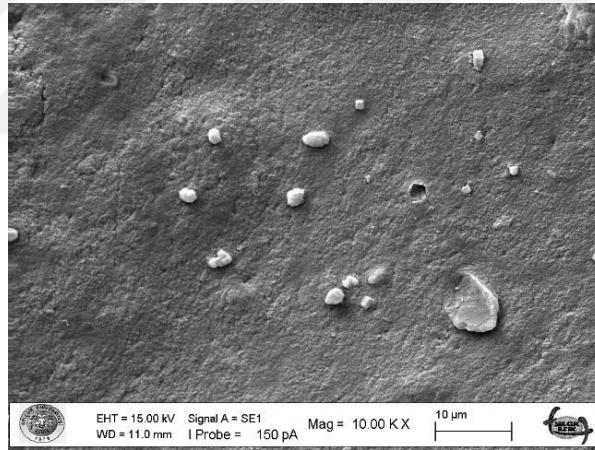
4.5.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Taramalı elektron mikroskobu malzemenin yapısını mikro ile nano boyutlarda görüntüleyen cihazdır. Taramalı elektron mikroskobu cihazında SE dedektörünün sağladığı topografik 3 boyutlu görüntü, BSE dedektörünün sağladığı atomik kontrasta bağlı 2 boyutlu görüntü vermektedir. EDX dedektörüyle analizi yapılan yapıların içeriğindeki nicel ve nitel olarak bulunmaktadır ve haritalandırmayla fotoğraf üzerinde elementlerin dağılımı görülmektedir (Iyte, 1992)

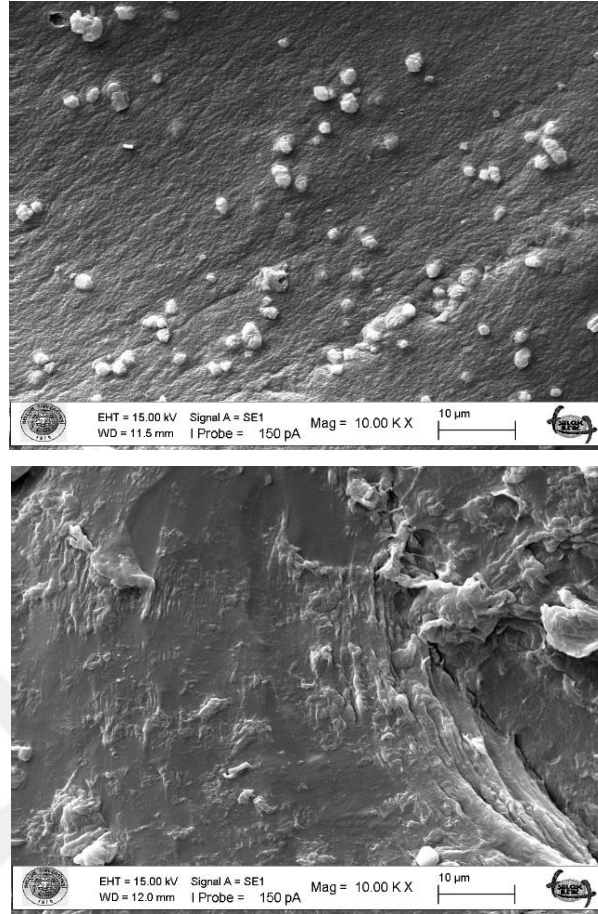
Görüntüler Zeiss evo ls10 marka scanning elektron (SEM) mikroskobunda 15 kV da SE dedektör ile çekilmiştir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25. SEM çalışması



Şekil 4.26. Menenjiç kapsülünün İndigo karmin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri



Şekil 4.27. Menengiç kapsülünün Sülfür black adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

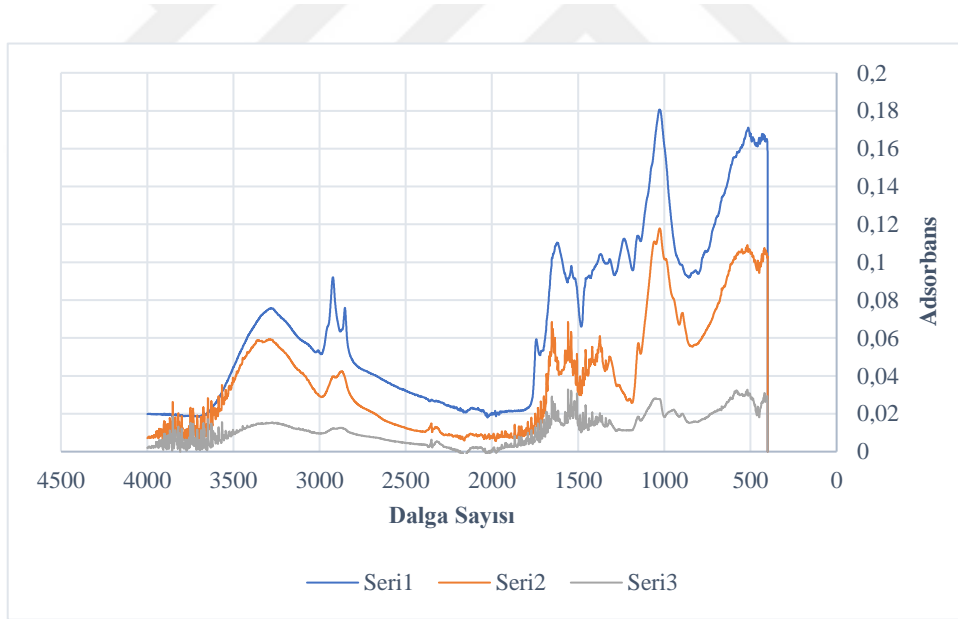
Menengiç malzemesinin ve kompozitinin ve indigo karmin ve sülfür black adsorpsiyonundan sonraki formunun yüzey karakterizasyonunu belirlemek üzere SEM görüntüleri alınmıştır. Kitosanla birlikte hazırlanmış olan yüzey morfolojileri Şekil 4.26-4.27’de gösterilmiştir. Kitosan kaplı menengiç nano taneciklerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gözlenmektedir. Elde edilen taneciklerin çoğunun girinti çıkıntılı yapıda olduğu görülmüştür. Menengiç kompozitinin SEM ile yapılan mikroyapı analizleri ile yüzeydeki mikro gözenekli yapı açıkça gözlemlenmiş olup her iki çalışmada başarılı şekilde gerçekleşmiştir.

4.5.2. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)

Adsorbanın yüzeylerinde var olan fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve metal adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında kullanılır (Sriyastaya et al., 2017). FT-IR analiz edilecek malzemenin karakterizasyonu için sıkça kullanılan yöntemlerdendir. Yöntemin avantajlarından birkaçı; analiz esnasında elde edilen detaylı

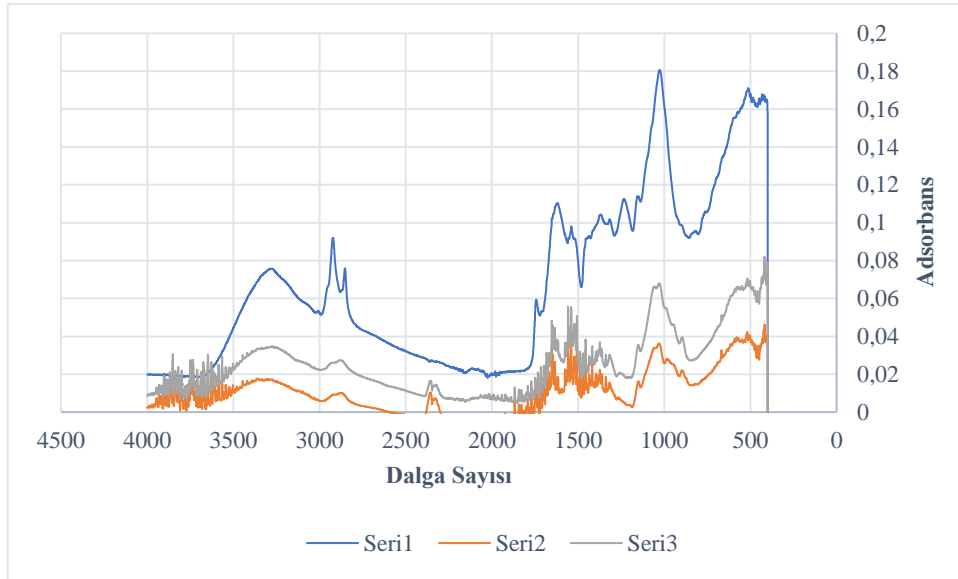
bilgiler, analiz süresinin kısa olması, analizi gerçekleştirmek için sarf malzeme maliyetinin olmaması gibi avantajları vardır (Kitam, 2013).

