T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PEKTİN ÜRETİMİ ATIKLARINDAN ADSORBAN ELDESİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Kübra POLAT

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Aslı GÖK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 28.08.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Dr.Öğr.Üyesi Aslı GÖK
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Musa ŞAHİN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

20.04.2016 tarihli ResmiGazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır..

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenerek, tecrübesi ile beni yönlendiren, değerli fikirlerini, ilgi ve desteğini esirgemeyen, her daim sorularımı yanıtsız bırakmayan sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Aslı GÖK'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Analizlerimde yardım ve bilgi desteğini benden esirgemeyen Doç. Dr. Serkan EMİK'e, Prof.Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR'a ve tüm İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Eğitimim boyunca yanımda olan ve desteğini benden esirgemeyen sevgili eşime, bugünlere gelmeme vesile olan anneme, babama ve tüm aileme ve bana destek olan herkese sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ağustos 2019 Kübra POLAT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xvi**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. BOYARMADDELER VE ÖZELLİKLERİ 4
2.2. BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI 4
2.2.1. Uygulama Yöntemlerine Göre Boyarmaddeler 5
2.2.1.1. Reaktif Boyalar 5
2.2.1.2. Dispers Boyalar 5
2.2.1.3. Direk Boyalar 5
2.2.1.4. Antrakinon Boyalar 6
2.2.1.5. İndigoid Boyalar 6
2.2.1.6. Kükürt Boyalar 6
2.2.1.7. Katyonik Azo Boyalar 6
2.2.1.8. Asit Boyalar 7
2.2.1.9. Solvent Boyalar 7
2.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler 7
2.2.2.1. Azo Kromoforları 8
2.2.2.2. Antrakinon Kromoforları 8
2.2.2.3. İndigoid Kromoforları 8
2.2.2.4. Katyonik Boya Kromoforları 8
2.2.2.5. Ftalosiyanin Kromoforları 8
2.2.2.6. Kükürt Bileşikleri Kromoforları 9
2.2.2.7. Metal Kompleks Kromoforları 9
2.2.2.8. Polimetin Kromoforları 9

2.2.2.9. Diğer Kromofor Gruplar 9
2.3. BOYARMADDELERİN ÇEVREYE ETKİLERİ 9
2.4. ATIKSULARDAN BOYARMADDE GİDERİM YÖNTEMLERİ 12
2.4.1. Biyolojik Yöntemler 12
2.4.1.1. Aerobik ve Anaerobik Prosesler 13
2.4.2. Kimyasal Yöntemler 14
2.4.2.1. Direk Kimyasal Oksidasyon 14
2.4.2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri 16
2.4.2.3. Elektrokimyasal Yöntem 16
2.4.3. Fiziksel Yöntemler 17
2.4.3.1. Adsorpsiyon 17
2.4.3.2. İyon Değişimi 18
2.4.3.3. Koagülasyon – Flokülasyon 18
2.4.3.4. Membran Prosesler 19
2.4.3.5. Işınlama 20
2.5. ADSORPSİYON 21
2.5.1. Adsorpsiyon Türleri 23
2.5.1.1. Kimyasal Adsorpsiyon 23
2.5.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon 24
2.5.1.3. İyonik Adsorpsiyon 24
2.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 24
2.5.2.1. pH 24
2.5.2.2. Başlangıç Boya Konsantrasyonu 25
2.5.2.3. Sıcaklık 25
2.5.2.4. Adsorban Miktarı 26
2.5.2.5. Yüzey Alanı 26
2.5.2.6. Temas Süresi 26
2.5.3. Adsorpsiyon Kinetiği 27
2.5.3.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model 27
2.5.3.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model 28
2.5.3.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli 28
2.5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği 29
2.5.5. Adsorpsiyon İzotermleri ve Denklemleri 30
2.5.5.1. Langmuir İzotermi 30

2.5.5.2. Freundlich İzotermi 31
2.5.5.3. Temkin İzotermi 32
2.6. ADSORBANLAR 33
2.6.1. Alumina 34
2.6.2. Silika Jel 34
2.6.3. Zeolitler 35
2.6.4. Aktif Karbon 36
2.6.5. Düşük Maliyetli Alternatif Adsorbanlar 36
2.6.5.1. Doğal Malzemeler 36
2.6.5.2. Endüstriyel / Tarımsal / Evsel Atıklar veya Yan Ürünler 38
2.7. AKTİF KARBON 39
2.7.1. Aktif Karbon Özellikleri ve Kullanım Alanları 39
2.7.2. Aktif Karbon Eldesi 40
2.7.2.1. Fiziksel Aktivasyon 41
2.7.2.2. Kimyasal Aktivasyon 41
2.8. PEKTİN ÜRETİMİ VE ÜRETİM ATIKLARI 41
2.9. ATIKSULARDAN BOYARMADDE GİDERİMİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ OLAN LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 42
3. MALZEME VE YÖNTEM 52
3.1. MALZEME 52
3.1.1. Portakal Kabuğu 52
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler 52
3.2. YÖNTEM 54
3.2.1. Adsorbanın Hazırlaması 54
3.2.2. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması 56
3.2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları 58
3.2.3.1. Kinetik Çalışma 59
3.2.3.2. İzotermik Çalışma 60
4. BULGULAR 62
4.1. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI VE UYGUN ADSORBAN MİKTARI BELİRLENMESİ 62
4.2. KİNETİK MODELLER 72
4.2.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model 75
4.2.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model 76
4.2.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli 78

4.3. İZOTERM MODELLERİ 80
4.3.1. Langmuir İzotermi 84
4.3.2. Freundlich İzotermi 87
4.3.3. Temkin İzotermi 90
4.4. BİLİNMEYEN TEKSTİL BOYARMADDE ATIK SUYU VE BKK İLE YAPILAN DENEMELER 93
4.5. FTIR ANALİZLERİNİN SONUÇLARI 94
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 97
KAYNAKLAR 99
ÖZGEÇMİŞ 104

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Temel Adsorpsiyon Terimleri (Worch, 2012). 22

Şekil 2.2: Aktif karbonun gözenekli yapısı. 40

Şekil 3.1: Çalışmadakullanılan portakal kabuğu. 52

Şekil 3.2: Safranin T boyasının yapısı. 53

Şekil 3.3: Tekstil atık suyu boyarmadde karışımı. 53

Şekil 3.4: Ekstraksiyon öncesi etil alkol içerisinde kaynatma işlemi. 54

Şekil 3.5: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon cihazı. 55

Şekil 3.6: Pektin üretim atıkları olan portal kabuklarından adsorban sentezi. 56

Şekil 3.7: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Safranin T boya çözeltileri. 57

Şekil 3.8: Kalibrasyon eğrisi hazırlamada kullanılan boya atığı çözeltileri. 58

Şekil 3.9: Çalışmada kullanılan Perkin Elmer Lambda 35 markalı UV-VIS spektrofotometresi. 59

Şekil 3.10: İzotermik çalışma koşulları. 60

Şekil 3.11: Çalışmada kullanılan Mikrotest marka çalkalamalı su banyosu. 61

Şekil 4.1: UV-VIS Spektrofotometresinde yapılan ölçümlere göre SafraninT boyar maddesinin kalibrasyon eğrisi. 63

Şekil 4.2: Bentonit ile boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunun dozlamaya bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği. 65

Şekil 4.3: Kuru Kabuk ile boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunun dozlamaya bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği. 66

Şekil 4.4: Ticari Aktif Karbon ile boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunun dozlamaya bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği. 68

Şekil 4.5: Karbonize Kuru Kabuk ile boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunun dozlamaya bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği. 69

Şekil 4.6: Karbonize Bentonitli Kabuk ile boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunun dozlamaya bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği. 71

Şekil 4.7: SafraninT boyarmaddesi için farklı dozajlarda farklı adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon işlemindeki yüzde giderim oranları. 72

Şekil 4.8: BKK için kinetik çalışma şartları. 72

Şekil 4.9: Zamana bağlı SafraninT boyar maddesinin adsorplanma değişimi. 74

Şekil 4.10: Zamana bağlı SafraninT boyar maddesinin giderim yüzdeleri. 74

Şekil 4.11: Safranin boyar maddesinin Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden kinetik modeli. 76

Şekil 4.12: Safranin boyar maddesinin Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeden kinetik modeli. 78

Şekil 4.13: Safranin boyar maddesinin Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik modeli. 80

Şekil 4.14: 20^{o}C' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izoterm denge model grafiği. 85

Şekil 4.15: 30^{o}C' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izoterm denge model grafiği. 86

Şekil 4.16: 40^{o}C' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izoterm denge model grafiği. 86

Şekil 4.17: 20^{o}C' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izoterm denge model grafiği. 88

Şekil 4.18: 30^{o}C' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izoterm denge model grafiği. 89

Şekil 4.19: 40^{o}C' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izoterm denge model grafiği. 89

Şekil 4.20: 20^{o}C' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izoterm denge model grafiği. 91

Şekil 4.21: 30^{o}C' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izoterm denge model grafiği. 91

Şekil 4.22: 40^{o}C' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izoterm denge model grafiği. 92

Şekil 4.23: Stok Çözeltisi ile (1:50 seyreltme oranı) farklı zamanlarda alınan atıksu örneğinin adsorbans değerleri. 93

Şekil 4.24: Stok çözeltilerine karşılık 480 dk adsorpsiyon işlemi sonunda alınan örneğin adsorbans değerleri. 94

Şekil 4.25: Adsorban numunelerini FTIR analiz sonucu. 95

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: Kalibrasyon için hazırlanan çözeltilerin konsantrasyona bağlı absorbans ölçüm sonuçları. 62

Tablo 4.2: Bentonit dozuna bağlı adsorpsiyon sonrası hesaplanan yüzde boyarmadde giderim sonuçları. 64

Tablo 4.3: Kuru Kabuk dozuna bağlı adsorpsiyon sonrası hesaplanan yüzde boyarmadde giderim sonuçları. 65

Tablo 4.4: Ticari Aktif Karbon dozuna bağlı adsorpsiyon sonrası hesaplanan yüzde boyarmadde giderim sonuçları. 67

Tablo 4.5: Karbonize Kuru Kabukdozuna bağlı adsorpsiyon sonrası hesaplanan yüzde boyarmadde giderim sonuçları. 69

Tablo 4.6: Karbonize Bentonitli Kabukdozuna bağlı adsorpsiyon sonrası hesaplanan yüzde boyarmadde giderim sonuçları. 70

Tablo 4.7: Karbonize Bentonitli Kabuk kinetik çalışma sonuçları. 73

Tablo 4.8: Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmasındaki sonuçlara göreyalancı birinci mertebe model değerleri. 75

Tablo 4.9: Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmasındaki sonuçlara göre yalancı ikinci mertebe model değerleri. 77

Tablo 4.10: Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmasındaki sonuçlara göre partikül içi difüzyon model değerleri. 79

Tablo 4.11: 20^{o}C'de farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin her birine uygun dozajdaki farklı adsorbanlar eklenmesiyle gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonuçları. 81

Tablo 4.12: 30^{o}C'de farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin her birine uygun dozajdaki farklı adsorbanlar eklenmesiyle gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonuçları. 82

Tablo 4.13: 40^{o}C'de farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin her birine uygun dozajdaki farklı adsorbanlar eklenmesiyle gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonuçları. 83

Tablo 4.14: Farklı ^{o}C'lerde gerçekleşen adsorpsiyon Langmuir izoterm sonuçları. 84

Tablo 4.15: Farklı ^{o}C'lerde gerçekleşen adsorpsiyon Freundlich izoterm sonuçları. 87

Tablo 4.16: Farklı ºC'lerde gerçekleşen adsorpsiyon Temkin izoterm sonuçları. 90

Tablo 4.17: Safranin boyarmadde adsorpsiyonu için izoterm modellerine göre elde edilen R^2 (korelasyon) katsayı değerleri.....92

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

A_T : İzoterm denge bağlanma sabiti
b_T : Temkin izoterm sabiti
C_o : Çözeltideki başlangıç boyarmadde denge konsantrasyonu
C_e : Çözeltideki boyarmadde denge konsantrasyonu
cm : Santimetre
dk : Dakika
dm : Desimetre
g : Gram
h : Başlangıç emilim oranı
J : Joule
K : Kelvinsıcaklık birimi
kg : Kilogram
k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon oran sabiti
k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon oran sabiti
k_a : Langmuir izoterm sabiti
k_f : Adsorban kapasitesi
k_{id} : Partikül içi difüzyon hız sabiti
L : Litre
log : Logaritma
m : Metre
mA : Miliamper
mg : Miligram
min : Minute
mm : Milimetre
n : Freundlich izotermi için adsorpsiyon sabitinin yoğunluğu
nm : Nanometre
pH : Asit veya baz derecesi
ppm : Part per miliion
q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi
q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi

q_t	: t zamanında adsorpsiyon kapasitesi
R	: Gaz sabiti
R^2	: Doğrusal regrasyon korelasyon katsayısı
R_L	: Ayırma faktörü
rpm	: Returns per minute (devir)
t	: Temas süresi
T	: Sıcaklık
V	: Çözelti hacmi
W	: Adsorban dozu
^oC	: Santigrad derece
%	: Yüzde oranı
%G	: Yüzde boyarmadde giderimi
ΔH^o	: Adsorpsiyon entalpisi
ΔS^o	: Adsorpsiyon entropisi
ΔG^o	: Adsorpsiyon serbest enerjisi

Kısaltmalar	Açıklama
B	: Bentonit
BKK	: Karbonize bentonitli kuru kabuk
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
CI	: Color index
FTIR	: Fourier transform infrared spectroscopy
GAC	: Granul activated carbon
K	: Kuru kabuk
KK	: Karbonize kuru kabuk
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
MDE	: Mikrodalga destekli ekstraksiyon
MF	: Mikrofiltrasyon
M.Ö.	: Milattan önce
NF	: Nanofiltrasyon
PAC	: Powder activated carbon
PALC	: Polialuminyum klorür
RES	: Renk Ölçüm Parametresi
RO	: Ters osmoz
SEM	: Scanning electron microscope
TAK	: Ticari aktif karbon
TÇKM	: Toplam çözünmüş katı madde
TGA	: Thermogravimetricanalysis
TOK	: Toplam organik karbon
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviolet
UV-VIS	: Ultraviolet–visible

ÖZET

PEKTİN ÜRETİMİ ATIKLARINDAN ADSORBAN ELDESİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra POLAT

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman :Dr. Öğr. Üyesi Aslı GÖK

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin atık sular ile çevreye karışması su kirliliğinin sebeplerinden biridir ve arıtma işlemi oldukça zordur. Arıtma yöntemlerinden olan adsorpsiyon işleminde en çok tercih edilen adsorbanlardan biri ticari aktif karbondur. Çalışmamızda pektin üretimi sonunda ortaya çıkan portakal kabuğu atıklarının pirolizi ile adsorban elde edilerek boyar madde giderimi amacı ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Burada oluşan atıkların değerlendirilip geri kazanılması amaçlanmıştır. Adsorbsiyon mekanizması açıklamak amacıyla kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilerek incelenmiştir. Deneylerin sonunda elde sistemin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu ve kinetik denemeler sonucunda sistemin yalancı ikinci dereceden hız denklemine uyumlu olduğu görülmüştür. Deney sonucunda boyar madde gideriminde pektin üretimi atıklarından elde edilen adsorbanın kullanılabileceği, hem atıkların değerlendirmesi açısından diğer yöntemlere alternatif olabileceği tespit edilmiştir.
Ağustos 2019, 121 sayfa.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, aktif karbon, Safranin T

SUMMARY

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF THE ADSORBENT FROM PECTIN PRODUCTION WASTES

M.Sc. THESIS

Kübra POLAT

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute ofGraduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr.Aslı GÖK

Mixing of dye used in textile industry with waste water is one of the reasons of water pollution and treatment is very difficult. Active carbon is one of the most preferred adsorbents in the adsorption process. In our study, adsorbent was obtained by pyrolysis of orange peel wastes produced at the end of pectin production and adsorption process was carried out for dye removal. The main objective is evaluate and recover the wastes. The adsorption processes was analyzed by kinetic and isotherm studies. At the end of the experiments it is seen that it is compatible with Langmuir isotherm and its kinetic experiments results shows the process follows pseudo second order equation. As a result of the experiment, it has been determined that the adsorbent obtained from pectin production wastes can be used in the removal of dye and it can be an alternative to other methods in terms of the evaluation of wastes.

August 2019,121.pages.

Keywords: Adsorption, Active Carbon, Safranin T

1. GİRİŞ

Boyama işleminin 4000 ila 9000 yıl önce Neolitik zamanlarda yapıldığına inanılmaktadır. Başlarda kullanılan renklendirici maddeler, bitkiler, böcekler ve kabukları gibi doğal kaynaklardan genellikle karmaşık ve zaman alıcı işlemler vasıtasıyla elde edilmiştir. On sekizinci ve on dokuzuncu yüzyılın başlarında, genel bilimsel araştırmadaki ilerlemelere paralel olarak boyama için daha bilimsel yaklaşımlar benimsenmiştir. Bu araştırmalar, boyama işlemlerinin ayrıntılı hesaplarına ve boyama teorilerine yol açmıştır.1856'da Londra'daki Royal College of Chemistry'de iken, W. H. Perkin, ticari olarak üretilen ve kullanılan ilk sentetik boya olan Mauve'yi bulmuştur. Perkin'in Mauve'yi ipek, yün ve mordan pamukta başarılı bir şekilde uygulaması sonucu, diazo reaksiyonunun kısa süre sonra Greiss tarafından keşfedilmesi ile birlikte, sentetik boyaların hazırlanmasına büyük ilgi uyandırdı. Dünya kimya endüstrisinin en büyük bölümünü oluşturan Geigy, Sandoz, Bayer ve diğerleri gibi boyarmadde üreticilerinin ortaya çıkmasına, yenilenmiş ve iyileştirilmiş boyaların aranmasına, rejenere ve özellikle sentetik elyafların tanıtılmasıyla büyük önem kazanan bir alan olan boya-elyaf etkileşimlerinin doğası üzerine yapılan araştırmaların oluşmasınayol açmıştır. (Waring & Hallas, 1990).

Boyama işlemlerinin kullanıldığı endüstrilerin en başında gelen tekstil endüstrisi ve gıda kozmetik, kağıt gibi diğer endüstrilerden kaynaklanan atık sular boyalarla kirlenebilmektedir. Bu renkli atık sular nehirlere veya diğer herhangi bir yüzey su sistemine girdiğinde biyolojik aktiviteyi bozarlar. Yeraltı suyu sistemleri de topraktan sızma nedeniyle bu kirleticilerden etkilenir. Boyalar alerjik dermatite, cilt tahrişine, kanser ve mutasyona neden olabilir. Aynı zamanda boyalar suların güneş ışığı geçişini engelleyerek su altı yaşam dengesinide bozmaktadır.

Boya içeren atık suların arıtılması için geleneksel yöntemler, koagülasyon ve flokülasyon, ters ozmoz ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi işlemlerdir. Bu teknolojiler önemli bir etkinlik veya ekonomik avantaj göstermemektedir. Bu nedenle, düşük maliyetli prosesler uzun süredir araştırılmaktadır. Bu proseslerin başında gelen adsorpsiyon işlemi için, boyanın uzaklaştırılmasında geleneksel olmayan, düşük maliyetli adsorbanlar denenmiştir (Namasivayam, Muniasamy, Gayatri, Rani, & Ranganathan, 1996). Bu adsorbanlar arasında

doğal maddeler ya da endüstriyel / tarımsal / evsel atıklar veya yan ürünler bulunmaktadır. Portakal kabukları endüstriyel ürünlerden kalan bir yan üründür. Bunlar pektin üretimi için değerlendirilmektedir. Pektin, çeşitli gıda, farmasötik, kozmetik ürünlerinde jelleştirme maddesi ve dengeleyici olarak yaygın şekilde kullanılır. Pektin, portakal kabuğu, elma püresi, limon ve şeker pancarı posası gibi çeşitli kaynaklardan elde edilmektedir. Portakal kabuğu ve elma kabuğun da özellikle bol miktarda bulunur ve yüksek düzeyde pektik polisakaritler içerir. Pektin ekstraksiyonu için uygun bir yöntemin kullanılması, ekstraksiyon verimini en üst düzeye çıkarmak, ürün kalitesini iyileştirmek ve zamanı verimli kullanmak için önemlidir. Çok sayıda bilimsel yayın, ekstraksiyon koşullarının çeşitli bitki dokularından ekstrakte edilen pektinin fizikokimyasal özellikleri ve fonksiyonel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Pektinin ekstraksiyonu için en yaygın kullanılan konvansiyonel yöntem pH'ı ayarlanmış bir inorganik asit varlığında 60-100 ^{o}C aralığında ekstraksiyon ile gerçekleştirilir. Nispeten uzun bir doğrudan ısıtma periyodu nedeniyle, ekstrakte edilen pektin, termal bozulmaya uğrar ve bu, pektinin fizikokimyasal ve fonksiyonel özelliklerinde istenmeyen değişikliklere neden olabilir. Bu nedenle, istenen pektin verimi ve kalite özelliklerine sahip pektin elde etmek için yeni pektin ekstraksiyon metotlarının araştırılması veya mevcut metotların modifikasyonunun yapılması gerekmektedir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon (MDE) ile istenen ekstraksiyon veriminin yükselmesi sonucu daha yüksek kalite sağlamak için çeşitli kaynaklardan pektinin çıkarılmasında kullanılmaktadır. Ülkemizde pektin talebi oldukça fazladır. Bu nedenle pektin üretiminde kalan atıkları değerlendirme amaçlı adsorban olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. Böylece uygun maliyetli bir adsorban elde edilmiş olacak ve atıkların elden çıkarma problemlerine çözüm olabileceği belirlenmiştir(Guo, et al., 2012).

Bu çalışmada, boyarmaddenin sudan uzaklaştırılması için MDE ile elde edilen pektin üretimi atığı olan portakal kabuğunun piroliziyle oluşturulan aktif karbon adsorban olarak kullanılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorban olarak seçtiğimiz bio aktif karbonun veriminin kıyaslanabilmesi için bentonitle karıştırılarak elde edilen bio aktif karbon, ticari aktif karbon, bentonit ve tek başına kuru kabuk adsorban olarak kullanılmıştır. Boyarmadde konsantrasyonu, adsorban dozu ve sıcaklık gibi atıksu arıtımını etkileyen parametreler adsorpsiyon çalışmalarında incelenmiştir. Çalışmanın sonraki aşamalarında ise, boyarmaddenin giderimindeki adsorpsiyon işlemindeki denge ilişkisini tarif eden adsorpsiyon izotermleri için Langmuir, Freundlich, Temkin modellerine uyumu araştırılmıştır. Çözünme

hızını ve adsorbatın çözelti ara yüzünde kalma süresinin nasıl kontrol edildiğini gösteren adsorpsiyon kinetiği için ise yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetiği modellenmiş olup en uygun modellemeler saptanmıştır. Ve böylece endüstriyel olarak kullanılabilecek bu çalışmanın en iyi koşulları belirlenmiş olmaktadır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.BOYARMADDELER VE ÖZELLİKLERİ

Boyarmaddeler temel olarak renk vermek için yüzeylere ya da kumaşlara bağlanabilen kimyasal bileşiklerdir (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014). Boyanmak istenen yüzey, boya ile fiziksel ve kimyasal bir etkileşime girdiğinden, yapılan işlem kazıma, yıkama, silme gibi fiziksel işlemlerle geri alınamaz. Boyarmadde üretiminde en çok dikkat edilen özellik haslık olup, çeşitli zorlu koşullarda maddenin rengini koruyabilmesi özelliğidir. Boyarmaddeler doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılmaktadır. 19. yüzyıl ortalarına kadar doğal boyarmaddeler kullanılmakta olup sonrasında sentetik boyarmaddelerin üretimi ve geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır.

Dünya çapında 10.000'in üzerinde farklı boya ve maddelerin endüstriyel olarak kullanıldığı ve 750 bin tonun üzerinde sentetik boya üretildiği tahmin edilmektedir (Chequer, Oliveira, Ferraz, Cardoso, Zanoni, & Oliveira, 2013). Bu boyarmaddelerin kullanımı her geçen gün artmaktadır. Kullanım alanının % 80'ini oluşturan tekstil endüstrisinde yün, selülozik elyaf, sekonder ve triasetat elyafları, polyester elyaf, poliamid elyaf, akrilik elyaf gibi ürünlerin boyanması için kullanılmaktadır(Waring & Hallas, 1990). Bunların dışında fotoğraf endüstrisinde, gıda maddelerinde, kozmetik endüstrisinde, ilaç, plastik, deri, lastik, kağıt, otomotiv, makine, inşaat, cam, porselen sanayileri gibi bir çok alanda kullanılmaktadır(Koçak, 2011).

2.2.BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Boyalar kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler. Boya sınıflandırmasındaki ilk yaklaşımda boya kimyagerleri tarafından azo boyalar, antrakinon boyaları, ftalosiyanin boyaları gibi terimler kullanılmıştır. İkinci yaklaşımda ise boya teknisyenleri tarafından pamuk için reaktif boyalar, polyester için dispers boyalar gibi terimler kullanılmıştır(Hunger, 2003).

2.2.1. Uygulama Yöntemlerine Göre Boyarmaddeler

Bu sınıflandırma, kimyasal yapılarını ayrıntılı incelemeden boyaların kullanım alanları ve uygulama yöntemleri dikkate alınarak yapılır. Bu sınıflandırma Colour Index (C.I.) tarafından kabul edilen ana sistemdir. Bu renk indeksi boyanın üreticisi, boya özellikleri ve uygulama alanları gibi konularda bilgi veren uluslararası kaynak olarak kabul edilen bir yayındır.

2.2.1.1.Reaktif Boyalar

Reaktif boyaların en önemli özelliği, uygulama işlemi sırasında renklendirilecek olan substrat ile kovalent bağlar oluşturmalarıdır. Bu nedenle boya molekülü tekstil elyaflarında mevcut olan OH, SH ve NH_2 gruplarıyla ekleme veya değiştirme reaksiyonuna girebilen spesifik fonksiyonel gruplar içerir.

Azo boyarmaddeler, metal kompleks azo boyarmaddeler, antrakinon boyarmaddeler, trifendioksazin, formazan, ftalosiyanin gibi tüm kromoforlar reaktif boyaların sentezinde kullanılmaktadır. Reaktif boyalara örnek olarak reaktif sarı 3, reaktif mavi 163, reaktif yeşil 15 vb. gösterilebilir.

2.2.1.2.Dispers Boyalar

Dispers boyalar suda çözünebilirliği düşük olan boyarmaddeler olup, hidrofobik elyaf ve kumaşların boyanması ve basılması için kullanılmaktadır. 1924'ten 1930'a kadar boyarmadde macun olarak piyasaya sürülmüşken, sonrasında toz haline getirilerek satışı yapılmıştır. 1950 yılından beri özellikle polyester olan sentetik elyafların boyanmasında kullanılmaktadır. Dispers boyalara örnek olarak dipsers kırmızı 177, dispers turuncu 29, dispers sarı 82 vb. gösterilebilir.