Fourier dönüşümlü kızılötesi titreşim spektroskopisidir. Kimyasal analitik yöntem olan FTIR matematiksel Fourier dönüşümü metoduyla ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçmektedir. Elektromanyetik ışık dizisini 3 ana bölgeden oluşmaktadır, bunlar; kızıl ötesi bölgesi $14000 \text{ cm}^{-1} - 10 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır, yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000 \sim 14000 \text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) son olarak uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; $4 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$). Molekülün titreşim hareketleri vasıtasıyla IR ışınları soğurulur. Zamanın bir fonksiyonu olarak ışıma şiddeti, matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde gösterilir ve her boyu birer birer tarama gerek olmadan hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar meydana gelmektedir. Metot ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılır ve katı, sıvı, gaz ya da çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin farklı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yeri ve yapının aromatik veya alifatik olup olmadığı belirlenir (Kitam, 2013).



Şekil 4.28. Menengiç kapsülüne ait İndigo karmin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizi

Şekil 4.28’de seri1 menengicin kitosan ile muamele olmadan ki hali, seri2 menengicin kitosan ile bocuk yapılmış hali, seri3 menengiç boncuğun adsorpsiyondan sonraki hali. Şekil 4.29’da seri1 Menengicin kitosan ile muamele olmadan ki hali, seri2 menengicin kitosan ile bocuk yapılmış hali, seri3 menengiç boncuğun adsorpsiyondan sonraki hali



Şekil 4.29. Menengiç kapsülüne ait Sülfür black adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizi

Çalışmada indigo karmin ve sülfür black için yapılan FTIR okumalarından sonra yapılan grafik yorumları şu şekildedir; 1000-1100 cm^{-1} arasında kalan eğri olarak aşağı tarafa doğru ilerleyen zayıf pikler kitosan zincirinde bulunan C-O-C glikozidik bağlarına aittir (Bakır, 2023). (C=O) karboksile aittir ve 1600 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasında görülen piklerin adsorbanda bulunan yağ bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Karayünlü, 2021). 1618 ve 1621 cm^{-1} dalga sayıları arasında, azometin gerilim titreşiminin varlığı görülmektedir buna neden olan güçlü ve keskin -CH-N bağların olduğu görülmektedir. Serbest -OH ya da -OH=N grupların sebep olduğu pikler 2900 ve 2960 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenirken, C-O geriliminin yarattığı titreşimlerden kaynaklanan pikler ise 1050 ve 1100 cm^{-1} dalga sayıları arasında gözlemlenebilir. C1/4C oranında yaşanan gerilim titreşimlerine ait adsorpsiyon bandı 1400 ve 1450 cm^{-1} dalga sayıları arasında görülebilir. Keton yapısının varlığı 2350 cm^{-1} dalga sayısına yakın yerlerde C-O grubuna ait pikler mevcuttur (Ceyhan et al., 2020). -CH₃ ve -CH₂ gerilim titreşim bağına ait iki tepe noktasının 2900 cm^{-1} 'de gözüktüğü görülmektedir (Sessarego et al., 2019). Kimyasal olarak absorbe olan su sebebiyle ve yüzeydeki hidroksil grubu nedeniyle yaklaşık 3450 cm^{-1} dalga sayısına yakın absorpsiyon bandı görülmektedir (Ceyhan et al., 2020). Bölgedeki absorbans 4000-3200 cm^{-1} , O-H ve N-H bağ titreşimlerini temsil eder (Şekil 4.28-4.29) (Sessarego et al., 2019).

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

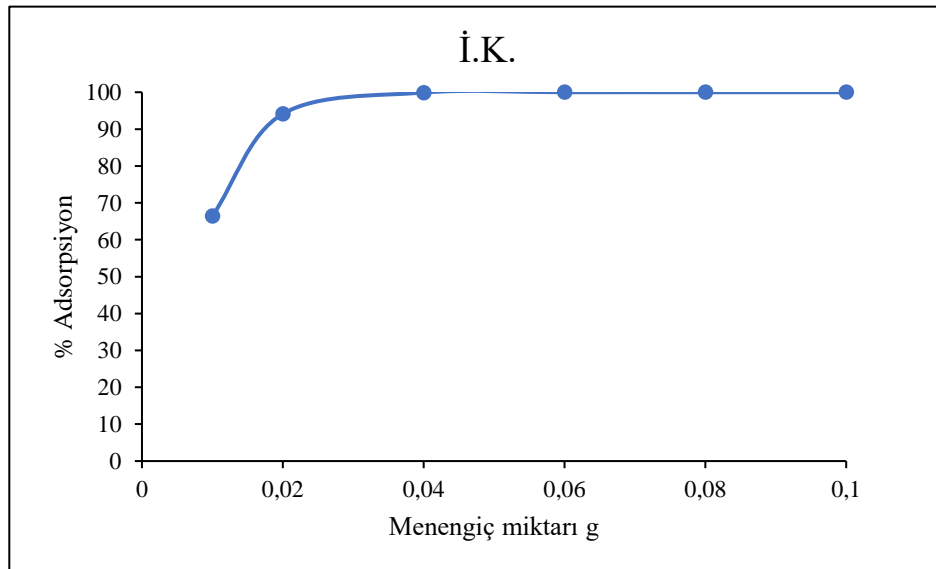
5.1. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Madde Miktarı Etkisi

0,1 g- 1.0 g arasında farklı adsorban miktarlarında adsorpsiyon çalışmaları ile boyar madde tutma miktarı incelenmiştir.

Kurutulmuş menengiç (0,1M) boncuğu için 6 şişe hazırlandı. 100 ppm'de çalışıldı. Her bir şişe için ayrı madde miktarları tartılıp, 20 ml indigo karmin ilave edildi. Toplam 3 saat karıştırıcıda karışıktan süzülerek süzüntülerin içerdikleri boyar madde konsantrasyonları UV/VIS spektrometre ile ölçüm yapıldı. Tüm işlemler sülfür black boyar maddesi için de yapıldı. Ölçüm yapılan UV/VIS Spektrometre cihazında indigo karmin boyar maddenin dalga boyu 609,0 nm, sülfür black boyar maddenin dalga boyu 349,5 nm'dir.

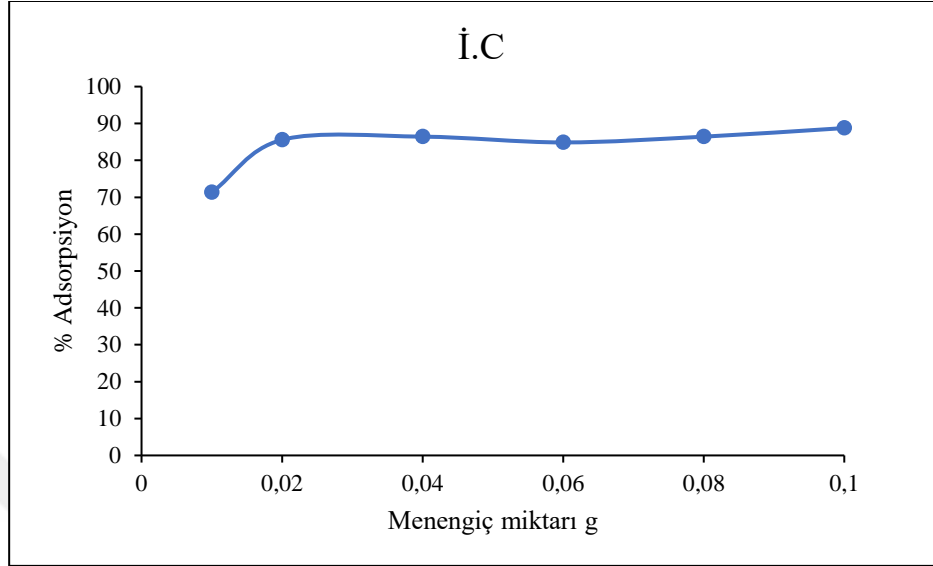
0,1 g- 0,08 g- 0,06 g- 0,04 g- 0,02 g- 0,01 g değerleri için % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir.

İndigo karmin boyası için 0,04g madde miktarı, sülfür black boyar maddesi için 0,04 g madde miktarı ile çalışıldı.



Şekil 5.1. İndigo karmin boyar maddesi madde miktarı % adsorpsiyonu

İndigo karmin boyar maddesi için yukarıdaki grafikte okunduğu gibi 0,04 g madde miktarında çalışılacağı Şekil 5.1’de görülmektedir. Optimum madde miktarının 0,04 g olduğu tespit edildi.



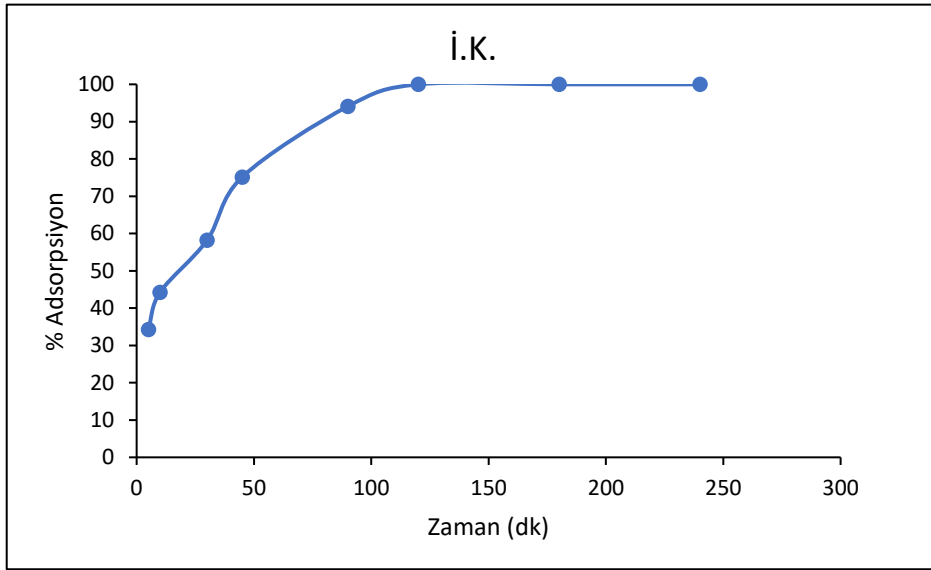
Şekil 5.2. Sülfür black boyar maddesi madde miktarı % adsorpsiyonu

Sülfür Black boyar maddesi için 0,04 g madde miktarında yüzde adsorpsiyonunun plato değerine ulaştığı ve bu miktardan sonra değişmediği Şekil 5.2’de görülmektedir.

Menengiç miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyon değeri grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı her iki boyar madde için 0,04 g olduğu ve 0,04 g değerinden sonra adsorban miktarının artış göstermesi % adsorpsiyonu etkilemediği görülmüştür.

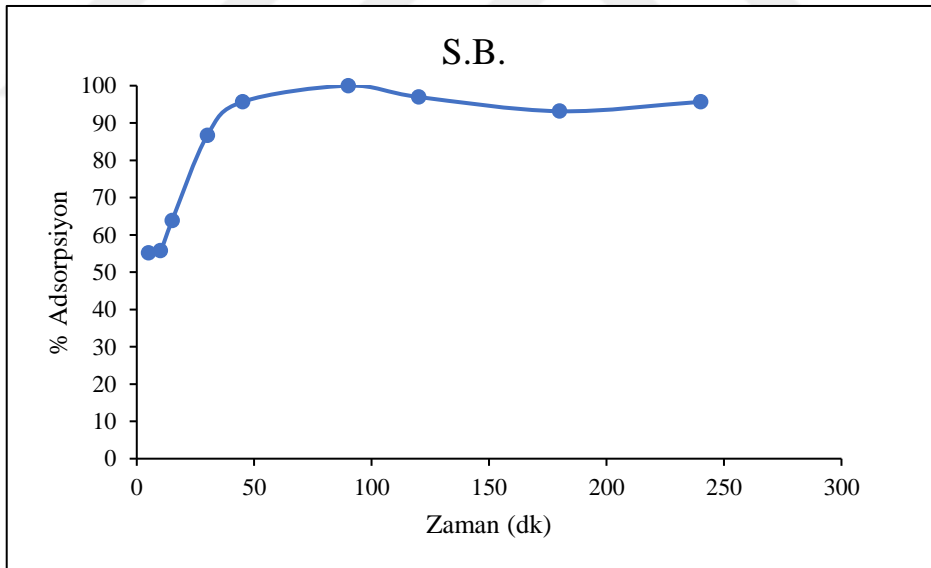
5.2. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Zaman Etkisi

Kurutulmuş menengiç tozu için 9 tane şişe hazırlandı. Her bir şişe için 0,04 g menengiç boncuğu tartıp, 20 ml indigo karmin üzerlerine döküldü. Belirli zaman aralıkları (5- 10- 15- 30- 45- 90- 120- 180- 240)dk için ayrı ayrı hazırlanan madde miktarları için UV/VIS Spektrometre cihazında ölçüm yapıldı. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesinin menengiç boncuklarının üzerine tutunmalarına temas sürelerinin etkisini görebilmek için 9 farklı temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 5.3-5.4’te gösterilmiştir.



Şekil 5.3. İndigo karmin boyar maddesi için zaman etkisi

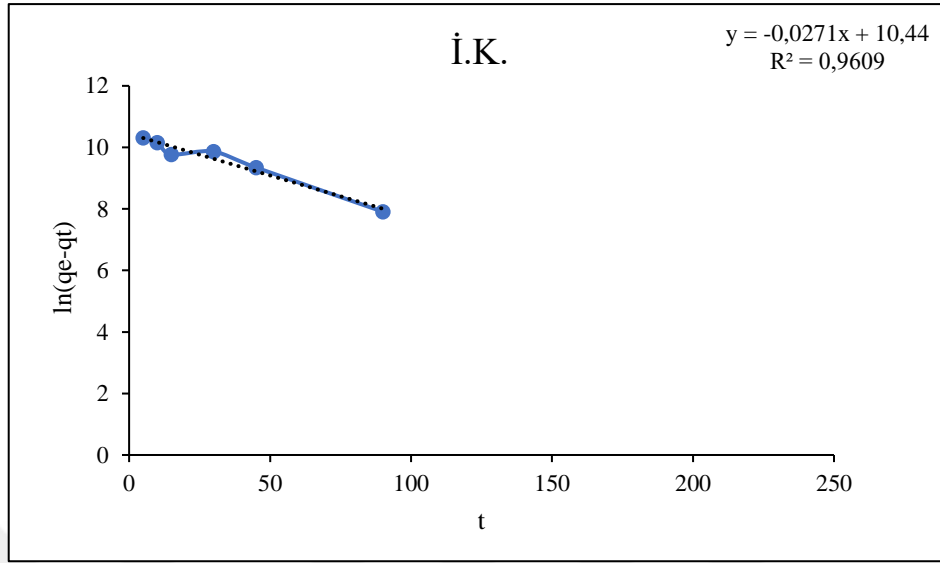
Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi indigo karmin boyar maddesi için 120 dakikada çalışılacağı Şekil 5.3'te görülmektedir.