2.2.1.3.Direk Boyalar

Direk boyalar, doğal ya da rejenere selülozdan yapılmış pamuk, jüt, viskoz, kağıt gibi malzemelerin boyanmasında kullanılmaktadırlar. Uygulama kolaylıkları, uygun fiyatları sebebiyle tercih edilmektedirler. Direk boyalara örnek olarak direk kırmızı 23, direk turuncu 26, direk mavi 78 vb.gösterilebilir.

2.2.1.4.Antrakinon Boyalar

Neredeyse renksiz olan antrakinon içerisine oksokromların girmesiyle hemen hemen tüm boya renklerini elde edecek tonlar sağlanmış olur. Molekül içindeki sübstitüentlerin (örn: H, Cl, OCH_3, OH, $NHCH_3$..) tipleri ve konumları tonları belirler.

3 ana boya tipi vardır. Bunlar;

-Nötr boyalar: dispers, küp ve solvent boyaları içerir,

-Anyonik boyalar: asit, direk ve reaktif boyaları içerir,

-Katyonik boyalar: asit grupları içeren modifiye edilmiş poliakrilonitril gibi elyaflar için olan boyaları içerir.

Antrakinon boyalara örnek olarak dispers mavi 72, küp kırmızı 13, asit mavi 62 vb. gösterilebilir.

2.2.1.5.İndigoid Boyalar

Binlerce yıl önce IndigoferaTinctoria bitkisinden, yün keten gibi tekstil ürünlerini boyayabilen mavi bir boya elde edilmiştir. Üretimi büyük ölçülerde yapılmış olup günümüzde de önemini korumaktadır. İndigoid boyalara örnek olarak 6,6’ dibromoindigo olarak bilinen erguvan moru, indigo boyar maddesi vb. gösterilebilir.

2.2.1.6.Kükürt Boyalar

Selülozik elyafları boyamada kullanılır. Başlıca kullanım alanları kadife, iş elbiseleri, sırt çantaları olmak üzere polyester pamuk karışımlarının boyanmasında sıkça kullanılmaktadır. İpek, deri, kağıt, tahta boyamada da kullanılmaktadır. Kükürt boyar maddelerine örnek olarak kükürt siyahı 6, kükürt siyahı 7, kükürt sarısı 4 vb gösterilebilir.

2.2.1.7.Katyonik Azo Boyalar

Önceleri deri, plastik, kağıt, balmumu boyamada oldukça fazla kullanılmakta iken, günümüzde ağartılmış sülfit selülozu renklendirmede çokça kullanılmaktadır. Ticari olarak en çok kullanılan örneği mono azo boyarmaddesi olup dispers kırmızı 1 olarak

adlandırılmaktadır. Bazik sarı 15, bazik mavi 54, bazik kırmızı 29 da bu boyar madde grubuna örnek olarak verilebilir.

2.2.1.8.Asit Boyalar

Asit boyalar yapısındaki karakteristik farklara rağmen ortak özelliğini oluşturan suda çözünmesini sağlayan iyonik sübstitüentlere sahiptir. Birçok çeşidi olan bir boya grubudur. Boyama ortamları asidik olduğu için bu isim verilmiştir. Genellikle sülfonik asit grupları hidrofilik sübstitüent olarak işlev görürler. Yün, poliamid, ipek ürünlerin boyanmasında kullanılırlar. Bu boyarmadde grubuna örnek olarak asit mavi 92, asit sarı 17, asit siyah 194 vb. verilebilir.

2.2.1.9.Solvent Boyalar

Solvent boyalar yapısında sülfonik asit, karboksilik asit gruplarına sahiptir. Bu boyalar suda çözünmezler ancak farklı organik çözücü türlerinde çözünmektedirler. Poliakrilonitril, polistiren, polimetakrilatlar, polyester gibi ürünlerin boyanmasında kullanılmaktadırlar. Solvent boyalara örnek olarak solvent sarı 56, solvent kırmızı 111, solvent siyah 3 vb. verilebilir.

2.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

Boyaların sınıflandırılması için en uygun sistem birçok avantaja sahip olan kimyasal yapılarıdır. Boyalar azo boyalar (güçlü, düşük maliyetli), antrakinon boyaları (zayıf, yüksek maliyetli) gibi karekteristik özelliğe göre sınıflandırılabilir.

En çok yaygın kullanımda olan hem boya teknisyenlerinin hem kimyagerlerin kullanmış olduğu ortak sınıflandırmadır. Örneğin azo sarısı, antrakinon kırmızısı, ftalasiyanin mavisi gibi ifadelerle tanımlanabilir. Boyaların yapısal ilişkileri gösterilerek yapılan bu sınıflandırma da renk indeks sınıflandırmasının özünü koruyarak üzerinden basitleştirme ve güncelleştirme yapılabilir.

Bu sınıflandırma boyaların kimyasal kromofor gruplarına göre yapılmıştır. Böylece boyanın karakteristik özelliği kolayca belirlenebilir.

2.2.2.1.Azo Kromoforları

En önemli renk veren (kromofor) grubudur. Azo boyaları, tüm ticari boyaların % 50'sinden fazlasını oluşturan diğer tüm sınıflara göre daha çok işlevi olan bir boya grubudur. Yapısında en az bir azo grubu içerirler. Boyalar sadece benzen naftalen gibi aromatik gruplar içeriyorsa karboksilik azo boyaları olarak adlandırılır. Bir veya daha fazla heterosiklik grup içeriyorsa bu boyalar heterosiklikazo boyaları olarak adlandırılır. En çok kullanılan örneği dispers kırmızı 1'dir.

2.2.2.2.Antrakinon Kromoforları

İkinci en önemli boya sınıfını oluşturur. Aynı zamanda eski boyaların bazılarını da içerir. Doğal olmayan azo boyalar yerine doğal kırmızı boyaları oluşturmaktadır. Düşük etkinlikleri olmasına rağmen ticari olarak yararlı boyaların üretiminde önemli bir yere sahiptirler. Üretiminde antrakinona NH_2, OH gibi güçlü elektron veren gruplar eklenir. Dispers kırmızı 60 bu boya grubuna örnektir.

2.2.2.3.İndigoid Kromoforları

Bilinen en eski organik boya sınıflarından birini temsil eder. Günümüzde büyük öneme sahip olup neredeyse tüm kot pantolon ve ceketleri boyamak için kullanılmaktadır. Boyama yüksek miktarda tutulup daha sonra aşamalı olarak soldurarak mavi tonlarını elde ederek gerçekleşir.

2.2.2.4.Katyonik Boya Kromoforları

Katyonik boyalar moleküllerinde pozitif bir yük taşırlar. Tuz oluşturan karşı iyonu çoğu durumda düşük moleküler kütleli bir inorganik veya organik asidin renksiz anyonudur. Bu boyaların çoğu alkali ilavesiyle suda çözünmeyen boya bazlarına dönüştürülebilirler. Genellikle sentetik elyaflar, kağıt, deri gibi yüzeylerde kullanılırlar.

2.2.2.5.Ftalosiyanin Kromoforları

Ftalosiyanin kromofor grubu en önemli kromofor gruplarından biridir. Renkleri kırmızımsı maviden sarımsı yeşile değişen bir organik boya sınıfı tanımlamak için kullanılmıştır. Ftalosiyaninlerin kendileri doğada oluşmaz. Renk verme haslıkları yüksek olduğundan çokça tercih edilmektedir. Direk mavi 86 bu boya grubuna örnektir.

2.2.2.6.Kükürt Bileşikleri Kromoforları

Kükürt boyaları, hem hazırlanma, uygulama hem de kimyasal yapıları açısından özel bir boya sınıfıdır. Genellikle pamuk ve diğer selülozik elyaflara uygulanır. Suda çözünmeyen boyalardan olduğu için öncelikle bazik ortamda suda çözünür hale getirilir, işlem bitiminde yükseltgenerek tekrar suda çözünmez hale getirilir. Kükürt sarısı 5, kükürt turuncusu 1, kükürt mavisi 9 gibi örnekleri mevcuttur.

2.2.2.7.Metal Kompleks Kromoforları

Metal kompleks boyalardaki metaller ağırlıklı olarak krom ve bakır ve az miktarda kobalt, demir ve nikeldir. İlk kullanımı, orta çağa kadar dayanmaktadır ve günümüze kadar önemini korumuştur. Özellikle koyu tonların boyanmasında yüksek haslıklara sahiptir. Bakır ile kompleks oluşturmuş olan direk mavi 93 bu gruba örnek verilebilir.

2.2.2.8.Polimetin Kromoforları

Metin boyaları, iki terminal grubu X ve Y arasında konjuge çift bağların bir sistemini oluşturan bir metal grubu zinciriyle karakterize edilir. X ve Y sübstitüentlerinden biri bir elektron alıcısı, diğeri ise bir elektron vericisidir. Boyalar katyonik, anyonik veya nötr olabilir. Metin boyaları, genişletilmiş konjuge çift bağ sistemine sahiptir. Bu nedenle çok sayıda rezonans yapısı formüle edilebilir. Siyanin boyaları en iyi bilinen polimetin boyalarıdır. Günümüzde ticari kullanımları gümüş halojenür fotoğrafçılığı için hassaslaştırıcı boyalar ve optik veri depolama ve diğer (biyo) görüntüleme uygulamaları için kızılötesi emiciler olarak sınırlandırılmıştır.

2.2.2.9.Diğer Kromofor Gruplar

Bu boyarmaddelerin dışında sınıflandırmaya girmeyen birçok boyarmadde mevcuttur. Nitro boyaları, stilben boyaları, formazan boyalar, trifenodioksazin boyalar bu gruba örnek verilebilir.

2.3.BOYARMADDELERİN ÇEVREYE ETKİLERİ

Üreticiler ve müşteriler her zaman belirli bir boya üretiminin veya kullanımının insanlar veya çevre açısından yüksek derecede toksikolojik veya ekolojik risk oluşturup oluşturmadığı

sorusuyla karşı karşıya kalmaktadır. Bu riskleri ortadan kaldırmak veya en azından yasal olarak kabul edilebilir seviyelere indirmek çok önemlidir. Bir boyanın fiziksel, kimyasal, toksikolojik ve ekolojik özelliklerinin değerlendirilmesi ve çevre üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi oldukça önemlidir(Hunger, 2003).

Tekstil, kağıt, kozmetik, ilaç, otomotiv, lastik, mürekkep vb. çeşitli endüstriler, ürünlerini renklendirmek için çok miktarda boya kullanır. Bunlardan en çok boyarmadde tüketimini oluşturan tekstil boyama endüstrisinde, çok miktarda boya kullanımına bağlı olarak, çeşitli niteliklerde ve farklı tipte atık sular üretilir (Mondal, Purkait, & De, 2018).

Tekstil endüstrisinde boyama için seçilen boyaların özelliklerinden bağımsız olarak, tüm boyama işlemlerinin son işlemi, önceki adımlarda elyafa sabitlenmemiş orjinal ya da hidrolize boyaların fazlalıklarının giderilmesi için banyolarda yıkanma işlemidir. Bu banyolarda, boyama işleminde kullanılan boyaların yaklaşık % 10-50'sinin kaybolduğu ve çevreyi önemli miktarlarda atık su ile kirlettiği bilinmektedir (Chequer, Oliveira, Ferraz, Cardoso, Zanoni, & Oliveira, 2013). Yani bir tekstil fabrikasında 1 kg kumaş üretmek için yaklaşık olarak 0,08-0,10 m^3 su kullanılır. Buda demek oluyor ki, günde yaklaşık 12–20 ton tekstil işlemek için yaklaşık 1000–3000 m^3 su boşalmaktadır (Mondal, Purkait, & De, 2018).

Doğal suların kirlenmesi ise modern toplumdaki en büyük sorunlardan biri haline gelmiştir (Chequer, Oliveira, Ferraz, Cardoso, Zanoni, & Oliveira, 2013). Uzun zaman önce boyaların toksikolojik ve ekolojik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Bugün sayısız yasa ve yönetmelik, üreticilerin her bir maddenin tehlike potansiyelini değerlendirmesini gerektirmektedir (Hunger, 2003), (Christie, 2007).

Boyarmaddelerin ekolojik açıdan zararlarına değinmek gerekirse bilinen en önemlisi sudaki organizmalar için çok toksik olmasıdır. Boyarmadde içeren atıklar, boyama işlemi sırasında kaybedilen orijinal renklerden, ilgili pestisitlere ve ağır metallere kadar uzanan ve uygun şekilde arıtılmadıklarında, su kaynaklarının ciddi kirlenmesine neden olabilen birçok kirleticinin karmaşık karışımlarıdır. Bu yüzden su kütlelerinde kalan materyaller, yüksek bir organik yük olur ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) artırır, düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonları, güçlü renk ve düşük biyolojik bozunabilirlik içeren atık suları oluşturur. Görsel kirlenmeye ek olarak, su kütlelerinin bu bileşiklerle kirlenmesi, örneğin güneş ışığının su içinden geçişini engelleyerek, özellikle su kütlesinin fotosentezini ve oksijenasyon

işlemlerini etkilemiş olur (Chequer, Oliveira, Ferraz, Cardoso, Zanoni, & Oliveira, 2013) vefotosentetik aktiviteyi sınırlandırarak oksijen eksikliği üretir ve sudaki doğal dengeyi bozar (Mondal, Purkait, & De, 2018). Ayrıca, boyalar balık türlerinde kanserojen, mutajenik veya teratojenik etkiye sahiptir (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

Bunlar ile beraber toksikolojik açıdan zararları incelendiğinde akut toksisite, cildin ve gözlerin tahriş edilmesi, tekrarlanan uygulamalardan sonra toksisite, duyarlılık, mutajenite ve kanserojenite ile ilgili çeşitli çalışmalar literatürler de bulunmaktadır (Hunger, 2003).

Bazı boya grupları hakkında yapılmış olan toksikolojik ve ekolojik çalışmalara göre (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014) reaktif boyalar suda çözünürdür ve boyaların % 5-10'u boya banyosuna gider ve çevrede ciddi sıkıntılara neden olan son derece renkli atıklar verir. Kimyasal olarak stabil ve biyolojik olarak parçalanabilirliği az olan bu reaktif boyaların işlenmemiş geleneksel arıtma tesislerinden geçmesi muhtemeldir, bu nedenle bunların giderilmeleri büyük önem taşır. Bazik boyalar da toksiktir ve alerjik dermatite, cilt tahrişine, mutasyonlara ve hatta kansere neden olabilir. Katyonik boyalar insanlarda kalp atış hızı, şok, kusma, siyanoz, sarılık, kuadripleji, heinz vücut oluşumu ve doku nekrozunun artmasına neden olabilir (Mondal, Purkait, & De, 2018). Azo boyalarında bulunan aromatik aminler, mesane kanseri, cilt tahrişi, kontakt dermatit, lakrimasyon, egzoftalmi, kalıcı körlük, rabdomiyoliz, akut tübüler nekroz süpresen, kusma gastriti, hipertansiyon, vertigo, ödem, solunum sıkıntısı üzerine risk oluşturmaktadır (Mondal, Purkait, & De, 2018). Dahası, araştırmalar, özellikle en önemli sınıf olan azo boyarmaddelerin ve bunların yan ürünlerinin, insan sağlığına zarar veren kanserojen ve mutajenik olabileceğini göstermiştir (Chequer, Oliveira, Ferraz, Cardoso, Zanoni, & Oliveira, 2013). Benzer şekilde antrakinon bazlı boyalar degradasyona en dayanıklı boyadır ve atık sularda uzun süre renk kalır (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

Atık su arıtma sistemleri ve su arıtma tesisleri, rengin ve renklerin giderilmesinde etkisizdir. Bunları ortamdan uzaklaştırmanın zorluğu, bu bileşiklerin yüksek stabilitesine bağlanabilir, çünkü bunlar talepleri karşılamak için biyolojik bozulmaya karşı koyacak şekilde tasarlanırlar (Chequer, Oliveira, Ferraz, Cardoso, Zanoni, & Oliveira, 2013).

Atık suların çevreye boşaltılmasıyla ilgili yukarıda belirtilen tüm sorunlara dayanarak, boyaların atık sulardan uzaklaştırılmasında etkili olan alternatif işlemlerin bulunmasının bir

ihtiyaç olduğu açıktır (Chequer, Oliveira, Ferraz, Cardoso, Zanoni, & Oliveira, 2013). Bu nedenle, farklı atık su atıklarından boyaları gidermek için spesifik yöntem ve teknolojilere odaklanılması gerekmektedir (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

Maliyetli boyaların atık su karışımlarından ayrılması ve tekrar kullanılması, işlemin ekonomisi göz önüne alındığında ilave bir avantaj olabilir (Mondal, Purkait, & De, 2018).

2.4.ATIKSULARDAN BOYARMADDE GİDERİM YÖNTEMLERİ

Boyalar ve pigmentler, oldukça görünür maddelerdir. Bu nedenle çevreye salınan çok az miktarda boya bile olsa sularda fark edilmektedir. Estetik kaygıların ötesinde çevreye verdiği zararlardan ötürü renk giderim işlemleri büyük önem taşımaktadır. Biyolojik bozunmaya karşı direnç gösteren bu boyarmaddelerin atık sulardan ekonomik ve etkili bir biçimde uzaklaştırılması oldukça zor bir işlemdir ve arıtılması için yüksek maliyet problemi ortaya çıkmaktadır. Atık sularda kullanılan geleneksel arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır.

Renk giderim yöntemleri; biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemler olarak üç kategoriye ayrılmaktadır. Hepsinin ayrı avantaj ve dezavantajları mevcuttur (Sharma, 2015).

2.4.1. Biyolojik Yöntemler

Son yıllarda, atık sudan boyaları biyolojik olarak parçalama ve adsorbe etme kabiliyetine sahip mantar, bakteri ve yosun gibi bazı mikroorganizmalar ile yapılan biyolojik arıtıma dikkat çekilmiştir. Biyolojik proseslerin boya atık suyunun giderilmesi için uygulanması nispeten düşük maliyetli, çevre dostu ve daha az ikincil çamur ve toksik olmayan son ürünler üretilmesi gibi birçok önemli avantaj sunar. Boya atık suyunun giderilmesi için mikroorganizmaların kullanılması üzerine yapılan araştırmaların çoğu, Cunninghamellaelegans, Aspergillusniger, Bacilluscereus, Chlorella sp. ve ayrıca Citrobacter sp. mikroorganizmaları üzerinedir. Her mikroorganizmanın uyarlanabilirliği ve etkinliği, mikrobiyal renk gideriminin etkinliğini etkileyen en önemli faktörlerdir. Bu nedenle, boya atık su arıtımı için pratik bir biyoproses geliştirmek için, boyaları bozabilecek mikroorganizmaların sürekli olarak incelenmesi gerekir. Bununla birlikte, mikroorganizmaların uygulanması teknik kısıtlamalar, biyolojik arıtmanın geniş bir alan gerektirmesi gibi sebepler nedeniyle uygulamada zorluk oluşturmaktadır. Biyolojik arıtma, mevcut geleneksel biyolojik bozunma işlemlerini kullanarak tatmin edici bir renk

eliminasyonu sağlayamamaktadır. Ayrıca, birçok organik molekül suda çözünmelerine rağmen, diğerleri kimyasal kompleks yapıları ve sentetik kökenleri nedeniyle parçalanamazlar.

Tüm biyolojik atıksu arıtma yöntemleri ana fikri; atık sudaki organik malzemelerle beslenen ve böylece BOİ azaltan bakterilerle temas sağlamasıdır. Başka bir deyişle, biyolojik arıtmanın amacı BOİ azaltımıdır. Su ortamındaki mikrobiyolojik metabolizmanın doğal süreci, atık suların biyolojik arıtımından faydalanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemi genellikle biyolojik reaktörlerden ve üretilen biyokütleyi veya çamuru çıkarmak için çökeltme tankından oluşur. Hem belediye hem de endüstriyel atık sular için uygulanabilecek biyolojik prosesler aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılmaktadır (Sharma, 2015).

2.4.1.1.Aerobik ve Anaerobik Prosesler

Aerobik havanın varlığı anlamına gelir (oksijenli ortam); anaerobik ise havasız ortam (oksijensiz ortam) anlamına gelir. Bu iki terim, belirli bir atık sudaki organik safsızlıkların bozulmasında ve biyoreaktörün çalışma koşullarında rol oynayan bakteri veya mikroorganizmaların türü ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle, aerobik arıtma işlemleri havanın varlığında gerçekleşir ve organik safsızlıkların karbon dioksit, su ve biyokütle haline getirilmesinde oksijen kullanan mikroorganizmalar kullanılır. Öte yandan, anaerobik arıtma işlemleri, organik safsızlıkların asimilasyonu için hava gerektirmeyen bu mikroorganizmalar tarafından hava yokluğunda meydana gelir. Anaerobik arıtma işleminde organik asimilasyonun nihai ürünleri metan, karbondioksit ve biyokütledir.

Yapılan bir çalışmada, gram negatif bakteri (*Aeromonas sp., Pseudomonasluteola* ve *Escherichiacoli*), gram pozitif bakteri (*Bacillussubtilis* ve *Staphylococcusaureus*) ve aktif çamur (hem gram negatif hem de gram pozitif'den oluşan bakteriler), reaktif mavi, reaktif kırmızı, reaktif mor ve reaktif sarı gibi reaktif boyaların uzaklaştırılmasında biyosorbent olarak kullanıldığı görülmüştür. Gram negatif bakteriler, hücre duvarı bölümündeki daha yüksek lipid içerikleri nedeniyle gram pozitif bakterilerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Yapılan başka bir araştırmada anaerobik kanatlı bir reaktör kullanarak boya atıkları arıtılmış ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve renk seviyesinde önemli bir azalma olduğu görülmüştür. Yapılan başka bir araştırmada ise, kongo kırmızısı boyayı işlemden geçirmek için bir yukarı akış anaerobik çamur battaniyesi-aerobik karıştırılmış tank

reaktörü sıralı sistemi kullanıldığında yine KOİ ve renk seviyesinde önemli bir azalma olduğu görülmüştür. Bunlar gibi pek çok çalışma mevcuttur. Bu gibi birçok bakteri ile sağlanan biyosorpsiyon çalışmaları mevcuttur. Bu çalışmalarda mikroorganizmaların uygunluğu, renk giderim yüzdeleri, çalışmanın ortam koşulları (pH, °C) incelenmektedir.

Tekstil atıklarının arıtılması için anaerobik ve aerobik işlemler birlikte veya ayrı ayrı kullanılmaktadır. Geleneksel biyolojik prosesler, boyarmadde atık suyunun arıtılması için etkili değildir, çünkü birçok ticari boyarmadde, kullanılan organizma için toksiktir ve çamur kabarması, yükselen çamur sorunları ile sonuçlanır. Pek çok tekstil kimyasalı ve boyasının biyolojik olarak parçalanabilirliğinin düşük olması nedeniyle, biyolojik arıtma tekstil endüstrisi atık suları için her zaman etkili değildir. Boyaların biyolojik olarak parçalanması zor olsa da, birçok araştırmacı bu konuya ilgi duymaktadır (Sharma, 2015).

2.4.2. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atıklarının, oksidasyon ve indirgeme gibi renk gideriminde kilit kimyasal metotları bulunmaktadır. En yaygın olarak incelenen kimyasal renk giderme yöntemi, işlemin basitliği nedeniyle oksidasyondur. Bu işlemde, boya molekülleri oksitlendiğinden, boya yapısına ve kullanılan oksidanın gücüne bağlı olarak karbondioksit, su, azot, aldehitler, asitler ve sülfatlar küçük renksiz moleküller halinde parçalanırlar. Boyaların kimyasal oksidasyonu tipik olarak, klor ve klor dioksit, ozon (O_3), hidrojen peroksit ve permanganat gibi oksitleyici ajanların kullanımını içerir (Singh & Arora, 2011).

2.4.2.1.Direk Kimyasal Oksidasyon

Sodyum hipoklorit (katı formunda klor) kullanarak yapılan geleneksel kimyasal oksidasyon, suda çözünür boyalar içeren (asit, doğrudan, metal kompleks, reaktif boyalar gibi) tekstil atıklarının renginin giderilmesi için uzun süredir kullanılmaktadır. Bununla birlikte, suda çözünmeyen dispersiyon ve vat boyaları klor renk bozulmasına karşı dirençlidir. Diğer taraftan, reaktif boyaların renklerinin temizlenmesi uzun iyileştirme süresi gerektirir. Klor işlemi, insanlara ve çevreye zararlı olan halojenli hidrokarbonlar gibi toksik klorlu organiklerin üretilmesine ve arıtılmış suyun adsorbe edilebilir organik halojenürlerin içeriğinin artmasına neden olur. Son zamanlarda, reaktif sarı 15, reaktif sarı 84, reaktif turuncu 16, reaktif kırmızı 120, reaktif kırmızı 141, reaktif kırmızı 198, reaktif mavi 19, reaktif mavi 49 ve reaktif siyah 5 gibi reaktif boyalar içeren atık suları çözmek için klor

jenerasyonuna dayalı bir elektrolitik proses kabul edilmiştir. Tüm reaktif boyalar (100 mg/L), bir destekleyici elektrolit konsantrasyonunda (1,5 g/L NaCl) ve mevcut yoğunluğunda (36,1 mA/cm^2) tam bir boya giderimini göstermiştir. KOİ ve toplam organik karbon (TOK) giderimi, farklı reaktif boyalar için olumlu sonuçlar vermiştir. Genel olarak, daha yüksek moleküler ağırlıklı diazo bileşikleri içeren triazinin, tam renk giderimi için mono azo veya antrakinon içeren boyalardan daha fazla zaman aldığı rapor edilmiştir.

Ozon, yüksek reaktivitesi nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir diğer oksidandır. Birçok boya ile, genellikle iyi renk giderme verimleri sağlar. Son derece güçlü bir oksidandır ve birçok boya sınıfı ile hızla reaksiyona girer. Ozon molekülü seçicidir ve kromoforların doymamış bağlarına saldırır. Bu nedenle, ozon etkisiyle renk giderimi hızlıdır, ancak kromoforun parçalanması düşüktür. Tercihen, organik asitler, aldehitler ve ketonlar gibi kısmen okside olmuş yan ürünlere yol açar. Ozonlama, işlem sırasında hiçbir kimyasal çamur oluşmaması avantajları nedeniyle renk giderimi için umut verici bir araç olarak kabul edilir ve renkli organik atıklara ek olarak bir adımda da çıkarılır. Ayrıca, ozonlama aparatının kurulumunda kolaylık, ayrıca işlem kolaylığı ile bağlantılı alan ekonomisi, çok verimli ve daha az zararlı olarak kabul edilir, çünkü başka hiçbir kimyasal madde gerekli değildir ve artık ozon oksijene kolayca ayrıştırılabilir. Son literatür çalışmalarında ozonlama işleminin, reaktif kırmızı 194 ve reaktif sarı 145 gibi boyalar içeren tekstil atıklarının biyolojik bozunmadaki renk giderimi ve iyileştirilmesinde potansiyel bir alternatif olduğu öne sürülmüştür.