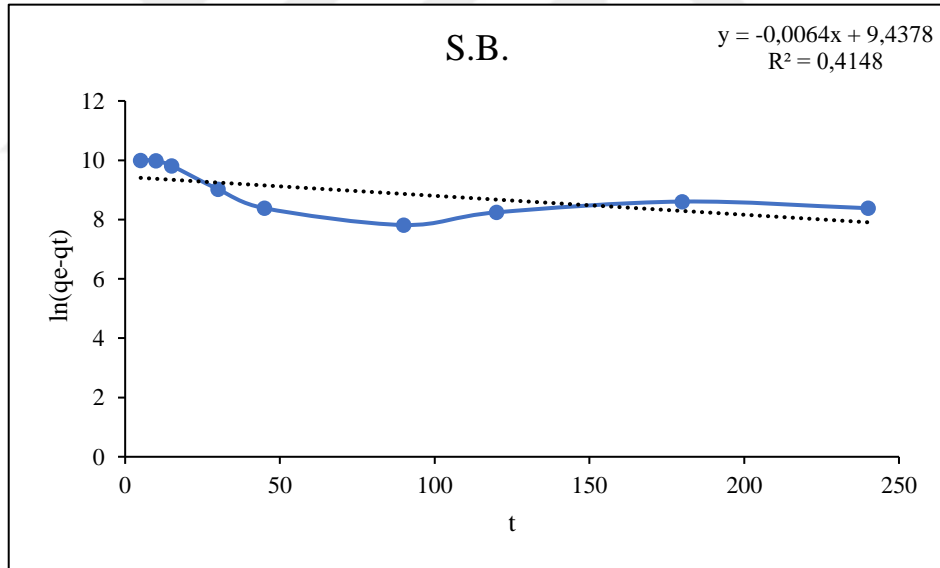
Şekil 5.4. Sülfür black boyar maddesi için zaman etkisi

Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi sülfür black boyar maddesi için 60 dakikada çalışılacağı Şekil 5.4'te görülmektedir.

5.2.1. Adsorpsiyon Kinetik Hesaplamaları



Şekil 5.5. İndigo karmin boyar maddesi birinci derece kinetik grafiği

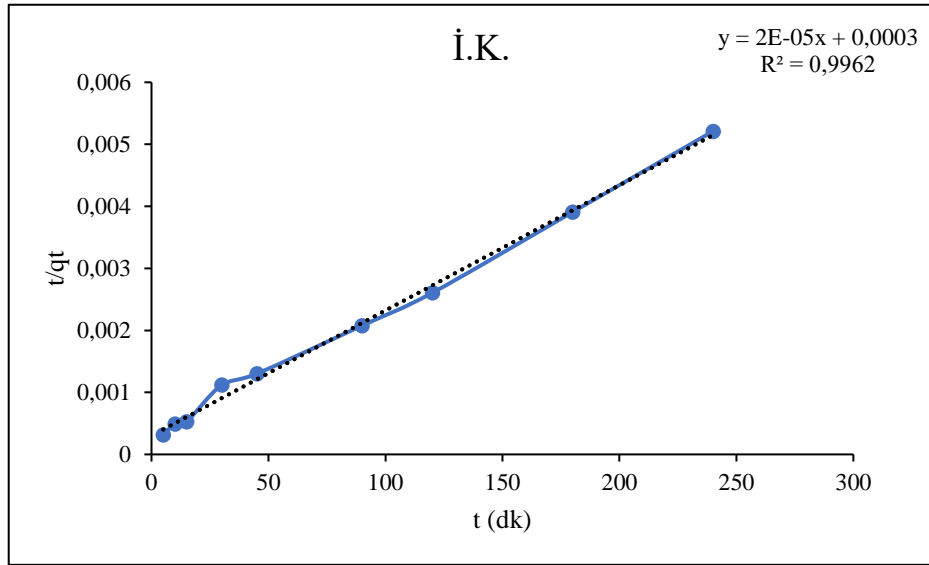


Şekil 5.6. Sülfür black boyar maddesi birinci derece kinetik grafiği

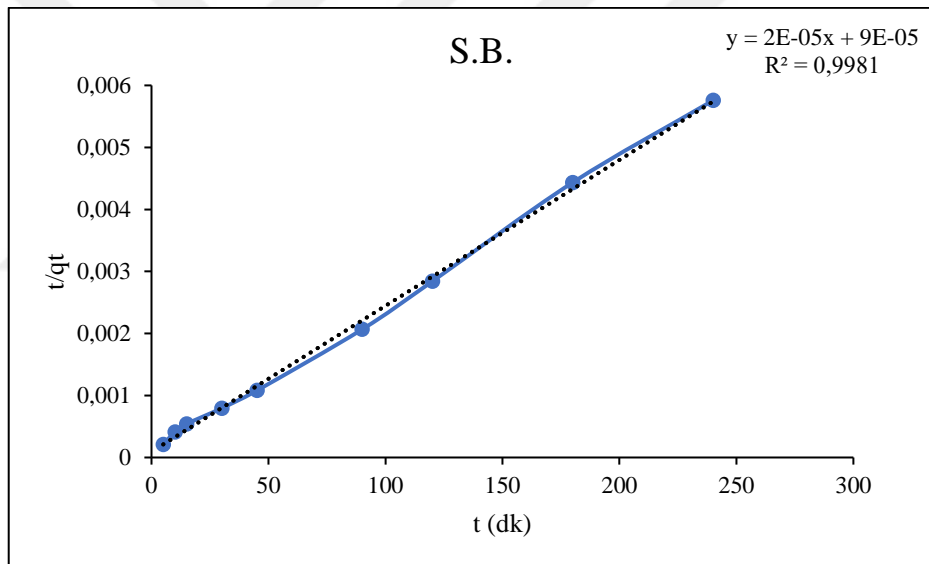
Çizelge 5.1. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi birinci derece kinetik sabitleri

	Eğim	Kesim	K_{ad} (dk^{-1})	q_e	R^2
İndigo Karmin	-0,027	10,440	0,062	2,75E+10	0,961
Sülfür Black	-0,006	9,438	0,014	2,7E+09	0,415

K_{ad} ; dk^{-1} , q_e ; mg/g



Şekil 5.7. İndigo karmin boyar maddesi ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 5.8. Sülfür black boyar maddesi ikinci derece kinetik grafiği

Çizelge 5.2. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi ikinci derece kinetik sabitleri

	$1/q_e$	q_e	$1/h$	$h = k_2 \cdot q_e^2$	K_2	R^2
İndigo Karmin	0,00002	50000	0,0003	3333,333	1,33E-06	0,996
Sülfür Black	0,00002	50000	0,0009	1111,111	4,44E-07	0,998

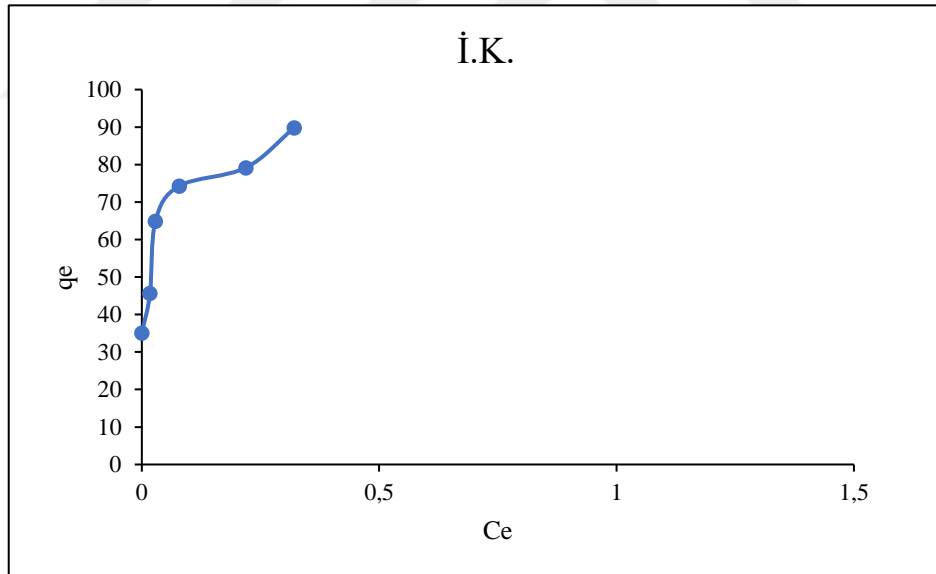
q_e ; mg/g, K_2 ; g/mg.dk

Şekil 5.5-5.6-5.7-5.8'de indigo karmin ve sülfür black boyar maddesi için farklı konsantrasyonlarda yapılan kinetik çalışmaları için elde edilen verilerle yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. İndigo karmin ve sülfür