Hidrojen peroksit, atık su renk gideriminde yaygın olarak kullanılan bir diğer oksidandır. Hidrojen peroksit muamelesi, krom boyalar, fıçı boyalar ve kükürt boyaları gibi suda çözünmeyen boyaların çoğunun oksidatif renk bozulmasına yol açmaktadır. Hidrojen peroksit stabildir ve boyaları atık sudaki oksijen miktarındaki bir artışla okside eder ve KOİ'nin azalmasına neden olur. Hidrojen peroksit oksidasyonu sırasında üretilen reaksiyon yan ürünleri, klor ve ozon işlemlerinden elde edilenlere kıyasla zararlı ve toksik değildir. Katalizlenmemiş olan işlem (yani aktivasyon olmamış) bazı boyaları tahrip edebilir, ancak oksitlenmesi daha zor olan boyaları tahrip edemez. Bu koşullar altında, içinde mevcut olan boyarmaddenin yapısına bağlı olarak atık su renginin kısmi bir şekilde bozulması görülür ve ayrıca uzun reaksiyon süresi, ekipman için daha fazla alan ihtiyacı ve her şeyden önce yüksek işletme maliyeti gibi sınırlamalarla karşı karşıya kalır (Singh & Arora, 2011).

2.4.2.2.İleri Oksidasyon Prosesleri

Oksidasyon işlemlerinin geliştirilmesi, konvansiyonel kimyasal oksidasyon tekniklerinin hem renginin hem de KOİ gideriminin olağan düşük verimliliğinin üstesinden gelmiştir. İleri oksidasyon proseslerini oluşturan bu yöntemler, ozon ve hidrojen peroksit (O_3, H_2O_2) gibi oksitleyici ajanlar inorganik katalizörlerin varlığında (Fe (II), Mn (II) ve TiO_2) veya ışınlama kaynağının varlığında veya yokluğunda kullanılabilir. İleri oksidasyon proseslerinden biri Fe (II) tuzlarının (Fenton reaktifi) varlığında H_2O_2 kullanılması, hem oksidasyon hem de pıhtılaşmayı birleştirme avantajına sahiptir. Hidrojen peroksit bazlı oksidasyon işlemi genellikle ozon tarafından aktive edilir; ultraviyole (UV) ışığı; Fe (II), Cu (II) gibi inorganik tuzlar üretebilir.

Fenton reaktifi, canlı biyokütlelere karşı toksik olmaması nedeniyle biyolojik olarak bozulmaya dirençli olan bu tür atıksuların arıtılmasında kullanılan bir kimyasal maddedir. Fenton'un boya atık suyunun koagülasyon, yakma ve biyobozunmasız ve arıtılmadan arındırılması için kullanılmasının fazlasıyla kanıtlandığı görülmüştür. Yapılan bir çalışmaya göre, fenton reaktifinin, bozulmaya karşı direnç gösteren ve yüksek KOİ değerine sahip olan reaktif sarı 15 üzerinde renk giderimi olduğu görülmüştür. Fenton reaktifi kullanılarak oksidasyon işlemi ile sulu çözeltide asit, reaktif, direkt, katyonik, dispers ve vat boya sınıflarında da renk giderimi sağlanmaktadır. Ancak disperse ve vat boyaları gibi suda çözünmeyen boyalar düşük renk giderimi göstermektedir. Bununla birlikte, fenton prosesinin en büyük dezavantajı, reaktifin ve boya moleküllerinin topaklaşması ve asidik aralıkta çalışma pH'ı gerekmesi nedeniyle çamur oluşmasıdır (Singh & Arora, 2011).

2.4.2.3.Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokoagülasyon, organik atıkların tekstil atıksularından çıkarılması için laboratuvar ölçeğinde sentetik veya gerçek atık su arıtma numuneleri içeren tekstil boyaları üzerinde geniş çapta araştırılan ve kimyasal olarak aşırı kimyasal madde kullanımını azaltması ve daha az miktarda çamur üretimi için ilgi gören diğer ekonomik bir yöntemdir. Elektrokoagülasyon işleminin etkinliği boyarmadde tipine ve kullanılan elektrot çiftine bağlıdır. İşlem esnasında boyalar tamamen tahrip olur ve karbondioksit ve suya mineralleşir. Elektrolitik işlem, düzleştirici maddeler gibi tekstil yardımcı maddeleri ile birlikte dispers, reaktif ve asit boyalarının çıkarılmasında etkilidir. Elektrokimyasal oksidasyon, tekstil atıklarından renk,

BOİ, KOİ, TOK, askıda katı madde ve krom, bakır ve çinko gibi ağır metallerin çıkarılması için nispeten yeni olan başka bir güvenilir teknolojidir. Ancak son derece uzun temas süreleri gerektirmektedir. İşlemin etkinliği potansiyel fark ve akım yoğunluğu, elektrotların yapısı ve sayısı ve onları ayıran mesafe, pH ve çözeltinin tuz konsantrasyonu gibi birkaç parametreye bağlıdır (Singh & Arora, 2011).

2.4.3. Fiziksel Yöntemler

(Singh & Arora, 2011)

2.4.3.1.Adsorpsiyon

Adsorpsiyon terimi, bir maddenin iki faz arasında (sıvı-katı ara yüzü veya gaz-katı ara yüzü) ara yüzündeki birikimini ifade eder. Ara yüzde biriken maddeye adsorbat ve adsorpsiyonun meydana geldiği katı adsorban olarak adlandırılır. Çevresel iyileştirme amacına gelince, adsorpsiyon teknikleri, sulardan, özellikle geleneksel biyolojik atık su arıtma işlemlerinden hemen hemen etkilenmeyen bazı kimyasal kirletici sınıflarını uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

Atık su arıtımında adsorpsiyon yönteminin kullanılması, biyolojik yöntemler için çok kararlı olan kirleticilerin giderilmesindeki etkinliği nedeniyle son yıllarda daha popüler hale gelmiştir. Adsorpsiyon, yüksek kalitede su üretebilen ekonomik olarak uygulanabilir bir işlemdir. Sentetik boyalar, geleneksel yöntemlerle atık sulardan etkin bir şekilde alınamadığından, ucuz ve verimli katı desteklerde sentetik boyaların adsorpsiyonu, atık sulardan çıkarılmaları için basit ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilir. Çok çeşitli inorganik ve organik desteklerin adsorpsiyon özellikleri ölçülmüş ve sentetik boyaları çıkarma kapasiteleri değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik olarak gerçekleşmektedir (Sharma, 2015). Adsorpsiyonun, esneklik ve tasarımının basitliği, ilk maliyet, toksik kirleticilere duyarsızlık ve çalışma önceliği açısından diğer tekniklerden üstün olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon ayrıca zararlı maddeler üretmez (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014). Adsorpsiyon prosesinde adsorban olarak genellikle, aktif karbon, talaş, uçucu kül ve kömür karışımı, silika jel, kil, kitin vb. kullanılmakla birlikte son yıllarda ucuz adsorbanların kullanılabilirliği de araştırılmaktadır (Sharma, 2015).

2.4.3.2.İyon Değişimi

Bu yöntemde, atık su mevcut değişim bölgeleri doyuncaya kadar iyon değişim reçinesi üzerinden geçirilir. Hidrolize edilmiş boyaların iyon değişimli bir reçinenin kuaternize amonyum bölgelerine iyonik etkileşimlerine ek olarak, hidrojen bağı ve van der Waals kuvvetleri gibi diğer etkileşimler de katılabilir. Boyanın uzaklaştırılmasının etkinliği bu gibi etkileşimlerin türüne ve sayısına bağlıdır (Singh & Arora, 2011). Hem katyonik hem de anyonik boyalar, boya içeren atık sudan bu şekilde çıkarılabilir.

Bu yöntemin avantajları, yenilenme, kullanımdan sonra çözücünün ıslahı ve çözülebilir boyaların çıkarılması üzerinde adsorban kaybı içermemesidir. Ticari anyonik değişim reçineleri, çok çeşitli reaktif boyalarla kontamine olmuş suya uygulanmıştır ve anyonik eşanjörlerin, sökülüp geri kazanılmaları için etkili rejenerasyon özelliğinin yanı sıra mükemmel adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bilinmektedir. İyon değişimi, boya içeren atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaz. Bunun nedeni iyon değişim reçinelerinin çok çeşitli boyalar için etkili olmamasıdır. İyon değiştirme yöntemi hidrofobik karakteristiğinden dolayı dispers boyalar için çok etkili değildir (Sharma, 2015). Bunun yanı sıra, kitosan küçük moleküler boyutlu boyaları bağlamak için de kullanılır. Atık muz özü, su sümbülleri, mısır koçanı, mısır özü, şeker pancarı lifi ve okaliptüs kabuğu, ayçiçeği sapları ve soya küspesi gibi çok sayıda tarımsal kalıntı, tekstil atıklarının iyon değişimini sağlamak için uygun modifikasyondan sonra renk giderilmesinde araştırılmıştır. Ancak çoğu iyon değiştirici reçineler, aktif karbon ile karşılaştırıldığında zayıf hidrodinamik özelliklere sahiptir ve bunların, yüksek akış hızını koruyarak reçinenin yatağı boyunca büyük miktarlarda atık suyu zorlamak için gereken yüksek basınçları tolere etmesi zordur. Organik çözücülerin pahalılığından ortaya çıkan yüksek maliyet büyük bir dezavantajdır. İyon değiştirici reçinelerin diğer dezavantajı, büyük miktarlarda çamurun yeniden şarj edilmesidir(Singh & Arora, 2011).

2.4.3.3.Koagülasyon – Flokülasyon

Koagülasyon (pıhtılaştırma) tekstil atık sularından renk giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Her ne kadar bu işlem rengi sadece kısmen uzaklaştırsa da, kullanılan koagülana (pıhtılaştırıcı) bağlı olarak KOİ'yi değişken derecelere kadar azaltır. Koagülasyon partiküllerin yüzeyinde zeta potansiyelinin düşürülmesinden ve bu partiküllerin topaklanmış

kümeler oluşturmak için birleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bir miktar katyonik, anyonik veya iyonik olmayan polimer, renk giderimi için koagülan olarak kullanılır. Koagülasyon sürecinde en az dört ana zorluk ortaya çıkmaktadır. Birincisi, koagülasyon işleminde kullanılan pahalı kimyasalların geri dönüşümünün olmayıp işlem sonunda atılmasıdır. İkincisi, yüksek oranda suda çözünür boyalar koagülasyona direnç gösterir veya daha fazla miktarda koagülan kullanılmasını gerektirir, her iki parametre de maliyeti büyük ölçüde arttırır. Üçüncü olarak, renkli koagüle edilmiş (pıhtılaştırılmış) katı atık üretilir ve bu da katı atığın yasal olarak uzaklaştırma işleminin yollarını ve araçlarını gerektirir. Dördüncü veya belki de en ciddi dezavantaj, üretilen çamurun toksisitesi ve arıtılmış atık sudaki toplam çözünmüş katı madde (TÇKM) içeriğindeki artıştır. Bütün bu sınırlamalara rağmen, tekstil atık sularından renk giderimi ve bu alandaki araştırma girdileri azalmadan devam etmiştir.

Suda çözünmeyen kükürt ve dispers boyaların renk giderimi için koagülasyon-flokülasyon (yumaklaştırma) yöntemleri başarıyla uygulanırken, asit, doğrudan ve reaktif boyarmadde gibi suda çözünür boya sınıfları çok düşük koagülasyon-flokülasyon kapasitesi sağlamaktadır. Polialuminyum klorür (PALC) doğrudan ve bazik boyaların çıkarılması için iyi bir koagülan olarak kullanılmaktadır. Benzer şekilde, polidimetildiallamonyum klorür ile karıştırılmış olan polifirik klorür, koagülan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, alüminyum veya demir/demir tuzları (demir sülfat, demir klorür) ile koagülasyon işleminden sonra üretilen çamurun, bertaraf edilmeden önce işleme tabi tutulmadığı takdirde, sudaki yaşam için toksik olabilen alüminyum veya demir/demir tuzları bakımından zengin olabileceği tespit edilmiştir. Demir tuzlarının çözünmeyen formlara hızlı oksidasyonlarından dolayı düşük akut toksisiteye sahip olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, çeşitli raporlar, bu tür tuzların balık larvaları ve yumurtaları için toksik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bir içme suyu arıtma tesisinden elde edilen demir klorür çamurunun, çamur önceden işlem görmeden bertaraf edildiğinde daha fazla kirlilik ve sudaki yaşam üzerinde zararlı kronik etkiler ortaya çıkaran yüksek ağır metal konsantrasyonları içerdiği bildirilmiştir (Singh & Arora, 2011). Büyük miktarda üretilen çamur bu zararlarından dolayı belirli işlemlerden geçerek bertaraf edilmesi gerektiğinden yüksek bertaraf maliyetlerinin ortaya çıkmasına neden olur (Sharma, 2015).

2.4.3.4.Membran Prosesler

Haşıl maddesinin atık sudan geri kazanılması için tekstil endüstrisinde mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) dahil olmak üzere çeşitli ayırma

teknikleri uygulanmıştır. Bu yöntemlerden bazıları, kullanılan boyarmaddenin türüne bakılmaksızın rengin atık sudan uzaklaştırılması için etkili işlemlerdir. MF, geniş gözenek boyutu nedeniyle atık su arıtmasında kullanılmaz. Membranlar potansiyel olarak boyaların, kimyasalların ve işlenmiş suyun uzaklaştırılmasını ve yeniden kullanılmasını sağlar. Suda çözünür boyaları tekstil atıklarından ayırmak için membran filtrasyonunun kullanımı literatürde oldukça fazla olumlu sonuçla belgelenmiştir. Boya atığını işlemden geçiren bir membran sisteminin spesifikasyonu, boyama işlemi, çıkarılacak boya tipi, atık akışının kimyasal bileşimi ve her şeyden önce izin verilen maksimum harcamayı içeren bir dizi faktör tarafından yönlendirilir. UF, yüksek moleküler ağırlıklı ve çözünmeyen boyaların (örneğin indigo ve dispers boyaların), yardımcı kimyasalların ve suyun geri dönüşümü için başarıyla uygulanmıştır. RO ve UF için membranlar olarak poliamitler, stiren bazlı polimer, poliakrilonitril, polisülfonlar, polikarbonat ve florokarbon bazlı çeşitli polimerler kullanılır. Ayırma tekniği biyolojik arıtmaya uygulanabilir bir alternatif sunar. Reaktif kırmızı 24, reaktif turuncu 12, reaktif mavi 19, reaktif siyah 5 ve tuzlar gibi boyaların geri kazanılmasında NF kullanımı da olumlu gösterilmiştir. Geleneksel renk giderme yöntemleri ile çıkarılması en problemi olan hidrolize edilmiş reaktif boyalar, NF ve RO işlemleri kullanılarak tekstil atıklarından başarıyla çıkarılmıştır. Bu süzme yöntemi, eğer atık madde düşük konsantrasyonlarda boya içeriyorsa tesislerdeki suyun geri dönüşümü için uygundur, ancak çözünmüş katı içeriğini arıtamaz bu da suyun yeniden kullanımını zorlaştırır. Bu tekniğin en büyük dezavantajları, yüksek enerji maliyetleri ve kısa membran ömrü ile birleştirilmiş yüksek sermaye maliyetleridir. Membranlar tıkanmaya meyillidir ve sık sık yenilenmeleri gerekir (Singh & Arora, 2011).

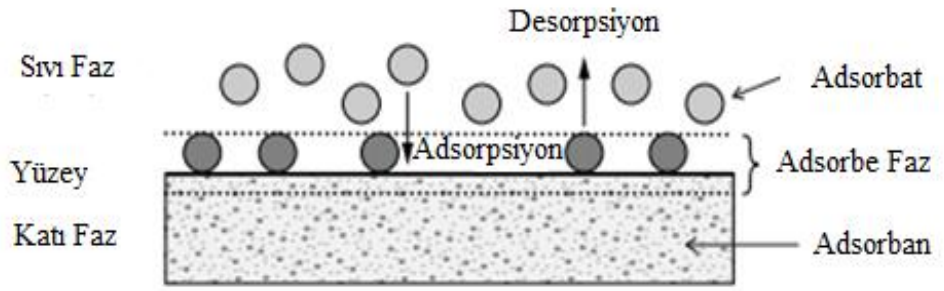
2.4.3.5.Işınlama

Işınlama irradation olarak da bilinir. Boyarmadde atık suyuna renk gidermek için gamma radyasyonu kullanılır. Bu önemli bir tekniktir, çünkü kimyasal oksidasyon veya indirgeme işlemlerine dirençli olan boyaların çoğu bu işlemle bozunabilir. Bozunma hızı radyasyon dozu ve oksijen kaynağının mevcudiyeti tarafından kontrol edilir. Organik maddelerin radyasyonla etkin şekilde parçalanması için yeterli miktarda çözünmüş oksijen gerekir. Çözünmüş oksijen çok hızlı bir şekilde tüketilir ve bu nedenle fotokatalize oksidasyon için sabit ve yeterli bir oksijen kaynağı gereklidir. Boya içeren atıksu, çift tüplü bir kabarcıklandırma reaktöründe işlemden geçirilebilir (Sharma, 2015). Reaktif, asit ve dispers boyaların ve ayrıca bazı toksik

organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır (Singh & Arora, 2011). Bu yöntemin bir uygulaması, bazı boyaların ve fenolik moleküllerin sadece laboratuvar ölçeğinde etkili bir şekilde oksitlenebildiğini göstermiştir (Sharma, 2015).

2.5.ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, maddeleri sıvı fazlardan (gazlar veya sıvılar) çıkarmak için pratikte yaygın olarak kullanılan bir faz transfer prosesidir. Farklı çevre bölümlerinde doğal süreç olarak da görülebilir. En genel tanım, bir sıvı veya bir katı yüzeyindeki bir sıvı fazdan kimyasal türlerin zenginleştirilmesi olarak adsorpsiyonu tarif eder. Su arıtımında, adsorpsiyonun çok sayıda çözünen madde için etkili bir uzaklaştırma işlemi olduğu kanıtlanmıştır. Burada moleküller veya iyonlar, sulu yüzeyden katı yüzeylere adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılır. Katı yüzeyler, kendilerine özgü elektronik ve konumsal özellikleri nedeniyle, bitişik sulu fazdaki çözücülerle etkileşime girebilen, enerji açısından zengin aktif bölgeler ile karakterize edilir. Tipik olarak, aktif bölgeler farklı enerjilere sahiptir veya başka bir deyişle, yüzey enerjik olarak heterojendir. Adsorpsiyon teorisinde, Şekil 2.1'de gösterilen temel terimler kullanılır. Adsorpsiyon için yüzey sağlayan katı malzemeye adsorban denir; adsorbe edilecek olan türlere adsorbat adı verilir. Sıvı fazın özelliklerini (konsantrasyon, sıcaklık, pH gibi) değiştirerek adsorbe edilen türler yüzeyden serbest bırakılabilir ve tekrar sıvı fazına aktarılabilir. Bu ters işlem, desorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için, yüzey alanı adsorbanların anahtar kalite parametresidir. İşlenmiş adsorbanlar, tipik olarak yüzey alanları 102 ila 103 m^2/g arasında değişen, gözenekli malzemelerdir. Gözeneklilikleri, gözenek duvarlarının oluşturduğu iç yüzeyler gibi büyük yüzeylerin gerçekleştirilmesine izin verir. Buna karşılık, dış yüzey tipik olarak 1 m^2/g'nin altındadır ve bu nedenle küçük önem taşır. Bir örnek olarak, 0,6 g/cm^3 partikül yoğunluğuna ve 0,02 mm partikül yarıçapına sahip toz aktif karbonun dış yüzeyi sadece 0,25 m^2/g'dir.



Şekil 2.1: Temel Adsorpsiyon Terimleri (Worch, 2012).

Adsorpsiyon terimi bir adsorban yüzeyinde adsorbatların zenginleştirilmesini tarif ederken öte yandan, absorpsiyon, bir maddenin bir toplu fazdan başka bir toplu faza transferi olarak tanımlanır. Burada, madde yalnızca fazda değil, alıcı fazda zenginleştirilir. Gazların sıvılarda çözünmesi tipik bir absorpsiyon örneğidir. Doğal sistemlerde, karmaşık yapıya sahip bazı malzemeler yüzeyleri üzerindeki sulu fazdan ve aynı zamanda malzemenin içindeki maddeleri bağlayabilir. Organik çözünenlerin toprak, sediment veya akifer malzemelerinin organik fraksiyonları ile alınması bu tür kompleks bağlama mekanizmalarına tipik bir örnektir. Bu gibi durumlarda, adsorpsiyon ve absorpsiyon arasında ayrım yapmak kolay değildir. Bu nedenle, daha genel sorpsiyon terimi, doğal sistemlerde sıvı ve katı arasındaki faz transferini tanımlamak için tercih edilir. Sorpsiyon terimi, adsorpsiyon ve absorpsiyonu içerir. Ayrıca, genel sorpsiyon terimi, mineral yüzeylerdeki iyon değiştirme işlemlerinde de kullanılır (Worch, 2012).

Adsorpsiyon, tekstil boyalarının çıkarılmasında en etkili, ekonomik olarak uygulanabilir tekniklerden biridir. Çok çeşitli inorganik ve organik desteklerin adsorpsiyon özellikleri ölçülmüş ve boyaları çıkarma kapasiteleri değerlendirilmiştir. İnorganik destekler iyi mekanik ve kimyasal stabilite, yüksek spesifik alan ve mikrobiyal bozulmaya karşı direnç sunarken, organik destekler yenilenebilirlik açısından avantajlar sunar ve çok fazla ticari değeri olmayan endüstriyel proses atıkları veya yan ürünleri oluşturur. İnorganik destekler arasında, çeşitli boya kategorilerinin adsorpsiyonu için karbon bazlı inorganik destekler ve başka malzemeler de uygulanmıştır. Aktif karbon gibi belirli bir destek üzerinde boya adsorpsiyonunu etkileyen anahtar parametreler arasında moleküler boyut ve boyaların çözünürlüğü bulunur.

Karbon bazlı sorbentlerin bir alternatifi olarak, şeftali taşları, pirinç kabuğu, yerfıstığı kabuğu bazlı aktif karbon, önceden hidrolize kayın talaşı, talaş, çam talaşı, sepiyolit, kum alkali beyaz çamuru gibi çok çeşitli diğer inorganik desteklerin adsorpsiyon kapasitesi, etilendiamin ile modifiye edilmiş pirinç kabuğu, kalsiyum metasilikat, aktif alümina, boksit, dolomit, silika, kitin, çelik bitki cürufu, bentonit kili ve şeker kamışı tozları tekstil boyalarının giderilmesi için ölçülmüştür.

Kitin, hindistan cevizi özü, ß-siklodekstrinler ve kuaternizelignoselüloz bazlı adsorbanlar gibi diğer organik destekler de suda çözünür boyaların renginin giderilmesi için kullanılmıştır. Halen, biyolojik arıtma ve aktif karbon üzerinde adsorpsiyonun bir kombinasyonu, renkli atık sulardan boyaların çıkarılması için kabul edilebilirlik kazanmaktadır (Singh & Arora, 2011).

Adsorpsiyon işlemi çeşitli şekillerde gerçekleştirilir ve bir dizi parametreden etkilenir. En yaygın kullanılan üç yöntem, kesikli işlem, sabit yataklı sütun ve kesintisiz işlemdir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri, bilinen bir boya çözeltisi hacmine bilinen bir adsorban kütlesinin eklendiği bir yerde gerçekleştirilebilir. Karışıma belli bir süre yumuşak bir şekilde karıştırılır. Temas süresinin sonunda katılar, sıvıdan, dökülme veya süzme yoluyla ayrılır ve daha sonra kalan son adsorbat konsantrasyonunu belirlemek için sıvı kısım analiz edilir (Beekaroo & Mudhoo, 2011).

2.5.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon üç tipte sınıflandırılabilir; kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon.

Kimyasal, fiziksel ve iyonik adsorpsiyonun arasındaki farklara rağmen, çoğu kez net bir ayrım yapılamaz. Çünkü fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon işlemi bazı durumlarda bir arada, bazı durumlarda ise art arda olmaktadır (Anon, 2016).

2.5.1.1.Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon veya kimyasal tutunma, moleküller veya adsorbat iyonları arasındaki adsorban yüzeyine, genellikle elektronların değişmesinden dolayı olan güçlü kimyasal ilişkilerin oluşturulmasıyla gösterilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorban

arasındaki kovalent ve iyonik bağ oluşumu gibi güçlü etkileşimler yoluyla geri dönüşümsüz olarak gerçekleşir (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

2.5.1.2.Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon veya fiziksel tutunma, zayıf van der Waals kuvvetleri adsorbat ve adsorban arasındaki partikül bağları ile karakterize edilir ve çoğu durumda geri dönüşümlüdür. Tarımsal yan ürünler de dahil olmak üzere adsorbanların çoğunda adsorpsiyon, bir miktar kimyasallaştırma hariç, fiziksel kuvvetlerle kontrol edilir. Adsorpsiyonu kontrol eden ana fiziksel kuvvetler van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları, polarite, dipol-dipol etkileşimi vs.'dir. Özellikle sorbent ucuz ise ve uygulamadan önce ek bir ön arıtma aşaması gerektirmiyorsa, bu işlem kirli suların arıtılması için cazip bir alternatif sunar (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

2.5.1.3.İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, iyonik değişime dayanmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri sebebiyle yüzeye tutunan iyonlarla aynı anda yüzeyden ayrılan iyonların değişimidir. Böylece negatif yüklü adsorban parçaları yüzeydeki pozitif yüklü adsorbatlara tutunmuş olur ve iyonik adsorpsiyon gerçekleşir (Anon, 2016).

2.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işlemini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlardan bazıları; çözelti pH, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban miktarı, adsorban yüzey alanı, temas süresi, adsorbat ve adsorbanın yapısıdır. Bu koşulların optimizasyonu, endüstriyel ölçekteki arıtma sistemlerinde boya giderim işlemi için oldukça önemlidir (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

2.5.2.1.pH

Atık su arıtımında adsorban kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri de, çözelti pH'ıdır. Adsorpsiyonun etkinliği çözeltinin pH'ına bağlıdır, çünkü pH'taki değişiklik, adsorptif molekülün iyonlaşma derecesinde ve adsorbanın yüzey özelliklerinde değişikliklere neden olur.

Farklı boya sınıfları farklı pH aralıkları gerektirir. Örneğin bazik boyalar alkali ortam gerektirirken reaktif boyalar optimum boya adsorpsiyonu için güçlü asidik koşullar gerektirir. pH değişimi ayrıca aktif bölgelerin durumunu da etkileyebilir. Bağlanma grupları asidik olduğunda, serbest bölgelerin mevcudiyeti pH'a bağlıdır: düşük pH'de aktif bölgeler protonlanır, bu nedenle sorpsiyon bölgeleri için protonlar ve metal iyonları arasındaki rekabet oluşur. Bağlı metal iyonlarının tamamen desorpsiyonu mümkündür, bu nedenle asit muamelesi, adsorban malzemenin metal elüsyonu ve yenilenmesi için bir yöntemdir. pH değerinde iki birim bir azalma, bazı durumlarda metal bağlanmasının yaklaşık % 90 oranında azalmasına neden olabilir. Aşırı pH değerleri adsorban malzemenin yapısına zarar verebilir. Mikroskopik gözlem çarpık hücreleri göstermiş olup, önemli ağırlık kaybı ve sorpsiyon kapasitesinde azalma da gözlenmiştir (Beekaroo & Mudhoo, 2011).