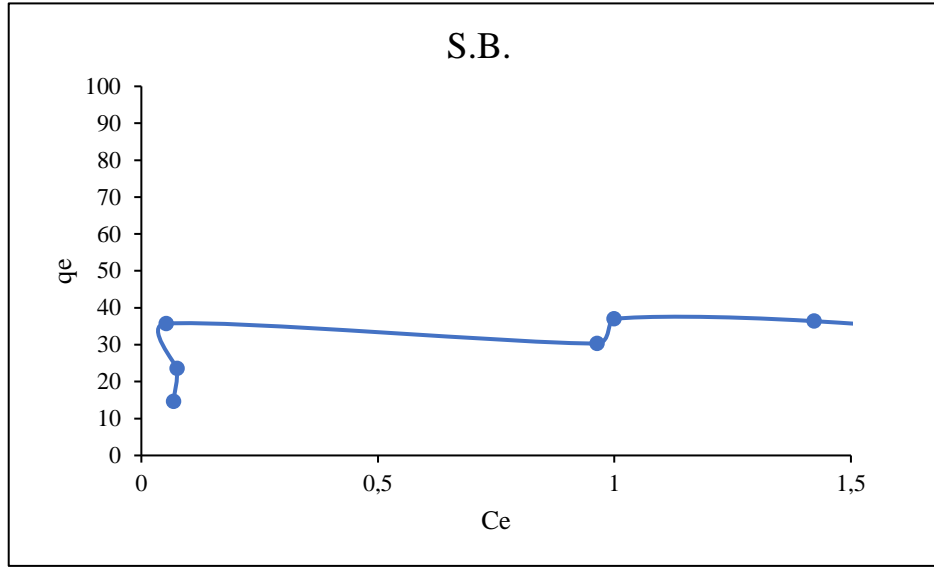
black boyar maddesi için yalancı ikinci derece kinetik modeline göre R^2 değeri 1'e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 5.2'ye bakıldığında indigo karmin ve sülfür black boyar maddesi için deney sonrası adsorpsiyon kapasite değerleri ve hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğundan yalancı ikinci derece kinetik modelleme denge çalışması için uygundur.

5.3. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Konsantrasyon Etkisi

Konsantrasyondaki değişim adsorpsiyonda olan etkisini anlayabilmek için, stok indigo karmin ve sülfür black boyar madde çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda hazırlandı. Manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırıldı. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boyar maddeler için tartım alındı. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi için madde miktarları tartıldı. Hazırlanan her bir 20 ml'yi tartılan menengiçlerin üzerlerine döküldü 2 saat karıştı. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi için (25- 50- 75- 100- 125- 150- 175- 200) ppm'de ayrı ayrı hazırlanan numuneler için ölçüm yapıldı (Şekil 5.9-5.10).



Şekil 5.9. İndigo karmin boyar maddesinin konsantrasyona karşı tutulan adsorban miktarı



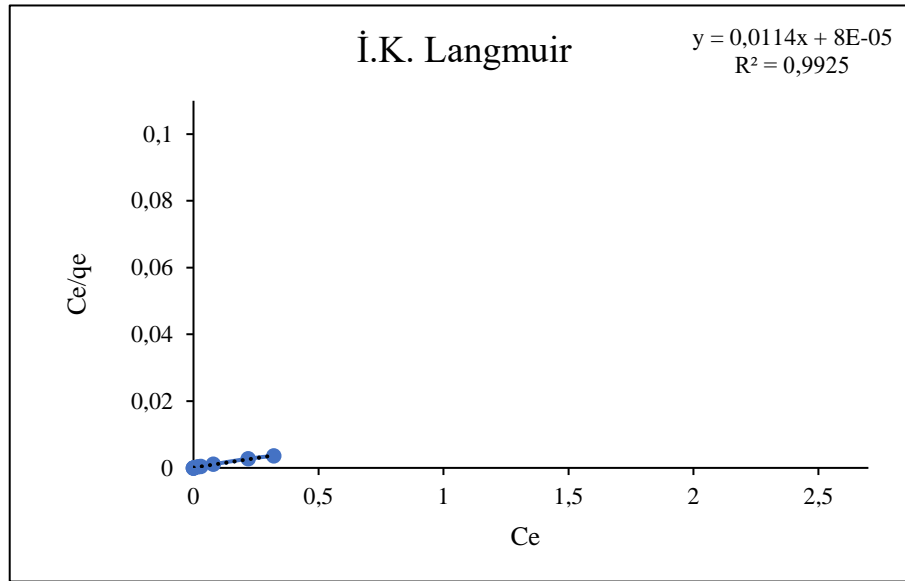
Şekil 5.10. Sülfür black boyar maddesinin konsantrasyona karşı tutulan adsorban miktarı

5.3.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

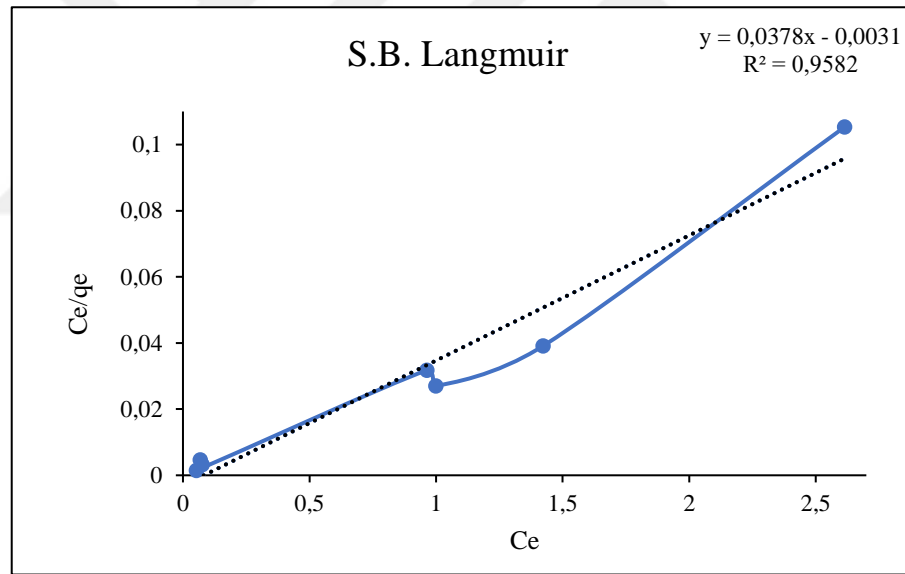
Adsorpsiyon izoterm modelleri 1 g adsorban tarafından adsorplanan boyar madde miktarlarına karşın çözeltilde kalmış olan miktarı grafiklendirerek matematiksel veri elde edilmiştir.

5.3.1.1. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Langmuir İzotermi

Çizelge 5.3-5.4'te adsorpsiyon çalışmalarından alınan verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiş, Langmuir ve Freundlich izotermi için hesaplanan sabitleri verilmiştir.