2.5.2.2.Başlangıç Boya Konsantrasyonu

Boya giderim işlemi için adsorpsiyon miktarı, başlangıçtaki boya konsantrasyonuna oldukça bağlıdır. Daha yüksek başlangıç boya çözeltisi konsantrasyonu ile boya alımı daha yüksek olur. Bunun nedeni, başlangıçtaki düşük konsantrasyonda, ilk boya mol sayısının mevcut yüzey alanına oranının düşük olmasıdır. Bu nedenle, deneylerin mümkün olan en yüksek başlangıç boya konsantrasyonunda gerçekleştirilmesi gereken adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi önemlidir.

Kesikli kolon düzeni temel olarak, atık suyun akmasına izin verilen adsorbanla belirli bir derinlikte sıkıca paketlenmiş bir silindirik kolondan oluşur. Başlangıçta, çözünen maddenin çoğu, taze adsorban yatağa maruz kaldıkça adsorbe edilecektir ve bu nedenle kolon çıkışında neredeyse sıfır konsantrasyon beklenir. Bununla birlikte, laboratuvar izleri için, kolonun çalışması yalnızca giriş çözünme konsantrasyonun çıkıştakine yaklaşık olarak eşit olduğunda sonlandırılmalıdır. Bunun nedeni, S-şekilli geçiş eğrisi ile sonuçlanan tam kolon doygunluğunun, bir adsorpsiyon kolonunun özelliklerini ve dinamik tepkisini değerlendirmek için önemli olmasıdır (Beekaroo & Mudhoo, 2011).

2.5.2.3.Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi, bir diğer önemli fiziko-kimyasal işlem parametresidir. Çünkü sıcaklık, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini değiştirir. Adsorpsiyon miktarı, sıcaklık arttıkça artarsa, adsorpsiyon endotermik bir işlemdir. Bunun nedeni, boya moleküllerinin hareketliliğinin

artması ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon için aktif alanların sayısındaki artış olabilir. Oysa adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla azalması, adsorpsiyonun ekzotermik bir işlem olduğunu gösterir. Bu, adsorpsiyon miktarının azaltılmasının bir sonucu olarak, boya türleri ve adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler arasındaki adsorptif kuvvetleri düşüren sıcaklığın artmasından kaynaklanabilir. Sıcaklıktaki küçük değişimler ise adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli derecede bir değişim oluşturmamaktadır.

2.5.2.4.Adsorban Miktarı

Adsorban dozajı, çalışma koşullarında belirli bir adsorban miktarı için bir adsorbanın kapasitesini belirleme açısından önemli bir işlem parametresidir. Genel olarak boya uzaklaştırma yüzdesi, adsorban dozu arttıkça artar, burada adsorban yüzeyindeki sorpsiyon bölgelerinin miktarı, adsorban miktarını artırarak artar (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014). Diğer bir deyişle, adsorban dozajındaki artış, genellikle yüzey alanı içindeki bağlanma alanlarının sayısını artırarak adsorbe olan çözünen miktarını arttırır (Beekaroo & Mudhoo, 2011). Bir boyanın kapasitesini ekonomik bir bakış açısıyla tanımak için adsorban dozajının etkisine bakılır ve böylece bir boya adsorpsiyonunun en az miktarda adsorbanla adsorbe edilebilme kabiliyeti hakkında bir fikir verir.

2.5.2.5.Yüzey Alanı

Adsorpsiyon yüzey alanı ile doğru orantılı olarak gerçekleşmektedir. Adsorban maddede partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmaktadır. Gözenekli yapıya sahip olan adsorbanlar için yüzey alanı arttıkça adsorpsiyonda artmaktadır. Gözenekli yapı olmaması durumunda ise adsorban çapı adsorpsiyon kapasitesiyle ters orantılıdır (Öztürk, 2016).

2.5.2.6.Temas Süresi

Adsorpsiyon işleminde, temas süresi endüstriyel açıdan en önemli parametrelerden biridir. İyi bir adsorban, sadece yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sağlamakla kalmaz, aynı zamanda hızlı bir işlem sağlar. Bu şekilde, uygun bir adsorban seçmek için temas süresi esastır. Genellikle, işlem sırasında, adsorban yüzeyi adsorban molekülleri tarafından aşamalı olarak bloke edilir ve bir süre sonra kaplanır. Bu olduğunda, adsorban daha fazla boya molekülünü adsorbe edemez. Bu, adsorban kapasitesinin zamanla arttığını ve zaman içinde belirli bir noktada çözeltiden başka boyanın alınmadığı sabit bir değere ulaştığını göstermektedir. Bu noktada,

malzemeye adsorbe edilen boya miktarı, adsorbandandesorbe edilen boya miktarı ile dinamik bir denge halindedir. Boyanın başlangıçta hızla emildiğini çünkü boyanın dış yüzeyde adsorbe edildiğini ve daha sonra dış yüzey doygun olduğunda adsorban partiküllerinin gözeneklere girmesiyle adsorpsiyon oranının kademeli olarak azaldığını ve sonra dengeye ulaştığı bilinmektedir (Sharma, 2015).

2.5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modellerin belirlenmesinde kimyasal reaksiyon, difüzyon kontrolü veya kütle transfer katsayısı gibi adsorpsiyon işlemlerinin kontrol mekanizmaları kullanılır. Adsorbant malzemelere boya adsorpsiyonunun kinetiği, tam ölçekli seri işlem için en iyi çalışma koşullarının seçilmesi için ön koşuldur. Adsorpsiyon kinetiği çalışması, çözünme hızının ve açık bir şekilde bu oranın adsorbatın çözelti arayüzünde kalma süresini nasıl kontrol ettiğini gösterir. Bu oran, adsorpsiyon sistemini tasarlarken çok önemlidir ve bu oran kinetik çalışmadan hesaplanabilir. Böylece, anyonik ve katyonik boyaların çeşitli adsorban malzemeler üzerine kinetiği, aşağıda sunulan farklı kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiştir (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

2.5.3.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden modelin doğrusallaştırılmış integral formu genellikle şöyle ifade edilir;

$$\mathbf{log(q_e - q_t) = logq_e - \frac{k_1}{2{,}303}t} \qquad (2.1)$$

q_t ve q_e: sırasıyla t zamanında ve dengede adsorpsiyon kapasiteleridir (mg/g),

k_1: yalancı birinci dereceden adsorpsiyon oran sabitidir (min^{-1}) ,

t: temas süresidir (min).

Grafiği log(qe-qt) t'ye karşı çizmek için, sırasıyla k_1 ve tahmin edilen q_e'nin eğimden belirlenebileceği doğrusal bir ilişki verir.

2.5.3.2.Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci derece modeliyle tanımlanabilir. Diferansiyel denklem genellikle şöyle tanımlanır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.2)$$

k_2 (g (mg min) $^{-1}$) adsorpsiyonun ikinci dereceden sabitidir.

Denklem entegresi için sınır koşulları için t = 0 -t'deki qt = 0 - qt basitleştirilmiş ve elde edilmek üzere doğrusallaştırılmıştır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (2.3)$$

İkinci dereceli hız sabitleri, aşağıdaki denklem ile verilen başlangıç emilim oranını hesaplamak için kullanılmıştır:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.4)$$

t / qt'ye karşı t grafiği, doğrusal bir ilişki gösterir. k_2 ve denge adsorpsiyon kapasitesi q_e'nin değerleri, denkleme göre t / qt grafik kesişme noktasından ve eğiminden hesaplanmaktadır.

2.5.3.3.Partikül İçi Difüzyon Modeli

Adsorpsiyon, çözünen moleküllerin yığın sulu fazdan adsorban partiküllerin yüzeyine taşınmasını ve ardından moleküllerin katı gözeneklerin içine taşınmasını içeren birkaç aşamada ilerler. Çoğu adsorpsiyon prosesi için, adsorpsiyon miktarı, temas süresinden ziyade neredeyse $t^{1/2}$ ile orantılı olarak değişir ve şöyle ifade edilebilir:

$$q_t = K_{id} t^{0,5} \quad (2.5)$$

q_t: t zamanında adsorpsiyon kapasitesidir,

$t^{0,5}$: saniyedeki yarı ömür süresidir ve

K_{id} (mg / g $min^{0,5}$): partikül içi difüzyonunun hız sabitidir.

Hız sabitlerini bulmak için, qt'ye karşı $t^{0,5}$ çizgisi doğrusal bir ilişki verir ve K_{id}, grafiğin eğiminden belirlenebilir (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

Genel olarak, kinetik modellerin belirlenmesinden uygun model, doğrusal regresyon korelasyon katsayısı R^2'nin değerlerine dayanarak seçilebilir. R^2 değeri ne kadar yüksekse genellikle kinetik adsorpsiyon verileri, çoğu adsorpsiyon sistemi için yüksek olan o model ile daha iyi temsil edilir.

2.5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun sıcaklık bağımlılığı, adsorpsiyonun ekzotermik (artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin azalması) veya endotermik (sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttırılması) olduğunu gösterir. Adsorban moleküllerin harici sınır tabakası boyunca ve adsorban partiküllerin iç gözeneklerine difüzyon hızı, çözeltinin azalan viskozitesinin bir sonucu olarak artan sıcaklıkla artar. Sıcaklık bağımlılığı ayrıca adsorpsiyona eşlik eden entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleri hakkında değerli bilgiler verir.

Boyarmadde sulu çözeltiden çıkarmak için yapılan adsorpsiyon çalışmalarında çoğu durumda ΔH pozitif (endotermik) olduğu gibi ve adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artar. ΔS ‘de pozitif olarak, boya moleküllerinin adsorpsiyonunun bir sonucu olarak sistemde artan bir serbestlik derecesine karşılık gelir. Entropi içindeki bu genel artışı, boya moleküllerinin adsorban yüzeyindeki aktif gruplarla etkileşimi sonucu meydana gelen yapısal değişikliklerle ΔS'nin pozitif değerini açıklamaktadır.

Bazı çalışmalar ise adsorpsiyonun negatif ΔH ve ΔS değerleri olabileceğini, sıcaklıkla adsorpsiyonun azalacağını göstermektedir. Bunun oluşmasındaki sebepler ise nispeten zayıf hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetlerini olduğu gösterilmektedir.

Bu durumlar boya çeşidine ve adsorban çeşidine göre sıcaklığa farklı tepkiler vereceklerinden dolayı bu farklılıkları göstermektedir. Öte yandan, aynı boyanın farklı adsorbanlar ile adsorpsiyonunun endotermik veya ekzotermik ısılara neden olabileceğini de göstermektedir. Genel durumda ise artan sıcaklığın, adsorbent yapı içinde şişkin bir etki oluşturması

yaygındır, bu da büyük boya moleküllerinin ek girişimine yol açar, bu nedenle boyaların adsorpsiyonunun doğası endotermiktir (Sharma, 2015)

2.5.5. Adsorpsiyon İzotermleri ve Denklemleri

Adsorban ve adsorbat yeterince uzun bir süre ile temas ettirilirse, adsorbe edilen boyarmadde miktarı ile çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu arasında bir denge kurulur. Denge ilişkisi, adsorpsiyon izotermleri ile tarif edilir.

Bir adsorpsiyon izotermi, qe'nin adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı, Ce çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu arasındaki bir eğridir. Adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon izotermi, katıya adsorbe edilen çözünen miktarını ve çözeltideki çözünen maddenin belirli bir sıcaklıktaki denge konsantrasyonunu da içeren bir denklemdir.

Denge dağılımını tahmin etmek için birkaç model vardır. Su ve atık su arıtımında aktif karbon uygulaması için en yaygın kullanılan izotermler, Freundlich ve Langmuir izotermleridir. Freundlich izotermi, deneysel bir denklemdir. Langmuir izoterminin rasyonel bir temeli vardır (Anon.).

2.5.5.1.Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, adsorpsiyonun adsorban içindeki spesifik homojen bölgelerde gerçekleştiğini ve tek tabaka adsorpsiyonunun birçok adsorpsiyon işlemi için başarıyla kullanıldığını varsaymıştır. Langmuir denklemi aşağıdaki ilişkiyle ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \tag{2.6}$$

q_e: denge zamanında adsorbe edilen boya miktarı (mg / g),

C_e: çözeltideki boya denge konsantrasyonu (mg / L),

q_m: maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg / g) ve

K_a: izoterm sabitleridir.

İki farklı form olarak yazılabilen, doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm formu:

- Langmuir-1 izoterm modeli

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_a q_m} \quad (2.7)$$

C_e / q_e - C_e arasındaki çizimin eğimi ve kesişmesi sırasıyla q_m ve K_a'yı verecektir.

- Langmuir-2 izoterm modeli

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_a q_m}\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.8)$$

Bu formda q_m ve K_a, 1 / q_e vs. 1 / C_e arasında çizilir.

Ayırma faktörü, R_L aşağıdaki ilişkiye göre Langmuir çiziminden belirlenebilir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_a C_0} \quad (2.9)$$

K_a: Langmuir sabitidir,

C_0: başlangıç boya konsantrasyonudur (ppm).

R_L değerleri için izoterm tipleri; tersinmez (R_L = 0), uygun (0 <R_L<1), lineer (R_L = 1) veya uygun olmayan (R_L>1) şeklindedir.

2.5.5.2.Freundlich İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, farklı adsorpsiyon enerjilerine ve eşitsiz kullanılabilir bölgelere sahip heterojen bir adsorpsiyon yüzeyi olarak düşünülür. Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli aşağıdaki gibidir.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.10)$$

Freundlich'in doğrusallaştırılmış formu;

$$\boldsymbol{lnq_e = lnK_f + \frac{1}{n}(lnC_e)} \quad (2.11)$$

q_e: denge zamanında adsorbe edilen miktarı (mg / g),

C_e: çözeltideki boya denge konsantrasyonu (mg / L),

K_f: adsorbanın kapasitesidir,

n: Freundlich için adsorpsiyon sabitinin yoğunluğudur.

Inq_e 'ye karşılık lnC_e grafiği, K_f ve n'yi sırasıyla kesişim ve eğimden belirlemek için kullanılır. Genel olarak, R^2 doğrusal regresyon korelasyon katsayısı değeri, en uygun modelin seçileceğini gösterir (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

2.5.5.3.Temkin İzotermi

Bu model, adsorban bir heterojen yüzey üzerinde monomoleküler adsorpsiyonu simüle eder,

$$\boldsymbol{q_e = \frac{RT}{b_T} lnA_T C_e} \quad (2.12)$$

doğrusal olması durumunda ise;

$$\boldsymbol{q_e = \frac{RT}{b_T} lnA_T + \frac{RT}{b_T} lnC_e} \quad (2.13)$$

q_e: denge zamanında adsorbe edilen miktar (mg / g),

C_e: çözeltideki boya denge konsantrasyonu (mg / L),

b_T: izoterm sabiti (dm^3 /mg)

A_T: izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)

T: sıcaklık (K^o)

R: Gaz sabiti (J/mol. K^o)

InC_e 'ye karşılık q_e grafiğinde eğimden belirlenen R^2 doğrusal regresyon korelasyon katsayısı değeri, en uygun olanı elde etmek için hangi modelin seçilebileceğine dair bir gösterge verir (Tvardovski, Tondeur, & Favre, 2003).

2.6.ADSORBANLAR

Biyolojik parçalanması zor olan boyalar, genellikle adsorbanlar kullanılarak çıkarılabilir.

Bir adsorbanın en önemli özelliklerinden biri, genellikle adsorpsiyon izotermlerinden hesaplanan adsorbe edebileceği miktarıdır (Gupta & Suhas, 2009). Adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilen boyarmadde miktarı ile çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Malzeme üzerine adsorbe edilen boyarmadde miktarı, desorbe edilen miktara eşit olduğunda denge kurulur (Sharma, 2015). Freundlich ve Langmuir denklemleri gibi bu fonksiyonu tanımlayan çeşitli denklemler veya modeller mevcuttur.

İyi bir adsorbanın diğer bir özelliği de gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır ve adsorpsiyon dengesi için gereken zaman, boya atıklarını daha kısa sürede gidermek için kullanılabilecek kadar kısa olmalıdır (Gupta & Suhas, 2009).

Adsorbanlar, ilk önce yüzey alanı ve polarite gibi yüzey özellikleri ile karakterize edilir. Büyük adsorpsiyon kapasitesi sağlamak için geniş bir spesifik yüzey alanı tercih edilir. Yüzey polaritesi, su gibi polar maddelerle afiniteye karşılık gelir. Polar adsorbanlara bu nedenle "hidrofilik" denir ve zeolitler, gözenekli alümina, silika jeli veya silika-alümina gibi alüminosilikatlar, bu tipadsorbanların örnekleridir. Diğer taraftan, polar olmayan adsorbanlar genellikle "hidrofobik"tir. Karbonlu adsorbanlar, polimer adsorbanlar polar olmayan adsorbanlara örnektir (Suzuki, 1990).

Boya adsorbe etme kapasiteleri nedeniyle, ticari olarak aktif karbon ve sentetik polimerik organik reçineler en etkili adsorbanlardır. Bu ticari malzemeler boya çıkarma için geleneksel adsorbanlar olmasına rağmen, yaygın endüstriyel kullanımları yüksek maliyetler nedeniyle sınırlıdır. Dolayısıyla, geleneksel olmayan alternatif adsorbanlar önerilmiş, çalışılmış ve ucuz ve etkili adsorbanlar olarak kullanıma sunulmuştur.

Bir adsorbanın seçimi aşağıdaki kriterlere dayanmaktadır:

Düşük maliyetli ve kolayca temin edilebilir, iyi bir parçacık büyüklüğü dağılımına sahip granül tipli, geniş bir toplam yüzey alanına sahip gözenekli malzeme, yüzey yükü (asitlik / bazlık özellikleri), adsorpsiyon bölgelerinin veya fonksiyonel grupların varlığı, çözelti içinde yüksek fiziksel dayanım (parçalanmayan), uygun mekanik özellikler, çok çeşitli boyaların çıkarılması için etkili, yüksek kapasite, yüksek adsorpsiyon oranı, yüksek seçicilik, uzun adsorban ömrü ve gerektiğinde yeniden üretilebilme özellikleridir.

Literatürde incelenen ve boyarmadde giderim için konvansiyonel olmayan adsorban olarak kullanılan ana geleneksel adsorbanlar, yan ürünlerden veya katı atıklardan aktive edilmiş karbonlar, kil ve kil bazlı materyalleri, zeolitleri, endüstriyel atıkları içerir. Endüstriyel yan ürünler ise, turba, kitin / kitosan ve biyokütle gibi biyadsorbanları içerir (Sharma, 2015).

Genel olarak boyarmadde atık su arıtmasında kullanılan adsorbanların bazıları şunlardır:

2.6.1. Alumina

Alumina, boyaların giderilmesi için adsorban olarak kullanılmaktadır.

Alumina, spesifik yüzey alanı 200 ila 300 m^2/g arasında değişen farklı büyüklükteki granüller formunda mevcut sentetik bir gözenekli kristal jeldir.

Boksit, normalde 25 ila 250 m^2/g arasında değişen yüzey alanına sahip kaolinit ve demir oksitler ile kontamine olmuş doğal olarak oluşan bir gözenekli kristalimsi alümindir (Gupta & Suhas, 2009).

2.6.2. Silika Jel

Silika jel, bazik boyaların giderilmesi için etkili bir malzemedir (Sharma, 2015).

Silika jeli, koloidal bir silisik asit çözeltisinin pıhtılaşması ve ardından kontrollü dehidrasyonu ile hazırlanan adsorban parçacıklardır (Suzuki, 1990).

Farklı boyutlarda gözenekli ve kristalimsi olmayan granüllerin oluşumu ile sonuçlanır. 250 ile 900 m^2/g arasında değişen yüzey alanına sahip silika jel, alümina adsorbanına göre daha yüksek bir yüzey alanı gösterir.

Silika jel, adsorpsiyon kapasitesi yüksek olması avantajına rağmen pahalı bir adsorban olması ve partiküllü madde ile hava bağlama ve kirlenme gibi yan etkileşimleri olması sebebiyle ticari kullanımını engelleyerek dezavantajlı konuma düşmektedir (Gupta & Suhas, 2009), (Sharma, 2015).

2.6.3. Zeolitler

Zeolitler, doğal olarak bulunan veya sentetik olarak da hazırlanan önemli mikro gözenekli adsorbanlardır. Bunlar ayrıca seçici adsorbanlar olarak kabul edilir ve moleküler adsorpsiyonun yanı sıra iyon değişim özelliğini gösterirler. Boyaların giderilmesinde kullanılmaktadırlar (Gupta & Suhas, 2009).

Doğal zeolitler, farklı boşluk yapılarına sahip oldukça gözenekli alüminosilikatlardır. Bu bol ve düşük maliyetli kaynaklar, yüksek katyon değişim kabiliyetleri ve moleküler elek özellikleri nedeniyle adsorptif uygulamaların gerekli olduğu alanlarda alternatif malzemeler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Doğal zeolitin adsorban olarak başlıca kullanımları kurutma maddeleri, deodorantlar, hava ayrıştırma adsorbanları, özellikle de amonyum iyonu ve ağır metal iyonlarını gidermek, su arıtmak için iyon değiştiriciler ve su yumuşatmak ve benzeri işlemlerdir.

Bazı zeolitik kristal yapılar, otoklavlardaki hidrotermal reaksiyon ile sentezlenebilir. Bunlar ise sentetik zeolitleri oluşturmaktadır (Suzuki, 1990).

İyon değişimine uygun kafes yapıları sayesinde, ağır metaller içeren katyonlar gibi eser miktarda kirleticilerin ve fenoller ve boyalar içeren organiklerin uzaklaştırılmasındaki uygulanabilirliği nedeniyle son zamanlarda yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Yüksek iyon değişim kapasitesi ve nispeten yüksek spesifik yüzey alanları ve daha da önemlisi nispeten ucuz fiyatları, zeolitleri boya çıkarma için çekici adsorbanlar yapar. Zeolitlerin reçineler üzerindeki bir başka avantajı, katı gözenekli yapılar tarafından üretilen iyon seçicilikleridir.

Araştırmalar doğal zeolitlerin katyonik boya adsorpsiyonu için etkili olduklarını, esas olarak katyon değişim özelliklerinden dolayı etkili olduklarını, anyonik boyalarda ise düşük kapasiteye sahip olduklarını göstermektedir. Zeolitlerin diğer bir problemi, kolon işlemlerinde kullanıldığında yapay bir destek gerektiren düşük geçirgenlikleridir (Sharma, 2015).

2.6.4. Aktif Karbon

Aktif karbon, bilinen en eski ve boyar madde gideriminde en yaygın kullanılan adsorbandır. Kullanımı M.Ö. 1600'lü yıllara dayanmaktadır. Gözenekli yapısı sayesinde geniş yüzey alanına sahip olup, adsorpsiyon kapasitesi oldukça fazladır. Performansı, atık suyun karakterine ve kullanılan karbon tipine göre değişmektedir. Katyonik, mordan, asit boyalar, doğrudan, vat, pigment ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için oldukça etkilidir (Sharma, 2015), (Suzuki, 1990).

2.6.5. Düşük Maliyetli Alternatif Adsorbanlar

Doğal malzemeler veya endüstrilerin atıkları / yan ürünleri ve daha az maliyetli olan adsorbanları oluşturmaktadır. Bunlar küçük bir işlemden geçerek hazırlanmış olan malzemelerdir. Son yıllarda düşük maliyetli adsorbanların gelişimi yönündeki araştırmalara ağırlık verilmiş olup uygulama alanları konusundaki araştırmalarda hızla artmaktadır.

2.6.5.1.Doğal Malzemeler

Doğal malzemeler, doğada var olan ve bu şekilde veya küçük muamelelerle kullanılan malzemelerdir. Bu doğal malzemelerden bir tanesi odun'dur. Odun düşük maliyeti nedeniyle, kullanımdan sonra yenilenmesine gerek olmadığını ve yakılarak bertaraf edilmesinin gerekmediğini ve bu şekilde ortaya çıkan ısının buhar üretmek için kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Dezavantajları, daha uzun temas süresi ve ahşabın düşük adsorpsiyon kapasitesidir.

Boya giderimi için ön işlem yapmadan okaliptüs kabuğu yüksek tane içeriği nedeniyle önerilmiştir. Tanenin polihidroksipolifenol gruplarının, adsorpsiyon işleminde aktif tür olduğu düşünülmektedir (Gupta & Suhas, 2009).

Doğal kömür, kömür bazlı sorbentler, örneğin, kömürler, linyit kömürü ve bitümlü kömür kısa sürede adsorpsiyon dengesine ulaşmaktadır. Kömürün emme özellikleri gibi çeşitli yüzey özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir.

Turba, yaygın olarak temin edilebilen ve boyaların yanı sıra farklı kirleticiler için alternatif bir adsorban olarak incelenen doğal malzemelerden biridir. Turbanın ana bileşenleri lignin, selüloz, fulvik ve hümik asittir ve karbon içeriği genellikle % 50'nin üzerindedir. Turba

performansının iyi olduğu, kısa temas süresiyle, denge adsorpsiyon kapasitesine ulaştığını bilinmektedir (Gupta & Suhas, 2009).

Kitin ve kitosan, selüloza benzer kimyasal yapıya sahip, adsorban olarak incelenen mekanik olarak sert polisakaritlerdir. Kitin, bol miktarda bulunan bir doğal biyopolimerdir ve genellikle yengeçlerin ve diğer eklembacaklıların dış iskeletlerinde ve ayrıca bazı mantarların hücre duvarlarında bulunur; oysaki kitosan veya glukosamin, kitinin deasetillenmiş bir türevidir ve ondan kimyasal olarak hazırlanabilir. Hem kitin hem de kitosan, özellikle metallerin çıkarılması için çekici bir adsorban kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, çok yönlü malzemelerdir ve boyaların giderilmesinde başarıyla kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri iyi olmasına rağmen, aktif karbondan nispeten daha azdır. Kitosan benzeri kullanımın bazı dezavantajları vardır. Adsorpsiyon özellikleri, farklı kitin kaynaklarına ve kristallik derecesine bağlıdır.

Herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan canlı olmayan kurutulmuş su sümbülü köklerinin biyokütlesi, iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bilinmektedir (Gupta & Suhas, 2009).

Ölü ve önceden muamele edilmiş *Aspergillusniger* (*A. niger*) mantarında biyosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasını araştırılmış, *A. niger*'ın sulu bir çözeltiden boyaları çıkarabildiğini bulunmuştur.

Pamuk, insanlar tarafından en çok ve en yaygın kullanılan liflerden biridir. Doğal olarak bulunan ve selüloz içeren pamuk, stabilite, su emiciliği ve boya uzaklaştırma kabiliyeti açısından mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir.

Doğal malzemeler arasında killer düşük maliyetli, bol miktarda bulunabilen ve iyi emme özelliklerine sahip olan bir adsorbandır. Top kil, bentonit, ortak kil, sepiyolit, ateş kili, attapulgite ve montmorillonite çeşitleri ve kaolin gibi çeşitli kil türleri vardır. Son yıllarda, bentonit, kaolinit ve diatomit gibi kil minerallerinin yalnızca inorganik değil, aynı zamanda organik molekülleri uzaklaştırmak için adsorbanlar olarak kullanılmasına da ilgi artmaktadır. Killerin adsorpsiyon etkinliği, genellikle minerallerin yapısı üzerindeki net bir negatif yükten kaynaklanır. Bu negatif yük, kile pozitif yüklü türlerin adsorbe edilmesini sağlar. Killerin yüksek adsorpsiyon kapasitesi için diğer ana sebep, 800 m^2/g'a kadar olan geniş yüzey alanlarıdır, ancak pH ve sıcaklık, adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde önemli rol

oynamaktadır (Gupta & Suhas, 2009). Düşük maliyetleri, dünyanın çoğu kıtasında bolluk, yüksek adsorpsiyon özellikleri ve iyon değişimi potansiyeli nedeniyle, kil materyalleri adsorbanlar olarak güçlü adaylardır. Doğal kil malzemeleri katmanlı bir yapıya sahiptir. Adsorpsiyon prosesi, esasen iyon değişimine bağlıdır. Bu, adsorpsiyon kapasitesinin pH ile güçlü bir şekilde değişebileceği anlamına gelir. Esas olarak gözenek özelliklerine dayanarak, gözenekli bir adsorban olarak doğrudan kullanılabileceğini göstermiştir. Kil malzemeleri, adsorpsiyon kapasitelerini geliştirmek için de kullanılmaktadır. Örneğin, asitle muamele edilmiş bentonit, modifiye edilmemiş bentonitten daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. Literatür taramasından anlaşıldığı üzere kil materyallerinin çevre ve saflaştırma amaçları için ümit verici adsorbanlarolabileceği açıktır (Sharma, 2015).

2.6.5.2.Endüstriyel / Tarımsal / Evsel Atıklar veya Yan Ürünler

Doğal malzemelere ek olarak, bazı araştırmacılar tarafından kirleticilerin giderilmesi için adsorban olarak bir dizi tarımsal atık / yan ürün de araştırılmıştır. Bu araştırılan adsorbanlardan bazıları;

Ceviz, kiraz, meşe ve zift çam malzemeleri gibi dört odun türünün öğütülmüş fındık kabukları ve talaşları, herhangi bir ön işleme sahip olmayan bir tarımsal atık olan mısır koçanı, ayçiçeği sapları, modifiye edilmiş ayçiçeği sapları, portakal kabuğu atıkları, karbonize edilen hindistan cevizi özü, bambu özü değirmeni yan ürününden hazırlanan mısır koçanı, talaş, işlenmiş pirinç kabuğu, karbonize edilen yün, kömür bazlı termik santraller tarafından üretilen uçucu kül, uçucu kül ve kömür karışımları, şeker kamışı endüstrisinden bagasit özü, pirinç kabuğu külü (pirinç öğütücülerinden elde edilen bir atık), hurma yağı külü, bayer işlemiyle boksit işleminden elde edilen alüminyum endüstrisinin bir yan ürünü olan kırmızı çamur, kentsel atıksulardan gelen aerobik olarak sindirilmiş çamurdan üretilen aktif karbon, atık su çamurundan kimyasal aktivasyon kullanılarak hazırlanan karbonlu materyaller, gübre tesislerinde sıvı yakıt yanması sırasında ortaya çıkan atık karbon bulamacından aktive edilmiş karbon, portakalın manyetik nanopartiküller ve aktif karbon içeren aljinat tanecikleri, atık lastik kauçuğu, polimer malzemeler, katmanlı çift hidroksit, dip kül, yağsız soya, siyah çay yaprakları, eğrelti otu, pirit ve sentetik demir sülfit, şap emdirilmiş aktif alümina, sorel çimentosu, kalsinealunit gibi diğer çeşitli malzemelerin yanı sıra rosacanina tohumları vb. malzemeler adsorban olarak keşfedilmiştir. Renk giderimi için alternatif adsorbanlar olarak

kullanılmasının yanı sıra, termik santraller, çelik ve metal, şeker ve gübre endüstrisi gibi birçok sanayi tarafından üretilen birçok atık / yan ürün ayrıca kullanılmıştır.

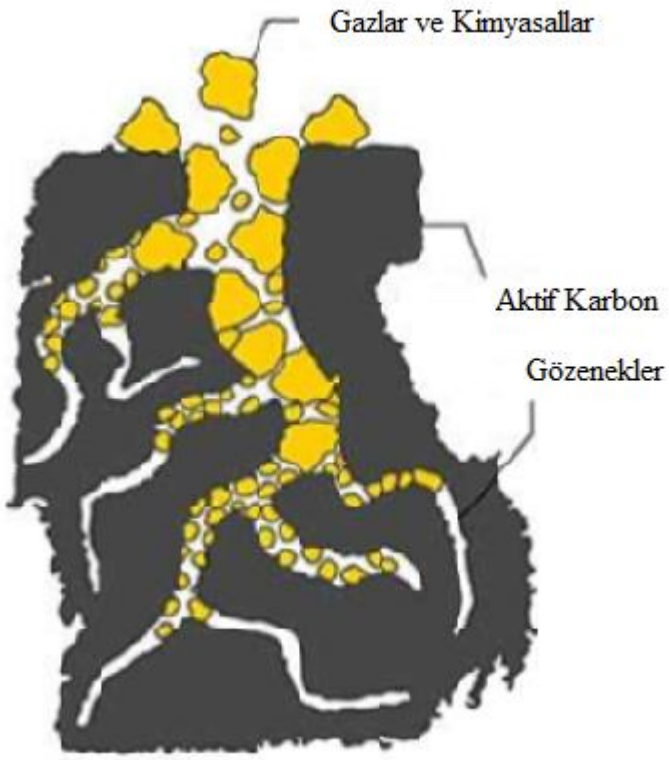
Bu adsorbanlar kullanılarak yapılan araştırmaların sonuçlarında değişik giderim verimleri elde edilmiştir. Bu endüstriyel, tarımsal, evsel atıklardan elde edilen malzemelerin, atık sudan boyaların çıkarılması için önemli adsorbanları oluşturmaktadır. Bu adsorbanlar yüksek verim ve yüksek maliyetlere çözüm olacak şekilde atıkların değerlendirmesiyle elde edildikleri için günümüzde oldukça dikkat çekici olmuştur. Ve gün geçtikçe bunların üzerindeki araştırmalar artmaktadır (Gupta & Suhas, 2009).

2.7.AKTİF KARBON

2.7.1. Aktif Karbon Özellikleri ve Kullanım Alanları

Aktif karbon iki ana formda bulunur: toz halindeki aktif karbon (PAC) ve granül aktif karbon (GAC).PAC çoğu durumda ahşaptan testere tozu formunda üretilir. PAC'ın ana endüstriyel kullanımları, şeker rafinerisi, yağ üretimi ve sodyum glutamat üretimi ve şarap hazırlığı gibi gıda işlemlerinde renk giderimidir. Son zamanlarda, PAC hem içme suyu hem de atık su arıtımı için su arıtımında kullanılır. Su fazında PAC kullanımında, karbon tozunun yüzey yükü, adsorpsiyondan sonra PAC'nin dökme sıvıdan ayrılması için pıhtılaşma çökeltme veya süzme kolaylığını etkilediğinden önemli bir faktör haline gelir. PAC kullanıldığında, sadece adsorbe edilebilirliği kullanılmaz, aynı zamanda yüzey yükü de sıvı fazdaki koloidal fraksiyonlar için bir pıhtılaştırıcı olarak işbirliği yapabilir. Bununla birlikte, bu durumda, PAC'nin yenilenmesi oldukça zor olabilir. Bu, harcanan PAC'nin çoğu durumda tekrarlanan kullanım için yenilenmek yerine atılmasının sebeplerinden biridir.

GAC, ya öğütülmüş granüller (kömür ya da kabuk) formunda ya da kömür katranı zifti gibi bağlayıcılar kullanılarak toz haline getirilmiş tozların zerreleştirilmesiyle hazırlanan topak haline getirilmiş formdadır. Gaz fazındaki ana uygulamalar solvent geri kazanımı, hava temizleme, gaz temizleme, baca gazı kükürt giderme ve dökme gaz ayrıştırmadır. Sıvı faz adsorpsiyonu durumunda, partikül içi difüzyon çoğu zaman adsorpsiyon hızını belirleyen adım olur. Şeker rafinerisinde renk giderimi, organik maddelerin giderilmesi, içme suyu arıtımında koku ve iz kirleticilerin giderilmesi ve ileri atık su arıtımı, sıvı faz adsorpsiyonunun başlıca uygulamalarıdır. Çoğu uygulamada harcanan GAC, termal bir yöntemle yeniden üretilir (Suzuki, 1990).



Şekil 2.2: Aktif karbonun gözenekli yapısı.

2.7.2. Aktif Karbon Eldesi

Ticari olarak temin edilebilen aktif karbonlar, kömür, linyit, odun, turba, fındık kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, lignin, petrol koku ve sentetik yüksek polimer gibi yüksek karbon içeriğine sahip malzemelerden hazırlanır. Üretim süreci iki aşamadan oluşur, karbonizasyon ve aktivasyon.

Kömürleşme işlemi, katran ve diğer hidrokarbonlar gibi istenmeyen yan ürünlerin çıkarılması için kurutma ve ısıtmayı içerir. Karbonlu malzemeler daha sonra oksijensiz bir atmosferde 400-6001 ° C sıcaklık aralığında pirolize edilir ve kömürleştirilir.

Bu, uçucu düşük molekül ağırlıklı fraksiyonu ortadan kaldırır ve malzemenin bir aktivasyon işlemine girmesine neden olur. Aktivasyon terimi, karbonun adsorpsiyon özelliklerinin geliştirilmesini ifade eder. Aktivasyon sürecinde mikroporlar oluşturulur. Hammadde, elde edilen aktif karbonun özellikleri ve performansı üzerinde çok büyük bir etkiye sahiptir.

Kömür gibi hammaddeler bir miktar adsorpsiyon kapasitesine sahiptir, ancak bu aktivasyon süreci ile büyük ölçüde geliştirilmiştir. Aktivasyon kimyasal veya fiziksel olarak iki yöntemle gerçekleşir. Aktivasyon sonrası işleme, kullanılan ham maddeye ve amaçlanan uygulamaya bağlı olarak ezilme, derecelendirme, öğütme, asit yıkama, su yıkama, kurutma ve ambalajlamayı içerebilir (Perrich, 1981).

2.7.2.1.Fiziksel Aktivasyon

Daha önce kömürleşmiş karbonlu bir maddenin termal olarak 800 ° C üzerindeki buhar veya yüksek sıcaklıklarda karbondioksit gibi oksidasyon gazlarının kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir (Çeçen & Aktaş, 2011).

Bazı işlemlerde, yüksek sıcaklıktaki buhar oksidasyonundan önce, karbonlu hammadde belirli fiziksel ve parçacık "sertliği" özelliklerini elde etmek için toz haline getirilir, yeniden sıkıştırılır ve uygun ebatta ezilir. Hem reaksiyon sıcaklığı hem de reaksiyon süresinin hassas bir şekilde kontrol edilmesi, istenen özellikleri vermek için buhar aktivasyon işlemlerinde çok önemlidir (Perrich, 1981).

2.7.2.2.Kimyasal Aktivasyon

Düşük sıcaklıkta kimyasal dehidrasyon veya karbonlu bir hammaddenin kimyasal reaksiyonudur (Perrich, 1981).

Diğer bir deyişle kimyasal aktivasyon, hammaddenin fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorid gibi kimyasalların emdirilmesini içerir (Çeçen & Aktaş, 2011). Kimyasal aktivasyon ile elde edilen adsorban geniş gözenek yapısına sahip olur.

2.8.PEKTİN ÜRETİMİ VE ÜRETİM ATIKLARI

Turunçgiller, dünya çapında önemli bir üründür ve portakallar üretilen tüm narenciye meyvelerinin yaklaşık % 65'ini oluşturur. Turunçgil meyveleri temel olarak taze meyve suyu veya paketlenmiş içecekler olarak kullanılır. Kabuğu bir portakal kütlesinin kabaca yarısını oluşturur ve bu meyvenin endüstriyel işlemesinden elde edilen ana yan üründür. Narenciye işleme endüstrilerinden üretilen atıkların zengin pektin kaynağı olduğu bildirilmektedir. Pektin, bitkilerin birincil hücre duvarının önemli bir bileşeni olan kompleks bir karbonhidrattır. Pektin, değişken sayıda metil ester grubuna sahip bir galakturonik asit

polimeridir. Pektin, gıda endüstrisinde bir koyulaştırıcı, bir tekstüre edici, bir emülgatör, dengeleyici, jelleştirici madde ve diğer uygulamalarda yaygın olarak kullanılan doğal bir gıda katkı maddesidir. Dünya pazarında pektin talebi yılda 30.000 tonun üzerindedir ve yılda yaklaşık % 4-5 oranında büyümektedir. Bu nedenle, narenciye işleme endüstrisi ticari olarak, meyve suyu ekstraksiyonundan sonra kalan miktarda katının geri kazanılmasıyla ilgilenmektedir. Bu nedenle, pektinin daha kısa sürede ve daha iyi kalitede çıkarılabileceği yeni bir yöntem oluşturmak gereklidir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon (MDE) geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine ilginç bir alternatiftir ve daha kısa süre, daha az solvent, daha yüksek ekstraksiyon oranı, daha düşük maliyetli daha iyi ürünler gibi birçok avantaja sahiptir. Soxhlet metodu genellikle birkaç saat, 20 saatten daha fazla, mikrodalga destekli ekstraksiyon sadece birkaç dakika veya saniyeye ihtiyaç duyar. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında, mikrodalga destekli ekstraksiyon aparatı daha basit ve ucuzdur. MDE, kılcal gözenekli özelliklerini ve bitki materyalinin su emme kapasitesini arttırmaktadır. Bu değişiklikler, hedef analitlerin bitki materyalinden ekstraksiyon veriminin arttırılması için bir fırsat sağlar. Portakal kabuğundan elde edilen pektin, gıda endüstrisinde geniş uygulamalara sahiptir. Çünkü portakal meyve kabuğunun, pektin gibi ürüne göre değerli bir hale dönüştürülmesi, kullanım için harika bir alan sağlar (Maran, Sivakumar, Thirugnanasambandham, & Sridhar, 2013).

Pektin üretiminde portakal kabuklarındaki pektik bileşenlerden oluşan kısmın ektraksiyonu sonrasında geriye kabuk posası kalmaktadır. Bu atık maddelerin ekonomik değeri çok azdır veya hiç yoktur ve çoğu zaman bir elden çıkarma problemi ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle, bu düşük maliyetli yan ürünleri doğrulamak için bir ihtiyaç vardır. Dolayısıyla, aktif karbona dönüşmeleri ekonomik değer katacaktır. Atık bertaraf maliyetini azaltmaya yardımcı olacak ve en önemlisi mevcut ticari aktif karbonlara potansiyel olarak ucuz bir alternatif sağlayacaktır.

2.9.ATIKSULARDAN BOYARMADDE GİDERİMİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ OLAN LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Önemli düzeyde çevre kirliliğine sebebiyet veren tekstil atık sularından boyar maddelerin giderilmesi için başta verimliliğinden ve ekonomik oluşundan dolayı adsorpsiyon olmak üzere, birçok yöntemler kullanılmaktadır. Son yıllarda adsorpsiyon yöntemindeki

çalışmalarda özellikle aktif karbon adsorban olarak öne çıkmaktadır. Bu konuda ulusal ve uluslararası birçok araştırmacının yöntemleri incelenmiştir.

2016 yılında yapılmış olan bir çalışmada adsorban olarak kivi kabuğu kullanılıp, metilen mavisi ve Rhodamine B boyar maddelerinin tekstil atık sularındaki adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerine pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve denge temas süresi gibi etkiler incelenmiştir. Veriler Lagergren, Ho-Mckay, Webber-Morris kinetik modellerine uygulanmış ve Ho-Mckay'a uyduğu bulunmuştur. Aynı zamanda veriler Langmiur ve Freundlich Adsorpsiyon izotermlerine uygulanmış ve Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Ancak Rhodamine B için Freundlich izotermine uyduğu bulunmuştur. Deney sonucunda adsorpsiyonun metilen mavisi için 75 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda %99,88, Rhodamine B için ise 50 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda %97,36 oranında olduğu bulunmuştur (Yağız, 2016).

2015 yılında yapılmış olan bir çalışmada fındık çotanağına sadece fiziksel işlemler uygulanılarak elde edilen adsorban ile bazik blue 41 boyar maddesinin adsorpsiyon uincelenmiştir. Adsorpsiyona pH, karıştırma süresi, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyon etkileri incelenmiştir. Buna göre optimum şartlar bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izotermlerine veriler uygulanmış olup adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden 90,90 mg/g olarak bulunmuştur. Bu da boyar madde giderimi için adsorban olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur (Muslu, Makaracı, & İmamoğlu, 2015).

2014 yılında yapılmış olan bir çalışmada doğal bir absorblayıcı madde olan bentonit kullanılarak reactiveblue 221 boyar maddesinin adsorpsiyonu sağlanmıştır. Farklı konsantrasyon etkileri incelenmiştir. Bentonit üzerinde reaktif boya adsorpsiyonu incelenmiş ve verilere göre Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyonda reactiveblue 221'in bentonit tarafından %78,52 oranında uzaklaştırıldığı hesaplanmıştır (Kul, Selçuk, & Ocak, 2014).

2014 yılında yapılmış olan bir çalışmada *Platanusorientalis L.* (Doğu Çınarı) biyosorbent madde olarak kullanılarak sulu çözeltideki safranin boyar maddesinin giderimi biyosorpsiyon yöntemi ile sağlanmıştır. Biyosorpsiyon üzerine temas süresi, çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmek üzere deneyler tekrar edilmiştir. İnceleme sonucunda optimum

değerler; dengelenme süresi 80 dakika, pH 7.00 (%99,28), 20 °C sıcaklık 49,46 mg/g (%98,93), ve başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L (%98,46) olarak belirlenmiştir. Langmiur ve Freundlich izotermlerine veriler uygulanmış olup Langmuir izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Maksimum safranin adsorpsiyonunun % 96-98 arasında olduğu bulunmuştur (İmecik, Dığrak, & Halipçi, 2014).

2011 yılında yapılmış olan bir çalışmada pleurotusostreatus ve elma kabuğu adsorban olarak kullanılarak, metilen mavisi boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimi adsorpsiyon yöntemi ile sağlanmıştır. Adsorpsiyonda pH etkisi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban miktarı, denge temas süresi gibi etkiler incelenmiştir. Elde edilen veriler Lagergren, Ho-Mckay, Weber Morris kinetik modellerine ve Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon izotermlerine uygulanmış olup, Adsorpsiyon kinetiğinin HoMckay'a, Adsorpsiyon izotermininde Langmuir'e uyduğu belirlenmiştir (Seyitoğlu, 2011).

2009 yılında yapılmış olan bir çalışmada nar kabuğundan hazırlanmış olan aktif karbon adsorban olarak kullanılarak, directblue 106 boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimi sağlanmıştır. Adsorpsiyonda pH etkisi, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, denge temas süresi gibi etkiler incelenmiştir. Denge adsorpsiyonuna 120 dakika da erişilmiş olup optimum pH değeri ise 2 olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca Langmuir, Freudlinch, Temkin, Dubinin-RadushKevich (D-R) ve Harkins-Jura (H-J) izotermleri denge verilerini farklı sıcaklıklarda analiz etmek için kullanılmıştır. Kıyaslama yapıldığında ise sırasıyla Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri Adsorpsiyon dengesi için uygun olup, D-R ve H-J izotermlerine göre daha iyi olduğu bulunmuştur (Amin, Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics, 2009).

2009 yılında yapılmış olan bir çalışmada portakal kabuğundan elde edilmiş aktif karbon adsorban olarak kullanılarak, directnavyblue 106 boyar maddesinin adsorpsiyonu sağlanmıştır. Adsorpsiyonda pH etkisi, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, adsoban miktarı gibi etkiler incelenmiştir. İncelenme sonucu elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermi için uygulanmış olup her iki izoterm için de uygun olduğu bulunmuştur. Çalışmada 150 mg / L başlangıç konsantrasyonu ve 2 g / L karbon konsantrasyonu için

maksimum adsorpsiyon kapasitesi 107,53 mg/ g bulunmuştur (Khaled, ElNemr, El-Sikaily, & Abdelwahab, 2009).

2008 yılında yapılmış olan bir çalışmada şeker kamışı küspesi özünden hazırlanmış olan aktif karbon adsorbanı ile, reactiveorange boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimi adsorpsiyon yöntemi ile sağlanmıştır. Adsorpsiyonda pH etkisi, temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu gibi etkiler incelenmiştir. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich iztorermleri kullanılarak modellenmiştir. Ayrıca veriler birinci, derece, ikinci derece, partikül içi difüzyon modeli için uygulanmış olup adsorpsiyonun partikül içi difüzyon oranına göre ikinci derecenin izlediğini göstermiştir (Amin, Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, 2008).

2003 yılında yapılmış olan bir çalışmada formaldehit ve sülfirik asitle muamele edilmiş iki tür işlenmiş talaş adsorban olarak kullanılıp, malachitegreen boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimi adsorpsiyon yöntemi ile sağlanmıştır. Adsorpsiyonda boya konsantrasyonu, adsorban dozu, pH etkisi, çalkalama süresi gibi etkiler incelenmiştir. Çalışmada sülfirik asitle işlenmiş olan talaşın formaldehitle işlenmiş olan talaşdan daha fazla adsorpsiyon verimi sağladığı görülmüştür. Uygun pH aralığı ise 6-9 olarak belirlenmiştir (Garg, Gupta, Yadav, & Kumar, 2003).

1996 yılında yapılmış olan bir çalışmada portakal kabuğu atıkları adsorban olarak kullanılıp, congored, procionorange, rhodamine-B boyar maddelerinin sulu çözeltilerden giderimi adsorpsiyon yöntemi ile sağlanmıştır. Adsorpsiyon da farklı boya konsantrasyonu, adsorban miktarı, pH, çalkalama süresi gibi etkiler incelenmiştir. Elde edilen verilerin hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Asidik pH'ın her üç boya içinde uygun olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon maksimum pH değerleri congored, procionorange ve rhodamine-B için sırasıyla 5, 3, 3 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi ise congored, procionorange ve rhodamine-B için sırasıyla 22,4 mg/g, 1,3 mg/g, 3,22 mg/g olarak bulunmuştur (Namasivayam, Muniasamy, Gayatri, Rani, & Ranganathan, 1996).

2007 yılında yapılmış olan bir çalışmada aktif karbon adsorban olarak kullanılıp, AcidRed 97, AcidOrange 61 ve Acid Brown 425 boyar maddelerinin sulu çözeltilerden giderimi adsorpsiyon yöntemi ile sağlanmıştır. Tek ve karışık hazırlanmış bu boyarmaddelerin uzaklaştırılması incelenmiş olup, farklı temas sürelerinin etkileri bulunmuştur. Adsorpsiyonda

elde edilen verilerin ikinci derece adsorpsiyon kinetiğine ve Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir (Go´mez, Larrechi, & Callao, 2007).

2009 yılında yapılmış olan bir çalışmada boyar maddelerin doğal, endüstriyel, sentetik atık çözeltilerinden uzaklaştırılması yöntemlerini karşılaştırıp adsorpsiyonun öneminden bahsedilmiştir. Çalışmada adsorbat ve adsorban sistemleri için elverişli koşullar, düşük maliyetli adsorbanlar, ticari aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir (Gupta & Suhas, 2009).

2008 yılında yapılmış olan bir çalışmada OnopordumAcanthiumL.'un potasyum karbonat (K_2CO_3) ile kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbon adsorban olarak kullanılarak, Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Turuncu 16 boyar maddelerinin adsorpsiyonu sağlanmıştır. Adsorpsiyonda başlangıç boya derişimi, başlangıç pH, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi ve sıcaklık gibi etkiler incelenmiştir. İncelenme sonucu elde edilen veriler 300 ppm'lik boya derişiminde %99,94 giderim ve 600 ppm için %81,04 giderim olarak bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izotermi için uygulanmış olup Langmuir izotermi için uygun olduğu bulunmuştur. Çalışmada adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden olduğu bulunmuştur (Erkut, 2008).

2006 yılında yapılmış olan bir çalışmada aktif karbonu, atık kayısıdan $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbon, ham kil ve zeolit adsorban olarak kullanılarak, tekstil işletmelerinde kullanılan 23 farklı boyar maddelerinin adsorpsiyonu sağlanmıştır. Adsorpsiyonda başlangıç pH, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi ve temas süresi gibi etkiler incelenmiştir. İncelenme sonucu elde edilen verilere göre boyarmadde konsantrasyonun da % 90'nın üzerinde giderim olduğu bulunmuştur. Çalışmada adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden olduğu bulunmuştur (Tantekin, 2006).

2013 yılında yapılmış olan bir çalışmada %20'lik $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon adsorban olarak kullanılarak, metilen mavisi, rhodamine B ve malahit yeşili boyar maddelerinin adsorpsiyonu sağlanmıştır. Adsorpsiyonda başlangıç boya derişimi, pH ve sıcaklık gibi etkiler incelenmiştir. İncelenme sonucu elde edilen verilerfarklı boya derişiminde %99'ların üzerinde giderim olduğu bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izotermi için uygulanmış olup Langmuir izotermi için uygun olduğu bulunmuştur. Çalışmada adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden olduğu bulunmuştur (Gökara, 2013).

2013 yılında yapılmış olan bir çalışmada van elması kabuklarının $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon adsorbanı ile Rodamin B. boyar maddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyona adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık etkileri incelenmiştir. Buna göre optimum şartlar bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izotermlerine veriler uygulanmış olup adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğu bulunmuştur. Çalışma aynı zamanda kullanılan aktif karbon verimliliğini de ortaya koymuştur (Eser, 2013).

2017 yılında yapılmış olan bir çalışmada çörekotu atığından kimyasal işlemlerle hazırlanan atık karbon yeni bir adsorban olarak hazırlanmıştır ve Coomassie parlak mavi boyasının atık sudan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Coomassie parlak mavi boyanın adsorpsiyonunun kinetiği üç kinetik model ile incelenmiştir. Deneysel verilere sahip olan en iyi model ikinci derece modeldir (R^2 = 0.99). Denge sonuçları, Freundlich modelinin en iyi izoterm modeli olduğunu ortaya koymuştur (R^2 = 0.994). Termodinamik sonuçlar, parlak mavi boya adsorpsiyonunun kendiliğinden doğasını kanıtlayan ΔG^o negatif değerlerini göstermiştir. Adsorpsiyonun ekzotermik niteliği, entalpi ΔH ° 'deki değişimin negatif değeri ile de doğrulanmıştır. Ayrıca, ΔS ° aktivasyon entropisinin negatif değeri adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzündeki rastgele azalmayı göstermektedir. Bu çalışma sonuçları, çörekotu atığı gibi bir atığın, atık sudan boyaların çıkarılmasında kullanılabilecek yeni, ucuz ve etkili bir adsorbent geliştirilmesinde bir öncü olarak kullanılması gerektiğini göstermiştir (Abdel-Ghani, El-Chaghaby, Rawash, & Lima, 2017).