Şekil 5.11. İndigo karmin boyar maddesi Langmuir izotermi



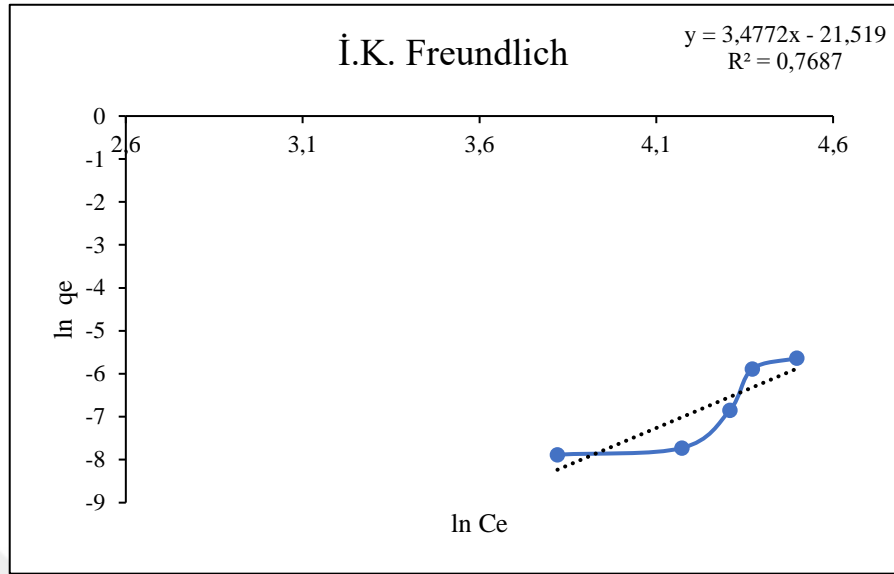
Şekil 5.12. Sülfür black boyar maddesi Langmuir izotermi

Çizelge 5.3. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi Langmuir sabitleri

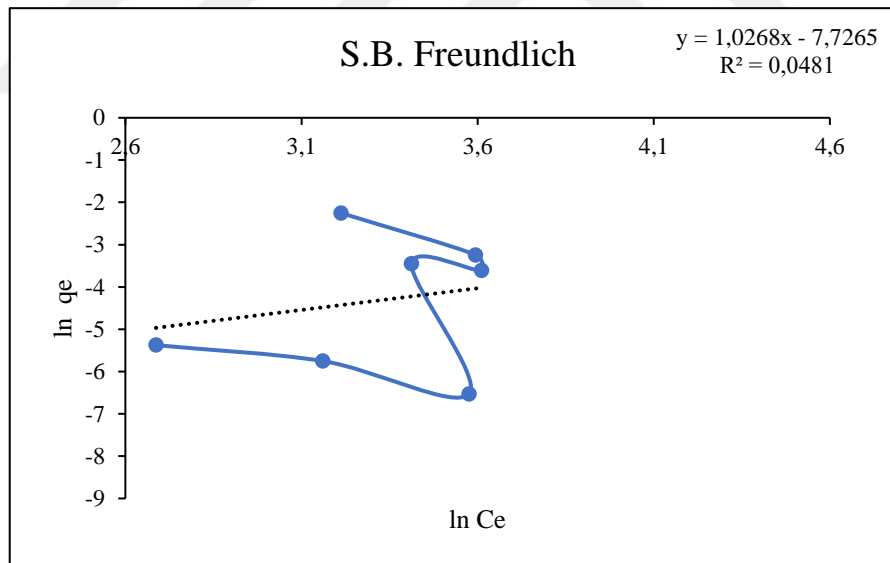
	$1/A_s$	A_s	$1/K_b \cdot A_s$	K_b	R^2
İndigo Karmin	0,011	87,719	0,00008	0,007	0,993
Sülfür Black	0,038	26,455	-0,00310	-0,082	0,958

A_s ; mg/g adsorban, K_b ; L/mg, R^2 ; Korelasyon katsayısı

5.3.1.2. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Freundlich İzotermi



Şekil 5.13. İndigo karmin boyar maddesi için Freundlich izotermi



Şekil 5.14. Sülfür black boyar maddesi için Freundlich izotermi

Çizelge 5.4. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi Freundlich sabitleri

	1/n	n	lnk	k	R²
İndigo Karmin	3,477	0,287	-21,519	4,5125E-10	0,769
Sülfür Black	1,027	0,974	-7,727	0,000440985	0,048

k; mg/g adsorban, R²; Korelasyon katsayısı

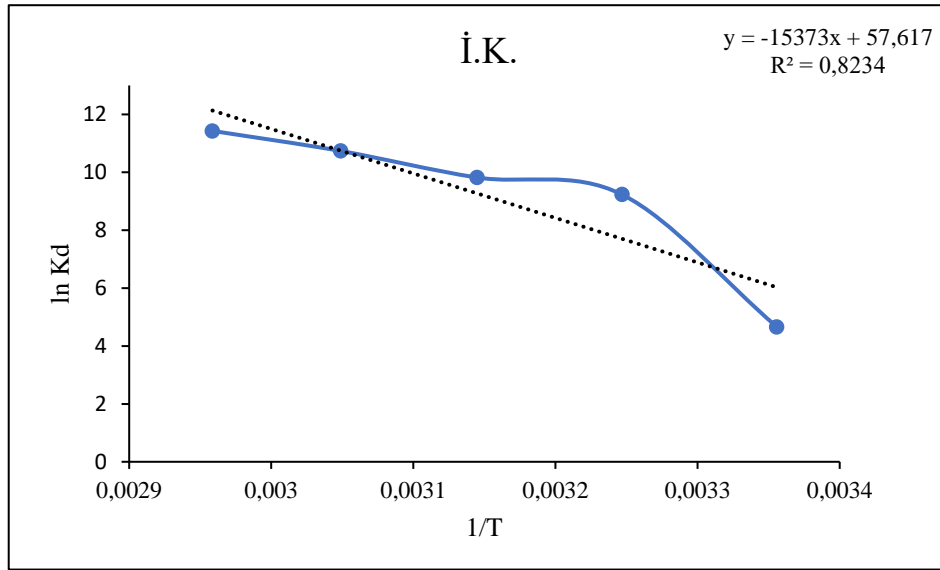
Adsorpsiyon çalışmalarından çıkan sonuçlar Langmuir izotermi ve Freundlich izoterminde uygulanmıştır. Şekil 5.11-5.12'deki grafiğin doğrusal şekilde olması, Langmuir adsorpsiyon izotermini ve adsorpsiyon prosesinin tek tabakada gerçekleştiğini gösterir. Denge eğrisinin Langmuir izoterm modeline uyduğu araştırıldı ve katsayılar hesaplandı ve Çizelge 5.4'te verilmiştir.

R² değeri elde edilen grafiğin doğrusallığının ölçüsüdür. R²'nin doğrusallığı ne kadar 1'e yaklaşması ile doğru orantılıdır. Adsorpsiyon mekanizmasını çözümlmek için kullanılan adsorpsiyon izotermi sistemdeki uygunluğu çizilen grafiğin doğrusallığına göre belirlenir. Çizelge 5.3'teki değerler, R² değerinin yüksek olduğu ve doğrusal grafiğin elde edildiğini bunun da Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmektedir. Bu nedenden dolayı genellikle adsorpsiyon mekanizmasının tek tabakalı ve adsorban yüzeyinin homojen yapıya sahip olduğu söylenir. Freundlich izoterm modeli için R² değerlerinin 0,94'ten daha küçük değerde bulunması yapılan analiz sonucu fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmediğini göstermektedir.