2017 yılında yapılmış olan bir çalışmada jatrofa kabuğundan çinko klorür ile kimyasal işlemlerle hazırlanan aktif karbon adsorban olarak hazırlanmıştır ve direk kırmızı 12 boyasının atık sudan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyona adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu, başlangıç pH, temas süresi, sıcaklık etkileri incelenmiştir. Buna göre optimum şartlar bulunmuştur. Ayrıca veriler birinci derece, ikinci derece, partikül içi difüzyon modeli için uygulanmış olup adsorpsiyonun birinci derece olduğunu göstermiştir. Denge sonuçları, Langmuir modelinin en iyi izoterm modeli olduğunu ortaya koymuştur. Langmuir modelinde adsorpsiyon kapasitesi 39mg/g'dır. Termodinamik sonuçlar, adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermiştir. Bu çalışma sonuçları, adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Karthick, Namasivayam, & Pragasan, 2017).

2017 yılında yapılmış olan bu çalışmada, Ziziphusmauritiana fındıklarından hazırlanan aktif karbonun metilen mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında adsorpsiyon potansiyeli incelenmiştir. Bazı çalışma parametrelerinin başlangıç pH (2–12), sıcaklık (298–328 ^{o}K), başlangıç boya konsantrasyonu (20–100 mg/L) ve temas süresi (5–70 dak) gibi boya üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon oranının ikinci dereceli kinetik modelini takip ettiğini göstermiştir. Deneysel denge verilerine dört adet adsorpsiyon izoterm modeli uygulanmıştır (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Fritz-Schlunder) ve farklı sabitler doğrusal olmayan denklem modelleri kullanılarak hesaplanmıştır. Fritz-Schlunder modeli, Ziziphusmauritiana'dan türetilen aktif karbona metilen mavisinin adsorpsiyonunun çok katmanlı bir tabaka ile heterojen olduğunu gösteren adsorpsiyon sürecini tanımlamak için en iyi model olarak bulunmuştur. Termodinamik incelemeler ise adsorpsiyon, endotermik olduğunu göstermiştir (Regti, Laamari, Stiriba, & Haddad, The potential use of activated carbon prepared from Ziziphus species for removing dyes from waste waters, 2017).

2016 yılında yapılmış olan bu çalışmada aktif karbon örnekleri fıstık kabuğundan konvansiyonel piroliz (P numunesi) ve mikrodalga ışınımı ve ardından piroliz (MW-P numunesi) ile hazırlanmıştır. Bu örneklerin yanı sıra yer fıstığı kabuğu N_2 adsorpsiyon / desorpsiyon izotermleri (BET), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), sulu çözeltilerden Direct Black 38 (DB38) ve ReactiveRed 141 (RR141) boyalarını çıkarmak için uygulanmıştır. Adsorpsiyon işleminin performansını değerlendirmek için bu çalışmada pH etkisi, kinetik, denge ve desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. MW-P numunesinin, doku, yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek ebadı gibi, fıstık kabuğundan ve P numunesinden daha üstün özellikler gösterdiği bulunmuştur. Ek olarak, MW-P, esas olarak pH 2,5'de daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri sunmuştur. Yalancı ikinci dereceli kinetik model, MW-P numunesinde DB38 ve RR141 boyalarının adsorpsiyonunu temsil etmek için uygun olmuştur. Sips izoterm modeli, MW-P numunesinde DB38 ve RR141'in adsorpsiyonunu temsil etmek için yeterliydi, sırasıyla 110,6 ve 284,5 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasiteleriydi. Boyalar, bir alkali çözelti kullanılarak MW-P numunesinden deşarj edildi. Sonuçlar, mikrodalga ışınımının ardından pirolizi takiben, organik boyalar için ilginç özelliklere ve yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip aktif bir karbon hazırlamak için alternatif bir yol olduğunu göstermiştir (Georgin, Dotto, Mazutti, & Foletto, 2016).

2017 yılında yapılmış olan bu çalışmada bir fındık çeşidi olan perseaamericananuts (PAN) kullanımı, bazik sarı 28 boyarmaddesinin atıksudan uzaklaştırılması için alternatif bir aktif karbon kaynağı olarak incelenmiştir. Aktif karbonun (C-PAN) hazırlanmasında fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon kullanılmıştır. BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacimleri sırasıyla 1593 m^2/g ve 1,053 cm^3/g olarak bulunmuştur. Bu çalışma, adsorpsiyon şeklinin en iyi şekilde anlaşılması için boya konsantrasyonu, adsorban dozu, temas süresi ve pH gibi bazı parametrelerin etkisini araştırmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği, ikinci dereceden kinetik modeli göstermektedir. Adsorpsiyon denge verilerini analiz etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmış ve deneysel verilere en uygun olanlar Langmuir modeli ile sağlanmıştır. Perseaamericana'dan elde edilen aktif karbon üzerine maksimum adsorpsiyon kapasitesi 400 mg/g'dir. Standart Gibbs serbest enerjisi, standart entalpi ve standart entropi gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve ekzotermik bir işlem olduğu bulunmuştur. Bu çalışma Perseaamericana'dan temin edilen aktif karbonun, boyaların sıvı çözeltilerden çıkarılması için ticari olarak temin edilebilen adsorbanlara bir alternatif olabileceğini göstermektedir (Regti, Laamari, Stiriba, & Haddad, Potential use of activated carbon derived from Persea species under alkaline conditions for removing cationic dye from wastewaters, 2017).

2016 yılında yapılmış olan bu çalışmada, bitkisel artıklardan hazırlanan üç küçük gözenekli aktif karbon, asidik, bazik ve doğrudan boyaları sulu çözeltilerden çıkarmak için, reaktif ve küp boyarmaddeleri tekstil atık suyundan çıkarmak için kullanılmıştır. Dikenli armut kabukları, brokoli sapları ve beyaz sapote tohumlarından elde edilen fosforik asit ile 673°K'de kimyasal aktivasyonla elde edilen granül karbonlar boyaların çıkarılmasında oldukça etkili olmuştur. Parti sistemlerinde adsorpsiyon denge çalışmaları yapılmış ve Langmuir ve Freundlich izotermleri ile muamele edilmiştir. Langmuir izotermlerinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, asit boyaları için 131,6 ila 312,5 mg/g arasında ve 303°K'de bazik boyalar için 277,8 ila 500,0 mg/g arasında değişmiştir. Bu da, bitkisel atıkların boyaların adsorpsiyonu için kullanılabilecek aktif karbonlar için öncü olduklarını göstermiştir. Spesifik olarak brokoli sapları, tekstil boyalarının çıkarılması için üretilen en iyi karbon olmuştur. Tekstil atık sularında bulunan boyaların renk giderimi, ticari bir toz karbon ile karşılaştırılmış ve atık madde kullanılarak üretilen karbonların benzer verimlilik seviyelerine ulaştığı bulunmuştur. Sonuçlar, aktif karbonların geniş bir spesifik yüzey alanına (1025-1177 m^2/g) ve ortalama toplam gözenek çapları 4,1 ila 8,4 nm arasında olan yüksek

toplam gözenek hacmine (1.06-2.16 cm^3/g) sahip olduğunu göstermektedir. Aktif karbonların tekrar kullanılmasının uygulanabilirliğini test etmek için desorpsiyon ve rejenerasyon testleri de yapılmıştır (Pelaez-Cid, Herrera-Gonzalez, Salazar-Villanueva, & Bautista-Hernandez, 2016).

2014 yılında yapılmış olan bu çalışmada, yazarlar, boyaların sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında adsorpsiyon uygulaması konusunda güncel bir gelişme sunmuşlardır. Bu makalede, boyalar, sınıflandırılması ve toksisitesi, çeşitli tedavi yöntemleri ve boya adsorpsiyon özellikleri ile boya adsorpsiyon özellikleri hakkında kapsamlı literatür bilgileri verilmektedir. Bu makalenin amaçlarından biri, boyaların çıkarılmasında çok çeşitli potansiyel olarak etkili adsorbentler yelpazesinde çeşitli konularda dağınık mevcut bilgiyi organize etmektir. Bu nedenle, çeşitli boyaların giderilmesinde doğal malzemeler, sanayiden kaynaklanan atık malzemeler, tarımsal yan ürünler ve biyokütle bazlı aktif karbon gibi geniş bir adsorban listesi burada derlenmiştir. Düşük maliyetli alternatif adsorban kullanılarak adsorpsiyon yoluyla boya taşıyan atık muamelesi, su arıtma ve atık yönetimi gibi çifte faydası olan zorlu bir alandır. Ayrıca, biyokütleden aktif karbon, yenilenebilir olmayan kömür bazlı granül aktif karbon için verimlilik üzerinde benzer veya daha iyi adsorpsiyona sahip olmaları koşuluyla düşük maliyet sağlama avantajına sahiptir. Farklı adsorbanların farklı fiziko-kimyasal işlem parametreleri altında etkinliği ve boya adsorpsiyonuna karşı karşılaştırmalı adsorpsiyon kapasiteleri de sunulmuştur. Bu inceleme makalesinde ayrıca çözeltinin pH'ı, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban dozajı ve sıcaklık gibi boyanın afektif adsorpsiyon faktörleri de bulunmaktadır. Burada çeşitli adsorpsiyon kinetik modellerinin ve izoterm modellerinin boya adsorpsiyonu için uygulanabilirliği de bildirilmektedir. Elde edilen literatürden sonuçlar çıkarılmış ve gelecekteki araştırmalara yön vermiştir (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

2011 yılında yapılmış olan bu çalışmada Bacillussubtilisfakültatif anaerobik bakteri yapay ortamda üretilerek, Reaktif Black 5 boyar maddenin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında potansiyeli incelenmiştir. Belirli bir başlangıç derişimi olan boyar maddeli sulu çözelti (%1,5), besin ortamı hazırlanarak, 25 °C ve 35 °C'de anaerobik parçalanmaya bırakılmıştır. Anaerobik parçalanma esnasında, 2'şer gün arayla santrifüjlenerek çökeltiden ayrılan duru fazın absorbansı UV spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Oluşturulan absorbans- derişim

grafikleriyle karşılaştırılması yapılmıştır. Sonuçlara göre renk gideriminin birinci dereceden kinetik modele uyduğu bulunmuştur (Koçak, 2011).

Çalışmalarda özellikle aktif karbon adsorban olarak kullanılmıştır ve avantajlı olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmaları aynı zamanda atıkların değerlendirilmesi hususunda ilerletmek mümkündür. Türkiye endüstrisinde portakal önemli bir yer tutmaktadır ve büyük miktarda kabuk atığı ortaya çıkmaktadır. Portakal kabuklarından elde edilen pektin üretiminde, üretim sonunda pektik bileşenlerden ayrılmış olan kabuklar kalmaktadır. Bu atıklarının değerlendirilme çalışması nedeniyle pektin üretimi atıklarındaki portakal kabuklarından elde edilmiş olan aktif karbonu adsorban olarak kullanma çalışmaları uygun bir araştırma alanı olarak belirlenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.MALZEME

Çalışmada kullanılan ana ham maddeler aşağıda listelenmiştir.

3.1.1. Portakal Kabuğu

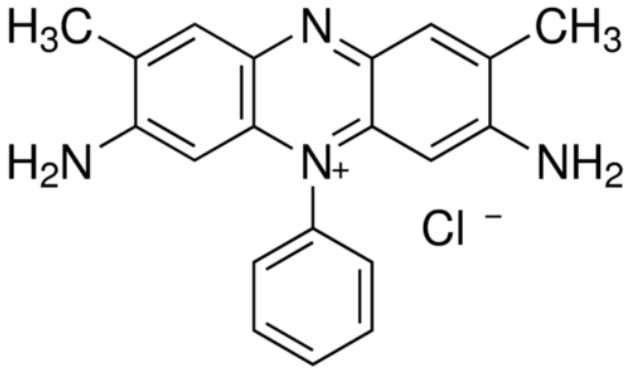
Türkiye'de yetiştirilmiş olan portakal yerel bir marketten satın alındı. Zengin bir pektin kaynağı olan portakal kabukları pektin üretiminde kullanıldı. Pektik bileşenlerden ayrılan kabuk posası ise adsorban olarak tercih edildi. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan portakal kabuğu.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler

Bu çalışmada, suda çözünür Safranin-T (Şekil 3.2) çeşitli tekstil endüstrilerinde veya renk katkıları olarak diğer bazı boyalarla kombinasyon halinde yaygın olarak uygulanmasından dolayı model bileşik olarak seçildi. C.I. İsim: Bazik Kırmızı 2 (C.I.BasicRed 2), Kimyasal İsim: 3,8-diamino-4,7-dimethylphenyl phenaziniumchloride, Moleküler Formülü: ($C_{20}H_{19}N_4Cl$), Moleküler Ağırlık: 350.85, Moleküler Yapısı: Azin grubu.



Şekil 3.2: Safranin T boyasının yapısı.

(Gupta, Jain, Saleh, Nayak, Malathi, & Agarwal, 2011)

Çalışmada kullanılan diğer bir boyar madde; ismini belirtmek istemeyen özel bir tekstil boyama firmasının boyama işlemi sonucu yıkama sutunundan alınan boya örneği karışımıdır. Tekstil atığı olan bu mavi boyarmadde karışımının görüntüsü Şekil 3.3' de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Tekstil atık suyu boyarmadde karışımı.

3.2.YÖNTEM

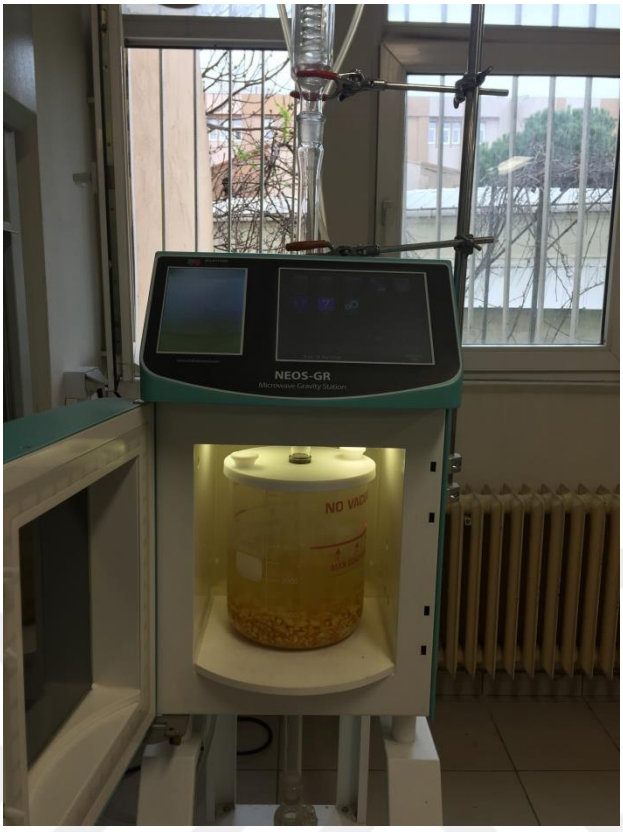
3.2.1. Adsorbanın Hazırlaması

Doğranmış portakal kabukları enzimlerini etkisiz hale getirmek için ilk önce kaynamış distile suda 30 dk bekletilip süzüldü. 80^{o}C'ye ısıtılmış seyreltik etil alkol içine alınarak 30 dk'a kaynatıldı ve süzüldü. (Şekil 3.4)



Şekil 3.4: Ekstraksiyon öncesi etil alkol içerisinde kaynatma işlemi.

Ön işlemden geçen portakal kabukları pektin ekstraksiyonu için tercih edilen Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE) işlemine hazır hale getirildi. Ekstraksiyon çözücüsü olarak pH=1,24 olacak şekilde 0,05 molar sülfürik asit (H_2SO_4) seyreltilerek hazırlandı. Daha önceden hazırlanmış olan portakal kabuklarından 400 g alınarak üzeri H_2SO_4 ile 3 litreye tamamlandı. NEOS-GR Microwave Gravity Station marka MDE cihazında 350 W'lık güç ile 3 dk ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi (Şekil 3.5). Ektrasksiyon işleminde portakal kabukları pektik bileşenlerinden ayrılmış oldu ve geriye posası kaldı. Kalan posa süzülüp distile su ile yıkandı ve süzüntü, bir sonraki işlem için 4 ° C'de bir buzdolabında toplandı ve saklandı.

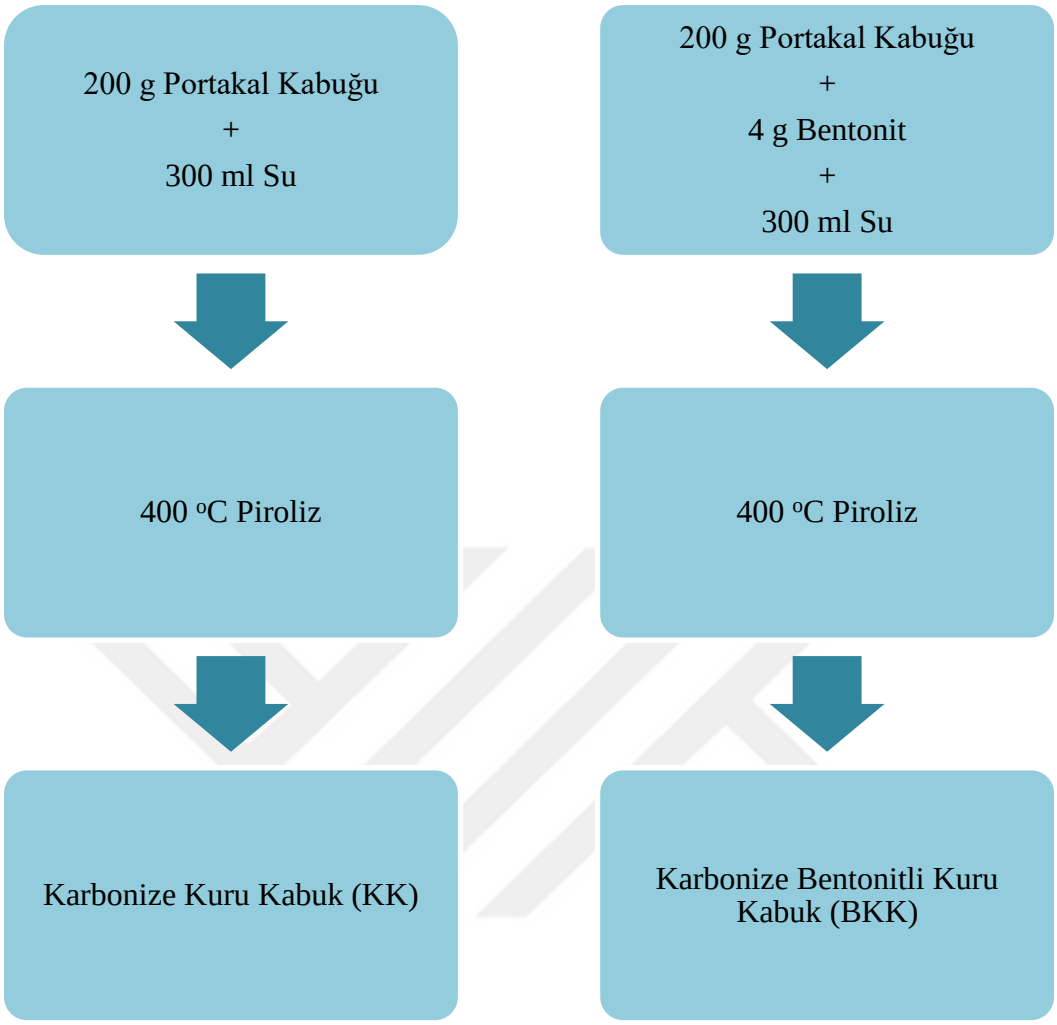


Şekil 3.5: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon cihazı.

Pektin üretimi atığından elde edilmiş olan portakal kabukları adsorban eldesi için portakal kabuğu ve bentonitli portakal kabuğu olarak piroliz işlemi için hazırlandı.

Suya kabuk eklenerek karıştırıcıdan geçirilip hazırlandı ve 400 ^{o}C'de piroliz işlemi yapıldı. İkinci bir adsorban eldesi için; bentonitin suyla 15 dk karıştırıcıda karıştırılarak homojenizasyonu sağlandı. Ve üzerine kabuk eklenerek tekrar karıştırıcıdan geçirilip hazırlandı ve 400 ^{o}C'de piroliz işlemi yapıldı. İşlemler sonunda, biyo-adsorban olarak Karbonize Kuru Kabuk (KK) ve Karbonize Bentonitli Kuru Kabuk (BKK) elde edildi (Şekil 3.6). Bunların yanı sıra karbonize edilmemiş Kuru Kabuk (K) kıyaslama amaçlı adsorban olarak kullanıldı.

Adsorban olarak seçtiğimiz malzemelerin veriminin kıyaslanması için ilaveten en çok kullanılan Bentonit (B), Ticari Aktif Karbon (TAK) adsorbanları tercih edildi.



Şekil 3.6: Pektin üretim atıkları olan portakal kabuklarından adsorban sentezi.

3.2.2. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

0,5 g boyarmadde alıp 1 litreye seyrelterek, 500 mg/l safranin t stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiler (50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm) seyreltilmiştir. (Şekil 3.7)

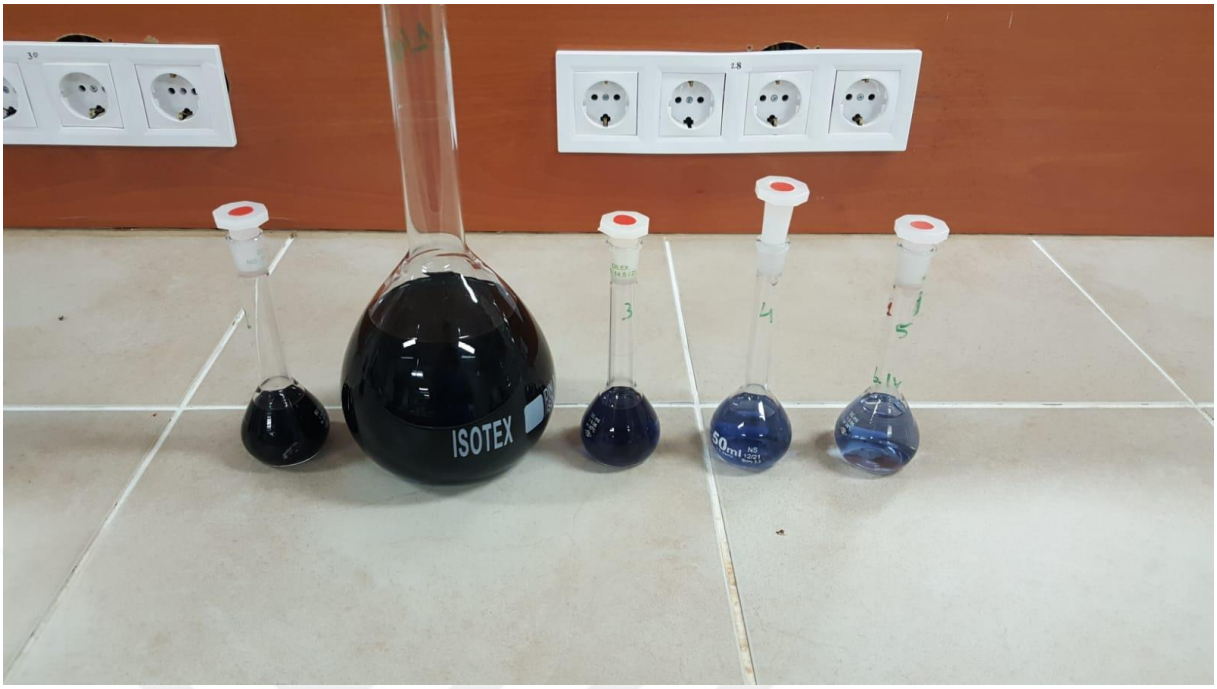


Şekil 3.7: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Safranin T boya çözeltileri.

- Kalibrasyon eğrisi için:

50 ppm'lik çözeltiden 0,5ml, 1ml, 2ml,…, 10ml alınıp her biri 50 ml seyreltilip UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak 518 nm'de konsantrasyon x ekseni, absorbans y ekseni olacak şekilde ölçümler yapıldı. Grafikte belirtilen eğri denklemi üzerinden adsorpsiyon işlemlerine devam edildi.

Bir tekstil firmasından alınan boyarmadde atığı BKK adsorbanı performansını gerçek bir atık numunesi üzerinde denemek amacı ile temin edildi. Konsantrasyonu bilinmediği için 5 farklı seyrelme oranında (1:25, 1:50, 1:100, 1:200, 1:400) stok çözeltileri hazırlanarak (Şekil 3.8) UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak görünür bölgede 400 ile 700 nm dalga boyu arasında tarama sonucunda grafik çizildi.



Şekil 3.8: Kalibrasyon eğrisi hazırlamada kullanılan boya atığı çözeltileri.

3.2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Seçtiğimiz adsorbanların (B, K, TAK, KK, BKK) her birinden 0,0125 g, 0,025 g, 0,05 g, 0,1 g, 0,15 g, 0,2 g alarak üzerleri 250 ppm'lik 25 ml boya çözeltisi ile tamamlandı. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için beklemeye bırakıldı. Bu 24 saatlik bekleme süresi sonunda adsorbe edilmemiş boya miktarı UV-VIS spektrofotometresinde ölçüm için hazırlandı.

Tüm örneklerden 50 ml'lik balon jojeye mikropipet yardımıyla 2 ml alınıp distile suyla tamamlanarak 25 kat seyreltme işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra seyreltilmiş çözeltilerden 10 ml santrifüj tüpüne konuldu. Nüve NF 200 marka santrifüj cihazında 4500 rpm'de 15 dk süresince santrifüj işlemi yapıldı. Tüplerden alınan örnek UV küvetine konularak Perkin Elmer Lambda 35 markalı cihazda absorbans ölçümleri yapıldı (Şekil 3.9). Çizilen kalibrasyon eğrisi denklemine göre konsantrasyon ölçümleri hesaplandı. Hesaplanan konsantrasyonlara göre adsorplanan madde miktarı ve % giderim oranları belirlenerek çalışmadaki uygun koşullar belirlendi.



Şekil 3.9: Perkin Elmer Lambda 35 markalı UV-VIS spektrofotometresi.

3.2.3.1.Kinetik Çalışma

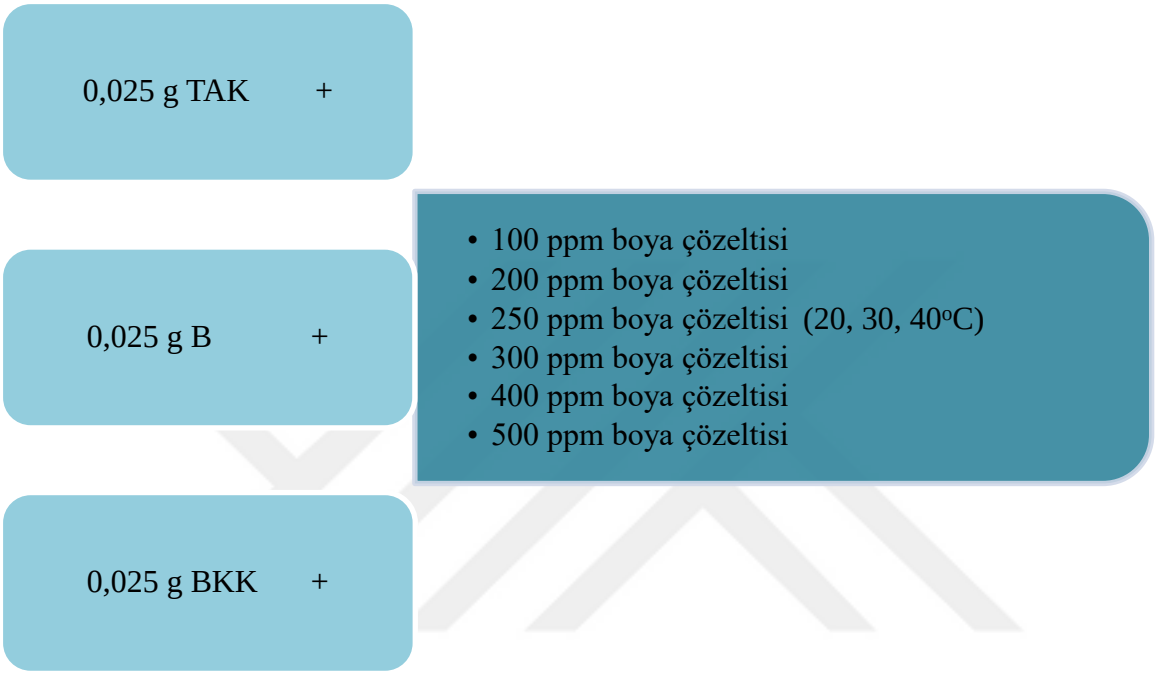
Adsorpsiyon kinetiği için, çalışmalarda belirlenen uygun dozaja göre 250 ppm'lik 100 ml boya çözeltisi içerisine 0,050 g BKK adsorbanı eklenerek (50 ml çözelti+0,025 g adsorban oranına göre) 5.dakikadan 480.dakikaya kadar belirli zaman aralıklarında çözelti üst fazından örnek alınıp santrifüje konuldu. 5 dk santrifüj sonrası numune seyreltilip UV küvetlerine alınarak adsorbans değerleri ölçüldü. Kalibrasyon denklemine göre konsantrasyon sonuçları hesaplandı. Adsorplanan boya miktarının zamana bağlı kinetik modelleme denklemlerine göre modeller oluşturuldu.

Bilinmeyen tekstil boyarmadde atığı örneğinde yapılan çalışmalarda 5 mL atık su örneğinin içerisine 0,050 g BKK örneği ilave edip çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. 0-480 dk ya kadar değişen zaman aralıları ile ölçümler alınmıştır ve 400-700 nm dalga boyunda taranarak giderim gözlemlenmiştir.

(Gönder, 2004), (Sert, 2006)

3.2.3.2.İzotermik Çalışma

İzotermik çalışma için, 100, 200, 250, 300, 400, 500 ppm'lik 50 ml boya çözeltilerinin her birine 0,025 g adsorban eklendi. Adsorban olarak TAK, B, BKK kullanıldı. Her bir çalışma 20, 30 ve 40 ^{o}C'de tekrarlandı. (Şekil 3.10)



Şekil 3.10: İzotermik çalışma koşulları.

Örneklere adsorban eklendikten sonra Mikrotest marka çalkalamalı su banyosunda belirlenen sıcaklıkta 48 saat çalkalama işlemine bırakıldı. (Şekil 3.11)



Şekil 3.11: Çalışmada kullanılan Mikrotest marka çalkalamalı su banyosu.

Çalkalamalı su banyosunda işlem sonrası numuneler gerekli oranlarda seyreltilerek (100 ppm'lik çözeltiler 10 kat, diğerleri konsantrasyondakiler 50 kat) 10 ml alınıp santrifüj tüpüne konuldu. 4500 rpm'de 15 dk santrifüj işlemi gerçekleşti. Daha sonra UV-VIS spektrofotometrede absorbans ölçümleri yapıldı. Absorbans değerlerine göre konsantrasyonları ve adsorplanan madde miktarları hesaplandı. Boyarmadde gideriminde en çok kullanılan izoterm modellerine göre modeller oluşturuldu.

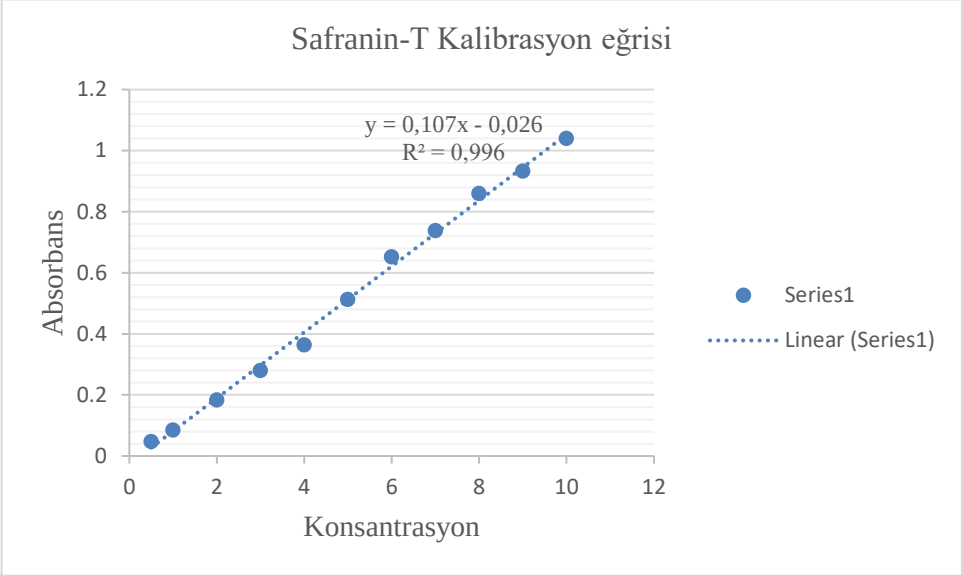
4. BULGULAR

4.1. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI VE UYGUN ADSORBAN MİKTARI BELİRLENMESİ

Kalibrasyon için hazırlanan çözeltilerin konsantrasyona bağlı absorbans ölçüm sonuçları Tablo 4.1'de ve buna bağlı çizilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Kalibrasyon için hazırlanan çözeltilerin konsantrasyona bağlı absorbans ölçüm sonuçları.

Konsantrasyon (ppm)	Absorbans Değeri
0,5	0,0477
1	0,0855
2	0,1833
3	0,2805
4	0,3639
5	0,5125
6	0,6527
7	0,7387
8	0,8603
9	0,9329
10	1,0404



Şekil 4.1: UV-VIS Spektrofotometresinde yapılan ölçümlere göre SafraninT boyar maddesinin kalibrasyon eğrisi.

Kalibrasyon denklemi :

$$\boldsymbol{y = 0,107x - 0,0264} \tag{4.1}$$

Denklemine göre adsorpsiyon sonrası konsantrasyon (C_e) aşağıdaki denkleme göre hesaplandı.

$$C_e = \left(\frac{absorbans\ (y)+0,0264}{0,1079}\right) \times 25 \tag{4.2}$$

x(C_e): Adsorpsiyon sonrası konsantrasyon (mg/L)

y: UV-VIS spektrofotometresinde okunan adsorbans değeri (mg/L)

25 : Çözelti seyreltme oranı

Adsorplanan madde miktarı (q_e) ise şu formülle hesaplandı;

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} x\ V \tag{4.3}$$

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg boyarmadde/g adsorban = 1 g örneğin adsorpladığı mg boyarmadde miktarı)

C_0 : Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrası konsantrasyon (mg/L)

V : Çözelti hacmi (L)

W : Adsorban dozu (g)

$$\% G = \frac{C_0 - C_e}{C_0} x100 \quad (4.4)$$

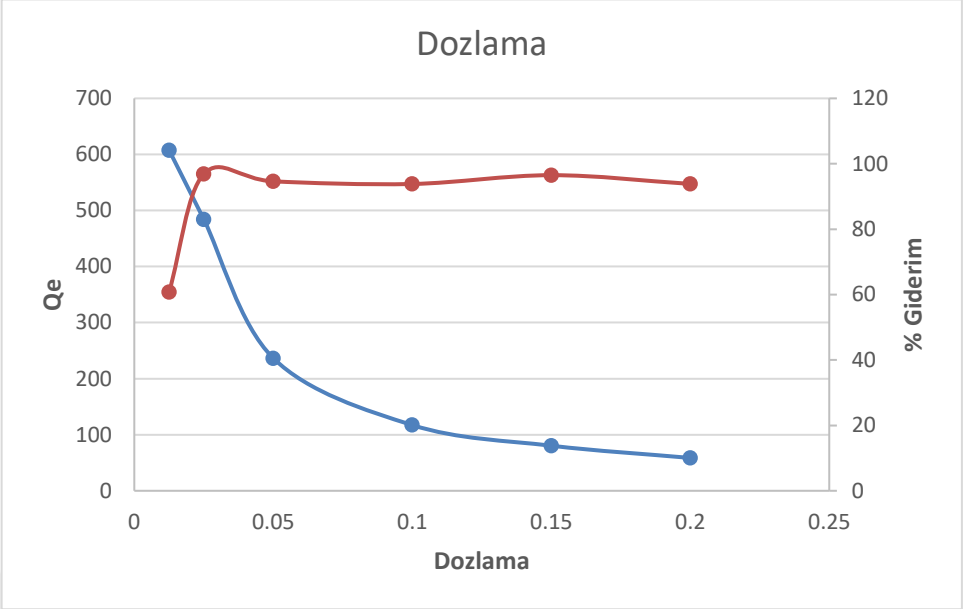
% G: Yüzde boyarmadde giderimi

Aşağıda verilen tablolardaki adsorpsiyon sonuçları C_0=250 ppm'lik başlangıç boya konsantrasyonu, V=0,05 L (50 ml) çözelti hacmi, 25 kat seyreltme oranı koşullarına göre denklem 4.2, denklem 4.3, denklem 4.4 ile hesaplandı.

Bentonit adsorbanı kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonuçlarına göre, adsorban dozuna bağlı yüzde boyarmadde giderim miktarları Tablo 4.2'de verilmiştir. Kullanılan adsorban dozuna bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği ise Şekil 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Bentonit dozuna bağlı adsorpsiyon sonrası hesaplanan yüzde boyarmadde giderim sonuçları.

BENTONİT (B)				
Adsorbandozu (W=g)	**Absorbans(mg/L)**	**Konsantrasyon (C_e=mg/L)**	**Adsorplanan (q_e=mg/g)**	**Yüzde giderim (%G)**
0,0125	0,3969	98,0769	607,6923	60,7692
0,025	0,0075	7,8544	484,291	96,8582
0,05	0,0316	13,4383	236,5616	94,6246
0,1	0,0403	15,4541	117,2729	93,8183
0,15	0,0112	8,7117	80,4294	96,5152
0,2	0,04	15,3846	58,6538	93,8461



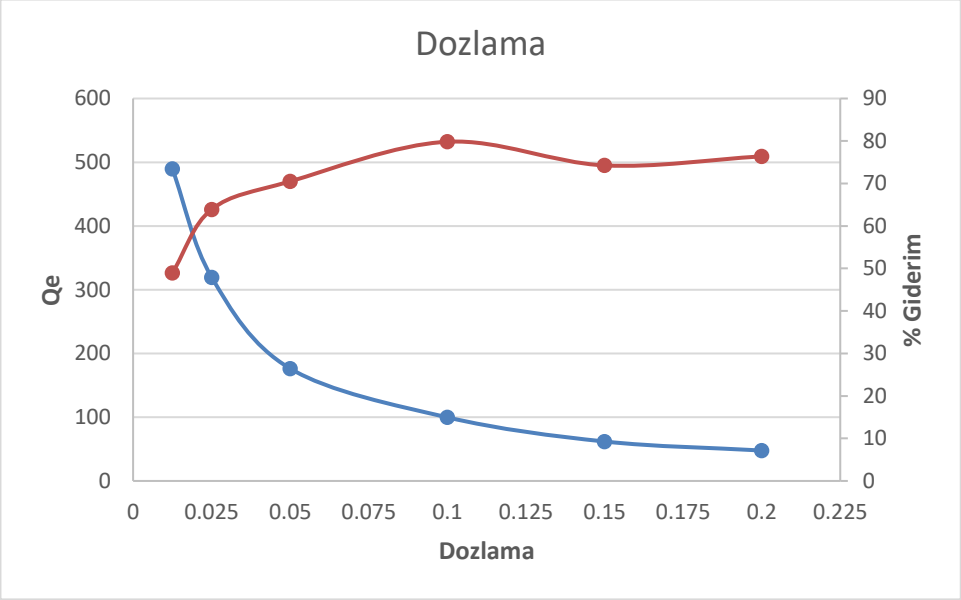
Şekil 4.2: Bentonit ile boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunun dozlamaya bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği.

Grafiğe göre kullanılan dozartarken, 1 g adsorbanın adsorpladığı mg boyarmadde miktarı (qe) azalmaktadır. Aynı zamanda kullanılan doz artarken yüzde boyarmadde giderimi artmaktadır. Yani gramajı daha fazla olan adsorban daha fazla boya adsorplayabilirken, aynı boyarmadde derişimi için olan kapasite azalmış olacaktır. Bundan dolayı bunların kesim noktaları adsorban miktarı için uygun dozajı belirlemektedir. Grafiğe bakıldığında kesim noktası 0,025g B olarak kullanılmasının uygun olduğu tespit edildi.

Kuru kabuk adsorbanı kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonuçlarına göre, adsorban dozuna bağlı yüzde boyarmadde giderim miktarları Tablo 4.3'de verilmiştir. Kullanılan adsorban dozuna bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği ise Şekil 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3: Kuru Kabuk dozuna bağlı adsorpsiyon sonrası hesaplanan yüzde boyarmadde giderim sonuçları.

KURU KABUK (K)				
Adsorban dozu (W=g)	**Absorbans (mg/L)**	**Konsantrasyon (C_e=mg/L)**	**Adsorplanan (q_e=mg/g)**	**Yüzde giderim (%G)**
0,0125	0,5243	127,6135	489,5459	48,9545
0,025	0,3629	90,1992	319,6015	63,9203
0,05	0,2919	73,7488	176,2512	70,5004
0,1	0,1912	50,4170	99,7914	79,8331
0,15	0,2513	64,3419	61,8860	74,2632
0,2	0,2284	59,0361	47,7409	76,3855



Şekil 4.3: Kuru Kabuk ile boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunun dozlamaya bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği.

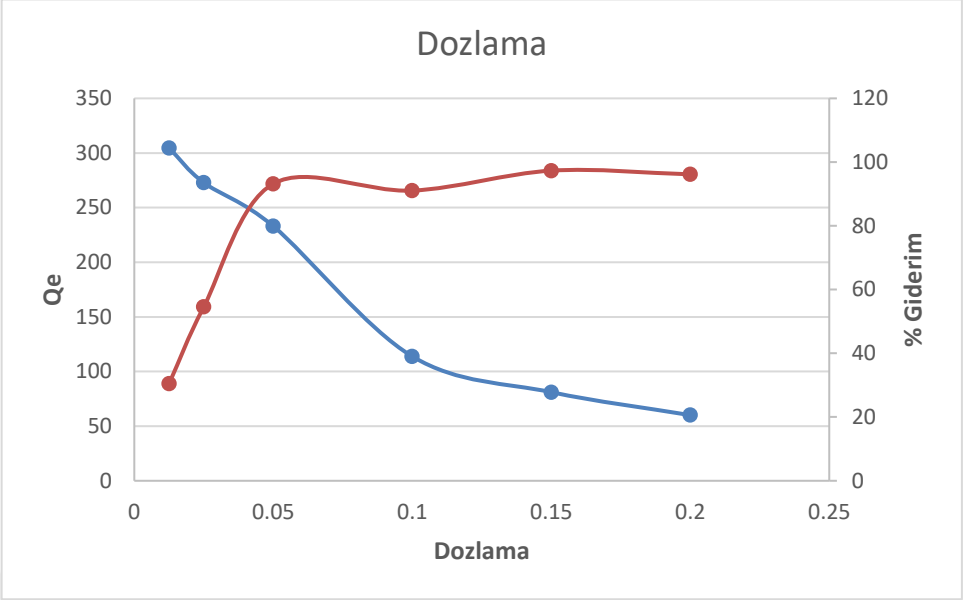
Grafiğe bakıldığında kesim noktası 0,025g KK olarak kullanılmasının uygun olduğu tespit edildi.

Ticari aktif karbon adsorbanı kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonuçlarına göre, adsorban dozuna bağlı yüzde boyarmadde giderim miktarları Tablo 4.4'de verilmiştir.

Kullanılan adsorban dozuna bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği ise Şekil 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4: Ticari Aktif Karbon dozuna bağlı adsorpsiyon sonrası hesaplanan yüzde boyarmadde giderim sonuçları.

TİCARİ AKTİF KARBON (TAK)				
Adsorban dozu (W=g)	**Absorbans (mg/L)**	**Konsantrasyon (C_e=mg/L)**	**Adsorplanan (q_e=mg/g)**	**Yüzde giderim (%G)**
0,0125	0,7239	173,8415	304,6339	30,4633
0,025	0,4638	113,5774	272,8452	54,5690
0,05	0,0469	16,9833	233,0167	93,2066
0,1	0,0701	22,3586	113,8207	91,0565
0,15	0,0025	6,6960	81,1013	97,3215
0,2	0,015	9,5922	60,1019	96,1631



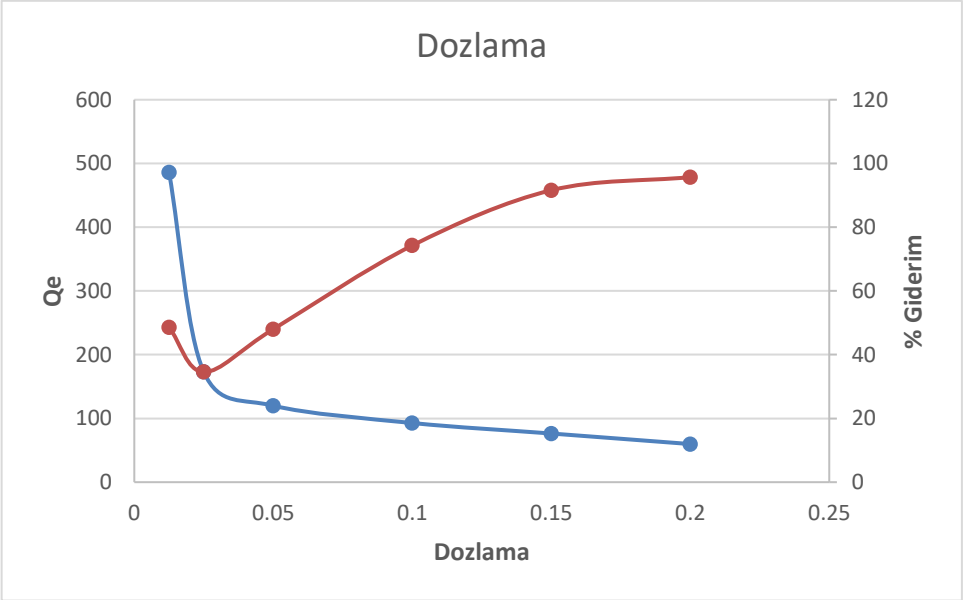
Şekil 4.4: Ticari Aktif Karbon ile boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunun dozlamaya bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği.

Grafiğe bakıldığında kesim noktası 0,05 g TAK olarak kullanılmasının uygun olduğu tespit edildi.

Karbonize Kuru Kabuk adsorbanı kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonuçlarına göre, adsorban dozuna bağlı yüzde boyarmadde giderim miktarları Tablo 4.5'de verilmiştir. Kullanılan adsorban dozuna bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği ise Şekil 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5: Karbonize Kuru Kabukdozuna bağlı adsorpsiyon sonrası hesaplanan yüzde boyarmadde giderim sonuçları.

KARBONİZE KURU KABUK (KK)				
Adsorban dozu (W=g)	**Absorbans (mg/L)**	**Konsantrasyon (C_e=mg/L)**	**Adsorplanan (q_e=mg/g)**	**Yüzde giderim (%G)**
0,0125	0,528	128,4523	486,1909	48,6190
0,025	0,6794	163,531	172,9379	34,5875
0,05	0,5346	129,9815	120,0185	48,0074
0,1	0,2513	64,3419	92,8290	74,2632
0,15	0,0642	20,9916	76,3361	91,6033
0,2	0,0199	10,7275	59,8181	95,7089



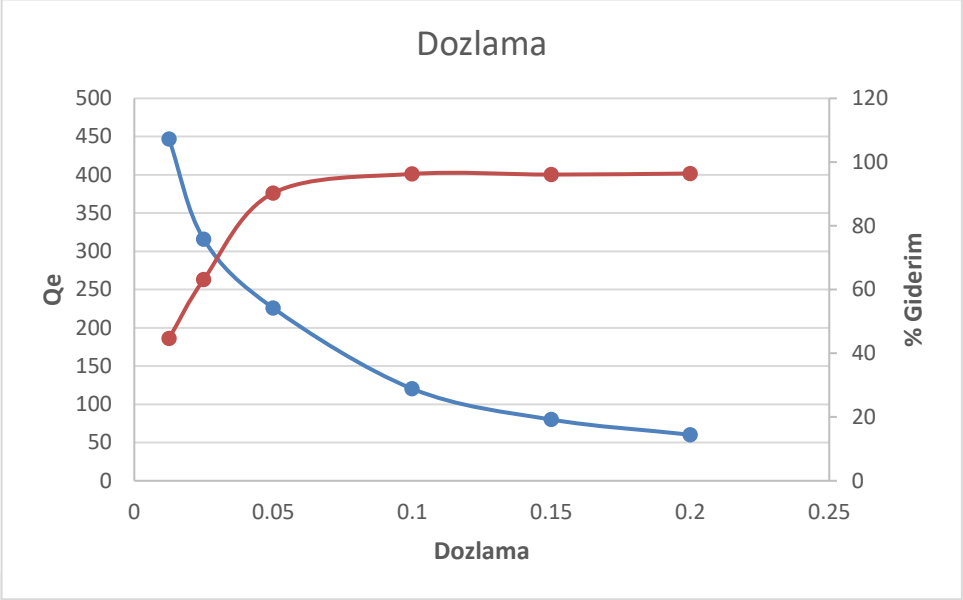
Şekil 4.5: Karbonize Kuru Kabuk ile boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunun dozlamaya bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği.

Grafiğe bakıldığında kesim noktası 0,025g KK olarak kullanılmasının uygun olduğu tespit edildi.

Karbonize bentonitli kabuk adsorbanı kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonuçlarına göre, adsorban dozuna bağlı yüzde boyarmadde giderim miktarları Tablo 4.6'de verilmiştir. Kullanılan adsorban dozuna bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği ise Şekil 4.6'de verilmiştir.

Tablo 4.6: Karbonize Bentonitli Kabukdozuna bağlı adsorpsiyon sonrası hesaplanan yüzde boyarmadde giderim sonuçları.

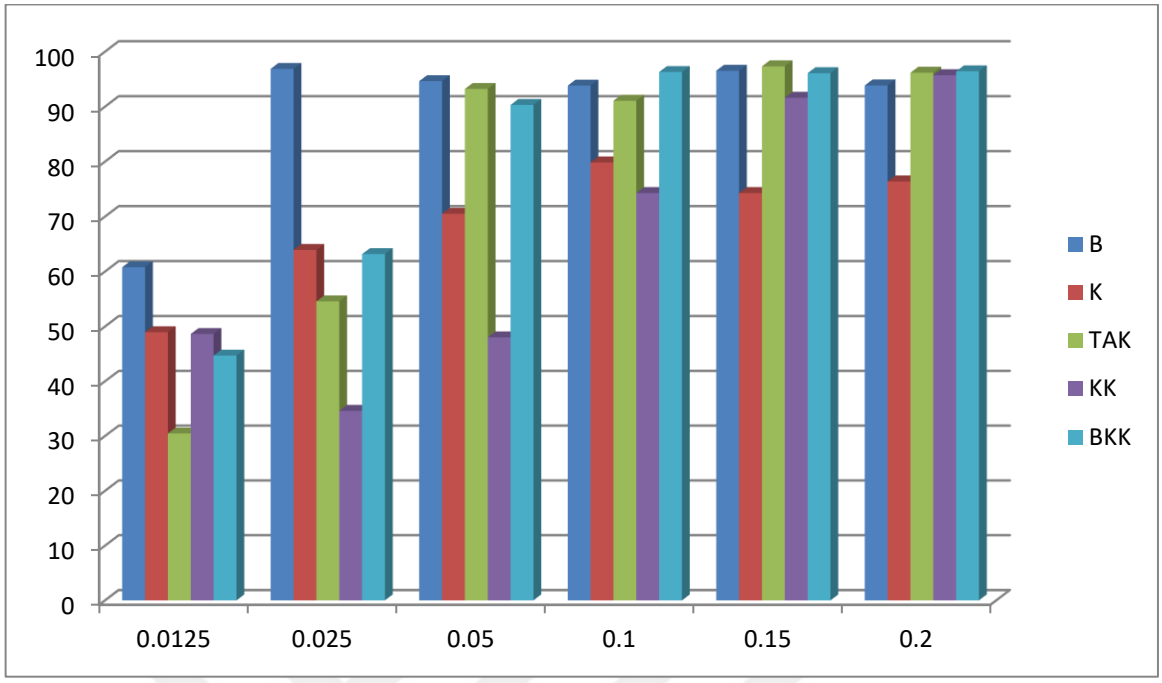
KARBONİZE BENTONİTLİ KABUK (BKK)				
Adsorban dozu (W=g)	**Absorbans (mg/L)**	**Konsantrasyon (C_e=mg/L)**	**Adsorplanan (q_e=mg/g)**	**Yüzde giderim (%G)**
0,0125	0,5705	138,2994	446,8026	44,6802
0,025	0,3711	92,0991	315,8017	63,1603
0,05	0,0782	24,2354	225,7646	90,3058
0,1	0,0137	9,2910	120,3545	96,2836
0,15	0,0159	9,8007	80,0664	96,0797
0,2	0,0123	8,9666	60,2583	96,4133



Şekil 4.6: Karbonize Bentonitli Kabuk ile boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunun dozlamaya bağlı adsorplama ve yüzde giderim grafiği.

Grafiğe bakıldığında kesim noktası 0,025g BKK olarak kullanılmasının uygun olduğu tespit edildi.