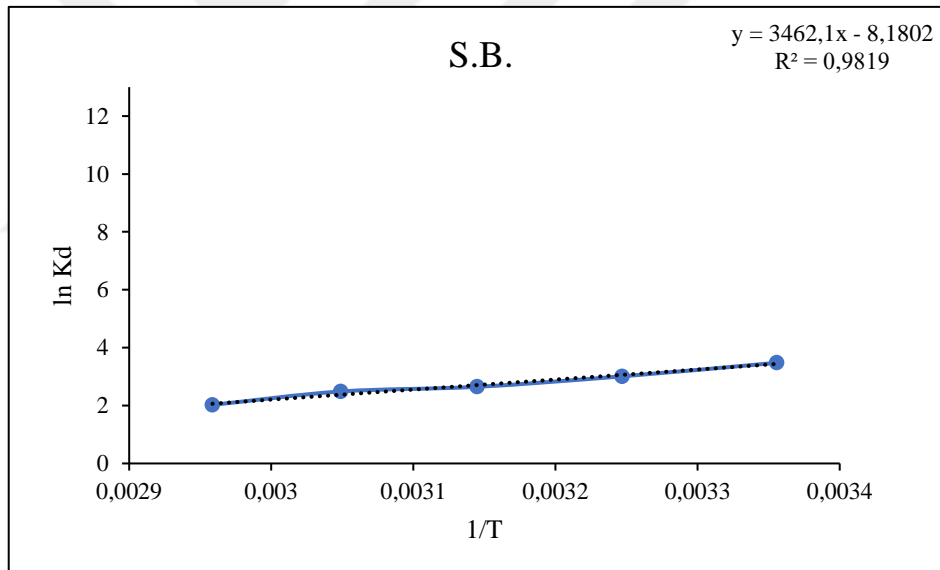
5.4. İndigo Karmin ve Sülfür Black Boyar Maddesi İçin Sıcaklığın Etkisi

5.4.1. Termodinamik Hesaplamalar

Termodinamik parametresi için sıcaklığın etkisi 5 farklı sıcaklık tespit edilerek incelenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla boyarmaddede tutunmasında artış gözlemlenirse adsorpsiyonun endotermik olduğu durumunda gözlemlenir. Çalışma 25°C gerçekleşmesinden dolayı toplam 4 şişe olmak üzere 35°C, 45°C, 55°C ve 65°C sıcaklık için çalışıldı (Şekil 5.15-5.16). İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi için ΔH, ΔS ve ΔT sabitleri bulunmuştur. Hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.15. İndigo karmin boyar maddesi sıcaklık değişimi



Şekil 5.16. Sülfür black boyar maddesi sıcaklık değişimi

Çizelge 5.5. İndigo karmin ve sülfür black boyar maddesi termodinamik sabitleri

	İndigo Karmin	Sülfür Black
Eğim	-15373	3462,1
Kesim Noktası	57,617	-8,180
ΔH	127818,809	-28785,63
ΔS	479,057	-68,014
$\Delta G T (298,15)$	-62917,555	-1705,748
$\Delta G T (308,15)$	-19802,466	-7827,032
$\Delta G T (318,15)$	-24593,032	-7146,889
$\Delta G T (328,15)$	-29383,597	-6466,747
$\Delta G T (338,15)$	-34174,163	-5786,604

ΔH ; J.mol⁻¹ ΔS ; J.K⁻¹mol⁻¹ ΔG ; J.mol⁻¹

6. SONUÇLAR

Adsorpsiyon prosesinde indigo karmin ve sülfür black boyar maddesi için 0,04 g madde miktarında dengeye ulaştığı görülmüştür. Her bir parametre için 0,04 g için çalışılmıştır.

Zaman parametresinde adsorpsiyon prosesinde indigo karmin boyar için 120 dakika, sülfür black boyar maddesi için 60 dakikada dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Boyar maddeler tampon ortamda hazırlanmadığından ve ticari olduğundan pH çalışması yapılmamıştır.

İzotermilerin değerlerinin belirlenebilmesi için konsantrasyon grafikleri çizilmiştir, adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon matematiksel modelleri kullanılmış olup ve bu model sabitleri hesaplanmıştır. Matematiksel modelleme sonucu olarak; Langmuir izotermi için sabitler; indigo karmin boyar maddesi için R₂ değeri 0,993, As değeri 87,719, K_b değeri 0,007 sabitleri bulunmuştur. Sülfür black boyar maddesi için R₂ değeri 0,958, As değeri 26,455, K_b değeri -0,082 sabitleri bulunmuştur. R₂ değerinin yüksek olduğu ve grafiğin doğrusal olması adsorpsiyon mekanizmasının tek tabakalı olduğunu ve homojen yapıya sahip olduğunu gösterir sonuç olarak Langmuir izotermine uygunluğunu gösterir. Freundlich izotermi için sabitler; indigo karmin boyar maddesi R₂ değeri 0,769, n değeri 0,287 sabitleri bulunmuştur. Sülfür black boyar maddesi için R₂ değeri 0,0481, n değeri 0,9738 sabitleri bulunmuştur. Freundlich izotermine çıkan R₂ değerleri fiziksel adsorpsiyonda gerçekleştiğini gösterir. Çalışmalar sonucunda indigo karmin ve sülfür black boyar maddeleri için adsorpsiyon izotermilerinin Langmuir izotermine daha uygun olduğu belirlenmiştir. Bu durum, aktif merkezlere tutunmuş olan bazı türlerin arasında oluşan moleküllerin etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Çalışmalarda birinci derece ve ikinci derece kinetik modeller çalışılmıştır. Kinetik verinin birinci derece sabitleri indigo karmin boyar maddesi için Kad değeri 0,062, R₂ değeri 0,961 sabitleri bulunmuştur. Sülfür black boyar maddesi için Kad değeri 0,014, R₂ değeri 0,415 sabitleri bulunmuştur. Kinetik verilerin ikinci derece sabitleri indigo karmin için h değeri 3333,3, R₂ değeri 0,996 sabitleri bulunmuştur. Sülfür black boyar maddesi için h değeri 1111,1, R₂ değeri 0,998 sabitleri bulunmuştur. Regrasyon katsayısına bakıldığında ikinci derece kinetik modelin 1'e yakın çıktığı görülmüştür. Bu denge çalışması için ikinci derece kinetik modele uygun olduğu görülmüştür.

Son olarak her bir sistem için adsorpsiyon termodinamik sabitleri bulunmuştur. İndigo karmin için ΔH değeri 127818,809, ΔS değeri 479,057, ΔG değeri 308,15°C için -19802,466, 318,15°C için -24593,032, 328,15°C için -29383,597, 338,15°C için -34174,163 sabitleri bulunmuştur. Sülfür black boyar maddesi için ΔH değeri -28785,63, ΔS değeri -68,014, ΔG değeri 308,15°C için -7827,032, 318,15°C için -7146,889, 328,15°C için -6466,747, 338,15°C için -5786,604 sabitleri bulunmuştur. ΔH sabitinin indigo karmin boyar maddesi için pozitif değerde olması endotermik reaksiyon yani prosesin ısı aldığını gösterir. Sülfür black boyar maddesi için negatif değerde olması ekzotermik reaksiyon yani ısı veriyor olduğunu gösterir ve adsorban arasında kuvvetli bağ olma olasılığının olduğu anlamına gelir. ΔS değerlerinin indigo karmin boyar maddesi için pozitif olması adsorpsiyonla birlikte entropinin arttığını gösterir. Sülfür black boyar maddesi için negatif olması adsorban maddenin iyonlara olan yönelimini yansıttığını gösterir. ΔG değerleri indigo karmin ve sülfür black boyar maddesi için negatif değerde olması istemli olduğu, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği görülmektedir.

Çalışmadan çıkan sonuçlardan görüleceği gibi, menengiç malzemesini kullanmak suretiyle, sulardan ve atık sulardan boyar madde giderilebilir.

KAYNAKLAR

- Aktaş S.E., 2020, Gri Suların İleri Oksidasyon Yöntemi ile Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Harran Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Şanlıurfa, 40-41
- Akyol A., 2004, Boyar Maddeler ve Tekstil Atık Sularının Fotokimyasal Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, 7-10
- Alparslan D., 2020, Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimize Edilmiş Elektrokoagülasyon İşlemi ile Arıtılmış İndigo Karmin Çözeltilerine *Gammarus Pulex*'in Biyokimyasal Tepkileri, Yüksek Lisans Tezi, *Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Munzur Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Tunceli, 4-9
- Bakır V., 2023, Manyetik Montmorillonit-Biyokömür/Kitosan Biyokompozitlerin Atık Sulardan Ağır Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fırat Üniversitesi, Biyoteknoloji Anabilim Dalı, Elazığ, 1-5
- Başoğlu E., 2013, Mantar başoğlak'ın Alginat Jellerde Tutuklanması ve Atık Sularda Boyar Madde Giderilmesinde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trakya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Edirne, 8-18
- Bilin F., 2014, Kayısı Çekirdeği Kabuğu ile Metilen Mavisi, Malahit Yeşili ve Bakır (II) Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İnönü Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya, 3-4
- Biroğul N., 2012, Bir Tekstil Atık Suyunun Koagülasyon-Flokülasyon-Membran Filtrasyon Süreçleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 37-38
- Ceyhan AA, Edebalı S and Fangaj E. A., 2020, Study on Hydrogen Generation from NaBH₄ Solution Using Co-Loaded Resin Catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*
- Çakmakçı M., B. Özkaya, K. Yetilmezsoy, S. Demir, 2013, Teknoloji Transfer Merkezi A.Ş Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, *Su Arıtma Tesislerinin Tasarım ve İşletme Esasları*, Yıldız teknik üniversitesi, İstanbul, 387-401

- Çalış S., 1984, Propranolol Hidroklorürün Antasit Maddelere Adsorpsiyonunun İn Vitro Yöntemlere Saptanması, Yüksek Lisans Tezi, *Sağlık Bilimler Enstitüsü*, Hacettepe Üniversitesi Ankara, 4-9
- Çelebi H., 2005, Niğde İli Bor İlçesi Deri Endüstrisi Atıksularının Toprak ve Su Kirliliğine Olan Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimler Enstitüsü*, Niğde Üniversitesi, Niğde, 25-28
- Çelik K., 2018, Kükürt Boyamada Ekolojik İndirgen Maddelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta, 6-7
- Demirbaş Ö., A. Karadağ, V. Dalkıran, C. Yıldız, 2012, Kazein Yüzeyine Metil Violetin Biyosorpsiyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü dergisi*, Balıkesir Üniversitesi, Cilt 14(1) 93-102
- Demir E., H. Yalçın., 2014, Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Ankara Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, Ankara Üniversitesi, Cumhuriyet Üniversitesi, Ankara-Sivas, 70-79
- Demir N., 2014, Degradation Of A Textile Dye, Rhodamine 6g (Rh6g), By Heterogeneous Sonophotofenton Proces, Master Thesis, Ege University, *Graduate School Of Applied And Natural Sciences*, Chemical Engineering Department, İzmir, 19-21
- Ecevit H., 2018, Zirai Atık Kömüründen Elde Edilen Farklı Nanokompozitleri Kullanarak Sulu Çözeltilerden Cr (V₁) Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Konya Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 19-21
- Edebali S., 2010, Sulu Çözeltilerden Krom İyonlarının Uzaklaştırılmasında Sorpsiyon ve Sorpsiyon Mikrofiltrasyon Hibrit Sisteminin Uygulanması, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 65-67
- Ekmeçyapar Z., 2009, Doğal ve İşleme Tabi Tutulmuş Adsorbentler ile Atık sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 2-14
- Eşiyok G., 2011, Çarpaz Bağlı Polivinilpirolidon Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 26-28

- Gezer A., 2017, Ev Tipi Su Arıtma Sistemlerinin Kullanımı ve Halkın Temiz Su Algısının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Antalya, 18-27
- Hameed M. Y., 2014, Kerkük İli İçme Suyunun Fiziksel, Kimyasal, Biyolojik ve Su Kirliliği Açısından Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gaziantep Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Gaziantep, 1-7
- Huang Y., J. Li, X. Chen, X. Wangae, 2014, Applications of Conjugated Polymer Based Composites in Wastewater Purification, *Royal Society of Chemistry*, 4, 3-4
- Işgın Ş. E., 2003, Pamuk Elyafı Üzerinde Çeşitli Reaktif Boyaların (Reactive Red 141, Reactive Blue 160 ve Reactive Yellow 84) Ve Bunların İkili ve Üçlü Karışımlarının Sorpsiyon, Kinetik ve Termodinamiğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Dicle Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, 125-130
- Iyte, 1992, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi, İzmir, <https://mam.iyte.edu.tr/sem/>, 15.06.2022
- Wu J., H. Zhang, P. J. He, Q. Yao, L. M. Shao, 2010, Cr(VI) Removal From Aqueous Solution by Dried Activated Sludge Biomass, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 176, Issues 1–3, Pages, 697-703
- Karabulut M., 2017, Menengiç (*Pistacia Terebinthus*) Kahve Atığının Malaşit Yeşili ve Metilen Mavisi Boya Gideriminde Kullanılmasının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kocaeli, 48-50
- Karakuş S., 2011, Farklı Boyar Maddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin ve Termodinamiğinin İncelenmesi, Doktora tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Üniversitesi, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 19-20
- Karayünlü Bozbaş S., M. Karabulut, 2021, Reusing Menengic (*Pistacia Terebinthus*) Coffee Waste as an Adsorbent for Dye Removal from Aqueous Solution, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1304-1322
- Keskin A. E., 2019, Karabük Çevresinde Yetişen Menengiç (*Pistacia Terebinthus* L.) Bitkisinin Ağır Metal İyon Birikimlerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük Üniversitesi, Kimya Bölümünde, Karabük, 38-41
- Kılıç E., 2014, Preparation Of Chitosan-Zeolite Composites For Adsorption Of Textile Dyes And Analyses Of Adsorption Kinetics, M.Sc. Thesis, *Graduate School Of Science*, Istanbul

Technical University, Engineering And Technology, Department Of Polymer Science And Technology, Polymer Science And Technology Programme, İstanbul, 18-20

Kitam, 2013, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi Atakum, Samsun, <https://kitam.omu.edu.tr/2020/04/30/ftir-spektrometre-cihazı/>, 16.06.2022

Kocaer Olcay F., U. Alkan, 2002, Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi, *Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 45-55

Menekşe M. İ., 2019, Zeytin Karasuyunun Elektro İleri Oksidasyon Teknikleri ile Oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı Danışman, Mersin, 22-28

Özdemir F. A., 2008, Atık Sulardan Boya Giderimi İçin Yeni Bir Yöntem, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 36-41

Özdemir Y., 2005, Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, 17-20

Palas B., 2015, Azo Dye Degradation By Advanced Oxidation Methods Using Metal Impregnated Organic Waste Catalyst And Comparatively Biological Oxidation, Master Thesis, *Graduate School Of Applied And Natural Sciences*, Ege University, Chemical Engineering Department Presentation, İzmir, 28-31

Rezaei S., 2014, Çeşitli Fungus Türlerinin Bazı Tekstil Boya Atıklarının Renk Giderimi Üzerine Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Hacettepe Üniversitesi, Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara, 15-16

Seven Bilgiç C., 1997, Bazı Silikat Minerallerinde Organik Katyon Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir, 7-14

Sezer H., 2009, Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Kahverengi Makro Alglerin Uranyum Biyosorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir, 2-5

Solmaz B., 2021, Adsorpsiyon Prosesi ile Atık Sulardan Bazı İlaç Gruplarının Giderimi ve Toksisitenin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Sivas, 11-16

- Srivastava S., Agrawal S.B., Mondal M.K., 2017, Synthesis, Characterization and Application of Lagerstroemia Speciosa Embedded Magnetic Nanoparticle for Cr (VI) Adsorption from Aqueous Solution, *Journal of Environmental Sciences*, 55, 283-293
- Şemdinöğlü F., 2011, Çapraz Bağlı Peec ve Peec-ko-PSt Polimerlerinin Şişme Dengesi ve Boya Adsorpsiyon İzoterlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 46-49
- Taşdemir T., V. Erdem, 2010, Flokülasyon Yöntemi ile Atık Sudan Askıda Tanelerin Giderimi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt:23, Sayı:1, 109-121
- Türel G., 2008, Treatment Of An Azo Dye And Azo Dye Production Wastewaters With Fenton-Like And Photo-Fenton-Like Advanced Oxidation Processes, Master Thesis, *Institute Of Science And Technology*, İstanbul Technical University, İstanbul, 12-13
- Uçan M., 2002, Co (II) Komplekslerinin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Niğde, 28-31
- Yalçın A., 2016, Adi Fiğ'den Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 10-16
- Yaşar Eynur S., 2016, XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı, İstanbul, 6-11