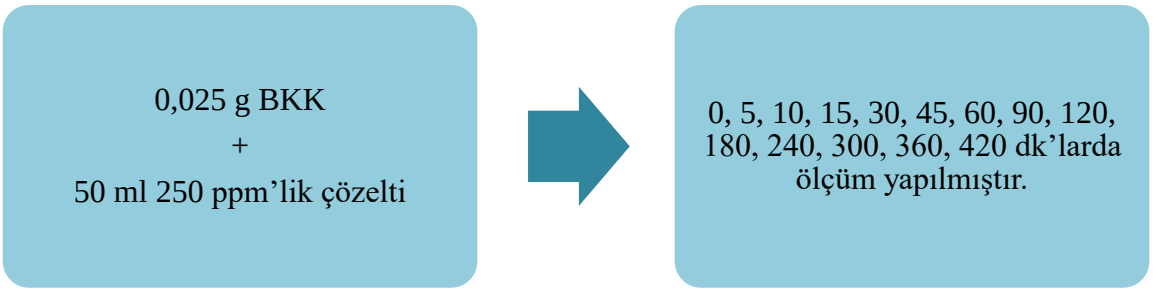
Safranin T boyarmaddesi için farklı dozajlarda farklı adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon işlemindeki yüzde giderim oranları Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7: SafraninT boyarmaddesi için farklı dozajlarda farklı adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon işlemindeki yüzde giderim oranları.

4.2.KİNETİK MODELLER

BKK adsorbanı için kinetik çalışma şartları Şekil 4.8'de verilmiştir.



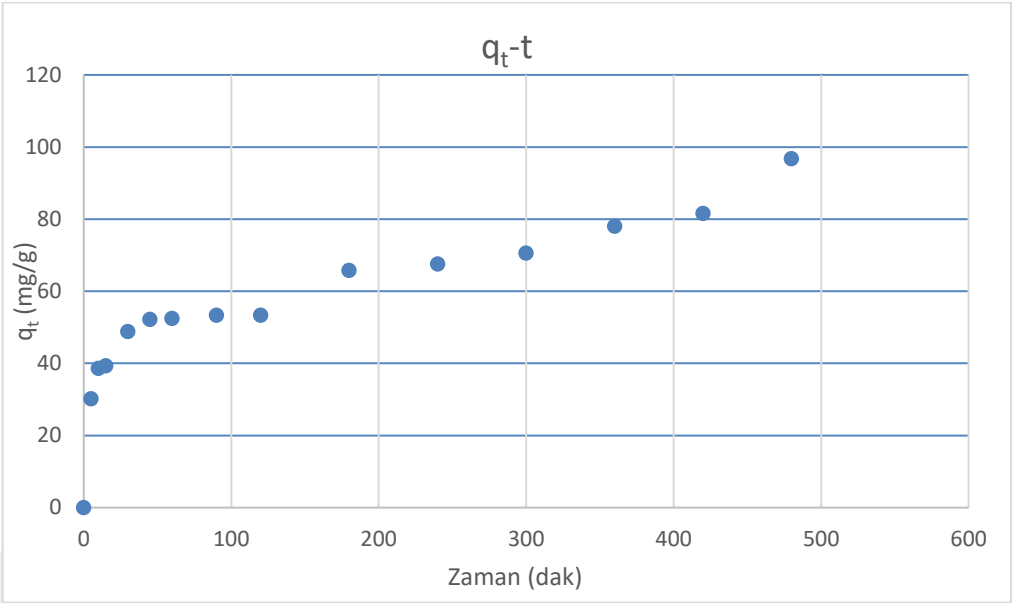
Şekil 4.8: BKK için kinetik çalışma şartları.

Karbonize bentonitli kabuk adsorbanı ile yapılan kinetik çalışma sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir.

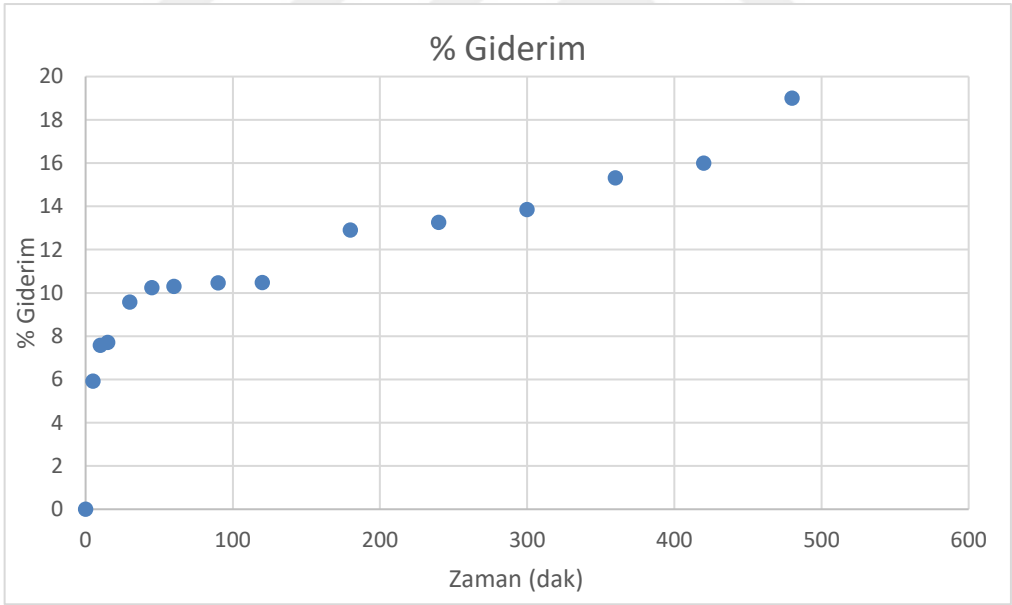
Tablo 4.7: Karbonize Bentonitli Kabuk kinetik çalışma sonuçları.

KARBONİZE BENTONİTLİ KABUK (BKK)				
Zaman (t=dk)	**Absorbans (mg/L)**	**Konsantrasyon (C_e=mg/L)**	**Adsorplanan(q_t) (q_e=mg/g)**	**Yüzde giderim (%G)**
0	0,5233	254,7498	0	0
5	0,4907	239,6432	30,2131	5,9299
10	0,4816	235,4263	38,6468	7,5852
15	0,4809	235,1019	39,2956	7,71259
30	0,4706	230,329	48,8415	9,5861
45	0,467	228,6376	52,2242	10,2501
60	0,4667	228,4986	52,5023	10,3046
90	0,4658	228,0816	53,3364	10,4683
120	0,4657	228,0584	53,3827	10,4774
180	0,4524	221,8721	65,7553	12,9058
240	0,4504	220,9685	67,5625	13,2605
300	0,4472	219,4625	70,5746	13,8517
360	0,4391	215,7322	78,0352	15,3160
420	0,4353	213,9713	81,5569	16,0072
480	0,4189	206,3485	96,8025	18,9995

Zamana bağlı yapılan çalışmada boyarmaddenin adsorplanma değişimi Şekil 4.9'da, giderim yüzdeleri ise Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9: Zamana bağlı SafraninT boyar maddesinin adsorplanma değişimi.



Şekil 4.10: Zamana bağlı SafraninT boyar maddesinin giderim yüzdeleri.

Çalışmadaki değerler safranin boyar maddesinin 1 g adsorban tarafından adsorplandığı mg miktarının (q_t) zamana bağlı arttığı görüldü. Aynı şekilde boyarmaddenin zamana bağlı yüzde gideriminin de arttığı görüldü.

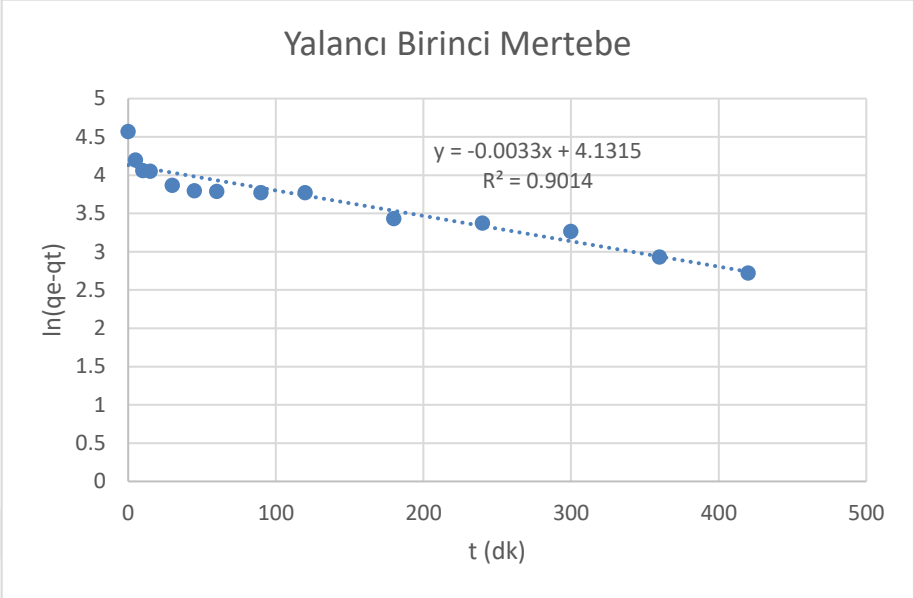
Elde edilen bu verilere göre modeller belirlenerek adsorpsiyon işlemlerinin kontrol mekanizmaları hakkında bilgi edinildi.

4.2.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model

BKK ile yapılan kinetik çalışmadaki sonuçlara göre yalancı birinci mertebe model değerleri Tablo 4.8'de kinetik modeli ise Şekil 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.8: Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmasındaki sonuçlara göreyalancı birinci mertebe model değerleri.

KARBONİZE BENTONİTLİ KABUK (BKK)				
Zaman (t=dk)	**Adsorplanan (q_e=mg/g)**	**Zamana Bağlı Adsorplanan (q_t=mg/g)**	**t**	**ln(qe-qt)**
0	96,802595	0	0	4,57267
5		30,2131	5	4,1985
10		38,6468	10	4,0631
15		39,2956	15	4,0519
30		48,8415	30	3,8703
45		52,2242	45	3,7972
60		52,5023	60	3,7909
90		53,3364	90	3,7719
120		53,3827	120	3,7709
180		65,7553	180	3,4355
240		67,5625	240	3,3755
300		70,5746	300	3,2668
360		78,0352	360	2,9321
420		81,5569	420	2,7242
480		96,8025	480	#SAYI!



Şekil 4.11: Safranin boyar maddesinin Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden kinetik modeli.

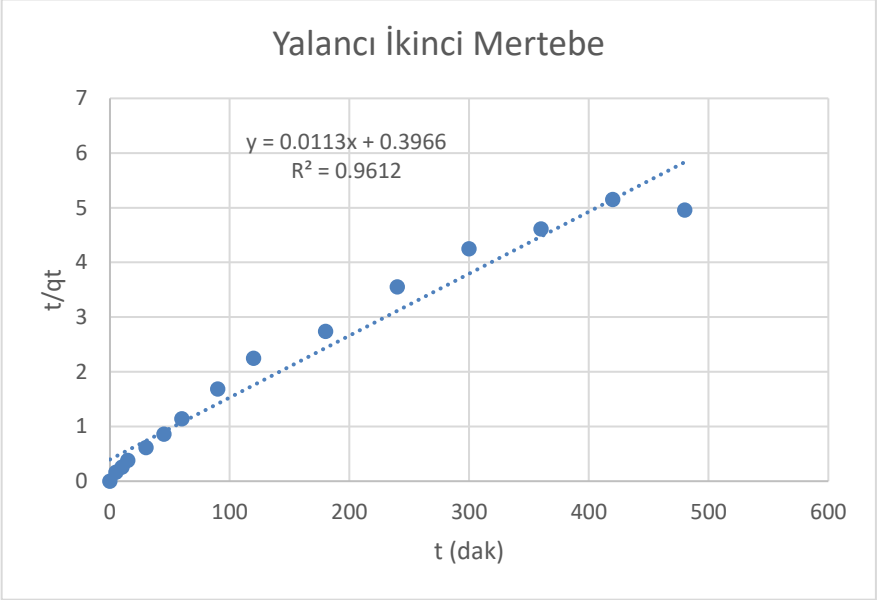
t'ye karşı $\ln(q_e-q_t)$'e göre çizilen grafikteki korelasyon katsayısı (R^2) = 0,901 olarak düşük bulunmuştur. Buda adsorpsiyon kinetiğinin birinci mertebe kinetik model ile açıklanamayacağını göstermektedir.

4.2.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model

BKK ile yapılan kinetik çalışmadaki sonuçlara göre yalancı ikinci mertebe model değerleri Tablo 4.9'de kinetik modeli ise Şekil 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.9: Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmasındaki sonuçlara göre yalancı ikinci mertebe model değerleri.

KARBONİZE BENTONİTLİ KABUK (BKK)				
Zaman (t=dk)	**Adsorplanan (q_e=mg/g)**	**Zamana Bağlı Adsorplanan (q_t=mg/g)**	**t**	**t/qt**
0	96,8025	0	0	#SAYI/0!
5		30,2131	5	0,1654
10		38,6468	10	0,2587
15		39,2956	15	0,3817
30		48,8415	30	0,6142
45		52,2242	45	0,8616
60		52,5023	60	1,1428
90		53,3364	90	1,6874
120		53,3827	120	2,2479
180		65,7553	180	2,7374
240		67,5625	240	3,5522
300		70,5746	300	4,2508
360		78,0352	360	4,6133
420		81,5569	420	5,1497
480		96,8025	480	4,9585



Şekil 4.12: Safranin boyar maddesinin Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeden kinetik modeli.

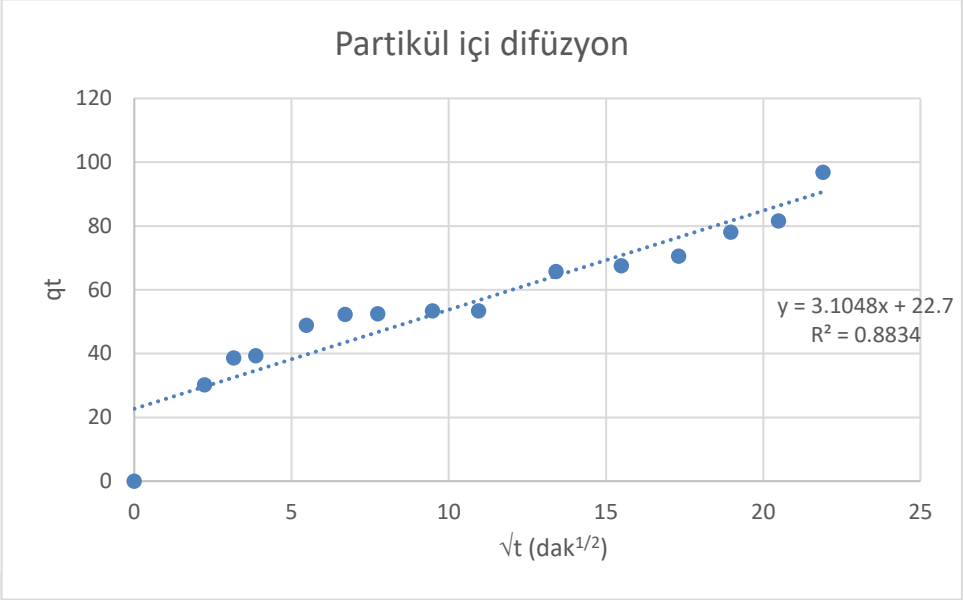
t'ye karşı t/q_t'ye göre çizilen grafikteki korelasyon katsayısı (R^2) = 0,961 olarak yüksek bulunmuştur. Yüksek korelasyon katsayısı olması, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğunu göstermektedir.

4.2.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

BKK ile yapılan kinetik çalışmadaki sonuçlara göre partikül içi difüzyon model değerleri Tablo 4.10'de kinetik modeli ise Şekil 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.10: Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmasındaki sonuçlara göre partikül içi difüzyon model değerleri.

KARBONİZE BENTONİTLİ KABUK (BKK)				
Zaman (t=dk)	**Adsorplanan (q_e=mg/g)**	**Zamana Bağlı Adsorplanan (q_t=mg/g)**	**√t**	**qt**
0	96,802595	0	0	0
5		30,2131	2,2360	30,2131
10		38,6468	3,1622	38,6468
15		39,2956	3,8729	39,2956
30		48,8415	5,4772	48,8415
45		52,2242	6,7082	52,2242
60		52,5023	7,7459	52,5023
90		53,3364	9,4868	53,3364
120		53,3827	10,9544	53,3827
180		65,7553	13,4164	65,7553
240		67,5625	15,4919	67,5625
300		70,5746	17,3205	70,5746
360		78,0352	18,9736	78,0352
420		81,5569	20,4939	81,5569
480		96,8025	21,9089	96,8025



Şekil 4.13: Safranin boyar maddesinin Karbonize Bentonitli Kabukla yapılan adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik modeli.

√t'ye karşı q_t'ye göre çizilen grafikteki korelasyon katsayısı (R^2) = 0,883 olarak düşük bulunmuştur. Buda adsorpsiyon partikül içi difüzyon kinetik model ile açıklanamayacağını göstermektedir.

4.3.İZOTERM MODELLERİ

Adsorbe edilen boyarmadde miktarı (q_e) ile çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu (C_e) arasındaki denge ilişkisi, adsorpsiyon izotermleri ile tarif edilir. Bu denge ilişkisini yorumlayabilmek için izoterm modelleri kullanıldı.

20^{o}C'de farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin her birine uygun dozajdaki farklı adsorbanlar eklenmesiyle gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonuçları Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11: 20°C'de farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin her birine uygun dozajdaki farklı adsorbanlar eklenmesiyle gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonuçları.

Adsorban	Boya Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Absorbans (mg/L)	Konsantrasyon (C_e=mg/L)	Adsorplanan (q_e=mg/g)	AdsorbanEklendikten SonrapH
BKK	**100**	0,4800	46,937	106,126	5,1
	200	0,2173	112,929	174,1427	5,568
	250	0,3472	173,146	153,7071	5,157
	300	0,4549	223,031	153,9388	5,912
	400	0,6629	319,439	161,1214	6,274
	500	0,8757	418,026	163,9481	5,766
TAK	**100**	0,2714	27,5996	144,8007	5,114
	200	0,2535	129,703	140,5931	6,109
	250	0,3681	182,831	134,3373	6,447
	300	0,4643	227,41	145,1807	5,898
	400	0,6764	325,672	148,6562	6,203
	500	0,8526	407,322	185,3568	5,987
B	**100**	0,0254	4,8007	190,3985	8,157
	200	0,1149	65,4773	269,0454	8,17
	250	0,2542	130,028	239,9444	7,945
	300	0,2689	136,84	326,3207	7,769
	400	0,3622	180,074	439,8517	7,763
	500	0,6518	314,272	371,4551	7,672

30ºC'de farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin her birine uygun dozajdaki farklı adsorbanlar eklenmesiyle gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonuçları Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12: 30ºC'de farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin her birine uygun dozajdaki farklı adsorbanlar eklenmesiyle gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonuçları.

Adsorban	Boya Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Absorbans (mg/L)	Konsantrasyon (C_e=mg/L)	Adsorplanan (q_e=mg/g)	AdsorbanEklendikten Sonra pH
BKK	100	0,3051	30,7275	138,5449	4,658
	200	0,2898	146,525	106,9509	5,904
	250	0,3614	179,727	140,5468	6,237
	300	0,4478	219,741	160,519	5,358
	400	0,6676	321,617	156,7655	6,164
	500	0,8745	417,47	165,0602	6,16
TAK	100	0,3264	32,7016	134,5968	4,492
	200	0,1948	102,525	194,949	4,807
	250	0,3469	172,984	154,0315	5,939
	300	0,4072	200,95	198,1001	4,746
	400	0,6009	290,709	218,582	6,866
	500	0,8281	395,992	208,0167	5,227
B	100	0,0104	3,4105	193,1789	8,702
	200	0,1099	63,1603	273,6793	7,755
	250	0,162	87,3031	325,3939	8,069
	300	0,2918	147,451	305,0973	7,87
	400	0,4477	219,694	360,6117	7,731
	500	0,7664	367,377	265,2456	7,83

40ºC'de farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin her birine uygun dozajdaki farklı adsorbanlar eklenmesiyle gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonuçları Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.13:40ºC'de farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin her birine uygun dozajdaki farklı adsorbanlar eklenmesiyle gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonuçları.

Adsorban	Boya Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Absorbans (mg/L)	Konsantrasyon (C_e=mg/L)	Adsorplanan (q_e=mg/g)	AdsorbanEklendikten Sonra pH
BKK	100	0,2552	26,1029	147,7943	5,043
	200	0,2148	111,77	176,4597	5,965
	250	0,3465	172,822	154,3559	5,451
	300	0,2328	120,134	359,7312	5,26
	400	0,6511	313,948	172,1038	5,652
	500	0,717	344,486	311,0287	6,039
TAK	100	0,2390	24,6015	150,797	5,536
	200	0,2251	116,543	166,9138	5,852
	250	0,3082	155,074	189,8517	5,9
	300	0,4643	227,41	145,1807	5,656
	400	0,2866	145,042	509,9166	5,98
	500	0,8699	415,361	169,2771	6,3
B	100	0,0112	3,4847	193,0306	5,617
	200	0,0422	31,7887	336,4226	6,715
	250	0,11535	65,6858	368,6284	7,481
	300	0,1822	96,6636	406,6728	7,029
	400	0,3745	185,774	428,4523	6,995
	500	0,6227	300,788	398,4245	6,808

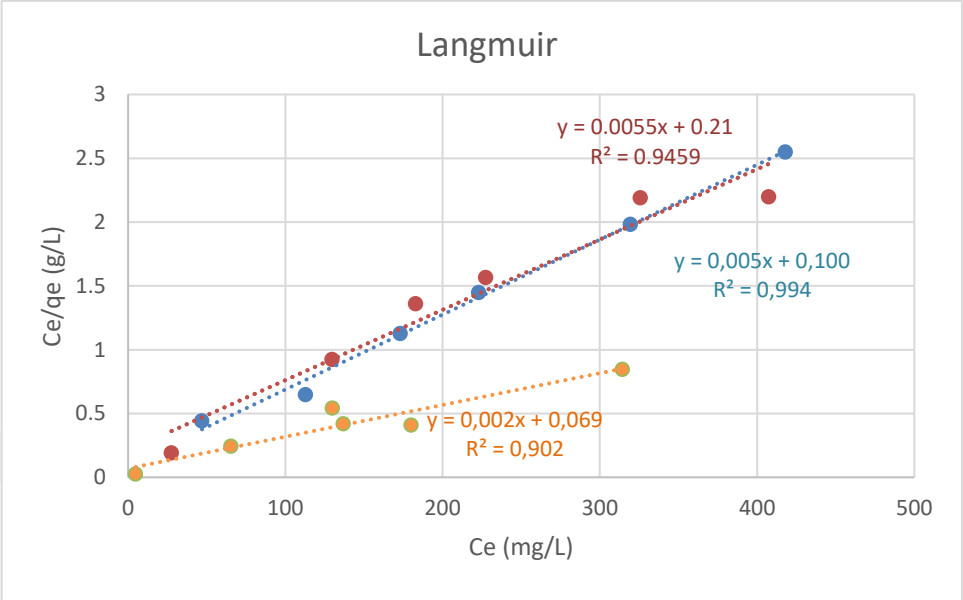
4.3.1. Langmuir İzotermi

Farklı ºC'lerde gerçekleşen adsorpsiyon Langmuir izoterm sonuçları Tablo 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.14: Farklı ºC'lerde gerçekleşen adsorpsiyon Langmuir izoterm sonuçları.

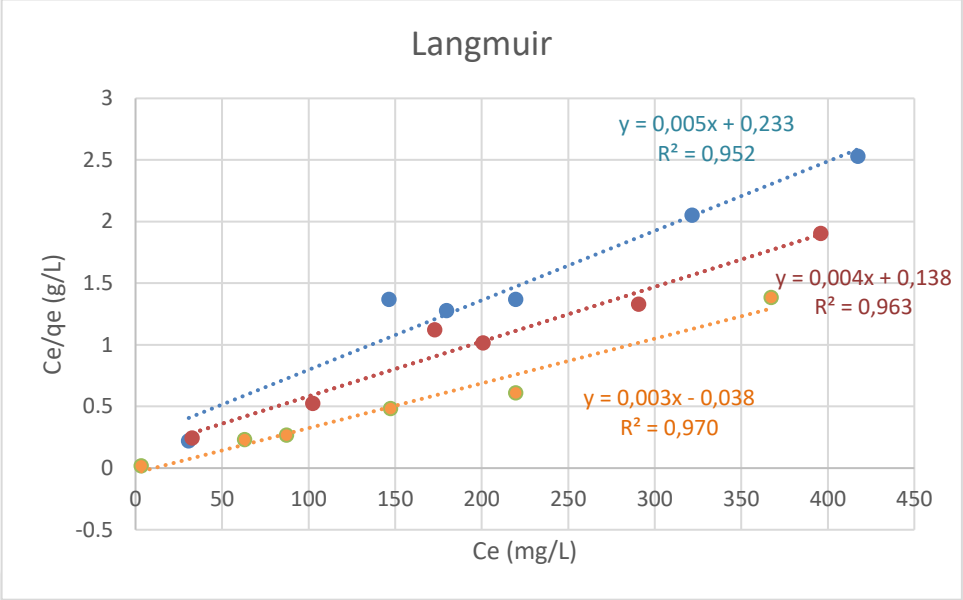
LANGMUIR İZOTERMİ		**20ºC**		**30ºC**		**40ºC**	
Adsorban	**Boya Çözelti Konsantrasyonu (ppm)**	**C_e**	**C_e/q_e**	**C_e**	**C_e/q_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
BKK	**100**	46,9369	0,4422	30,7275	0,2217	26,10287	0,1766
	200	112,9286	0,6484	146,5246	1,3700	111,7702	0,6334
	250	173,1464	1,12647	179,7266	1,2787	172,8221	1,1196
	300	223,0306	1,4488	219,7405	1,3689	120,1344	0,3339
	400	319,4393	1,9826	321,6172	2,0515	313,9481	1,8241
	500	418,0259	2,5497	417,4699	2,5291	344,4856	1,1075
TAK	**100**	27,5996	0,1906	32,70158	0,2429	24,6014	0,1631
	200	129,7034	0,9225	102,5255	0,5259	116,5431	0,6982
	250	182,8313	1,3609	172,9842	1,1230	155,0741	0,8168
	300	227,4096	1,5663	200,95	1,0143	227,4096	1,5663
	400	325,6719	2,1907	290,709	1,3299	145,0417	0,2844
	500	407,3216	2,1975	395,9917	1,9036	415,3614	2,4537
B	**100**	4,8007	0,0252	3,4105	0,01765	3,4847	0,0180
	200	65,4772	0,2433	63,1603	0,2307	31,7886	0,0944
	250	130,0278	0,5419	87,3030	0,2683	65,6858	0,1781
	300	136,8397	0,4193	147,4513	0,4832	96,6635	0,2376
	400	180,0741	0,4093	219,6942	0,6092	185,7739	0,4335
	500	314,2725	0,8460	367,3772	1,3850	300,7878	0,7549

20ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izoterm denge model grafiği Şekil 4.14'de verilmiştir.



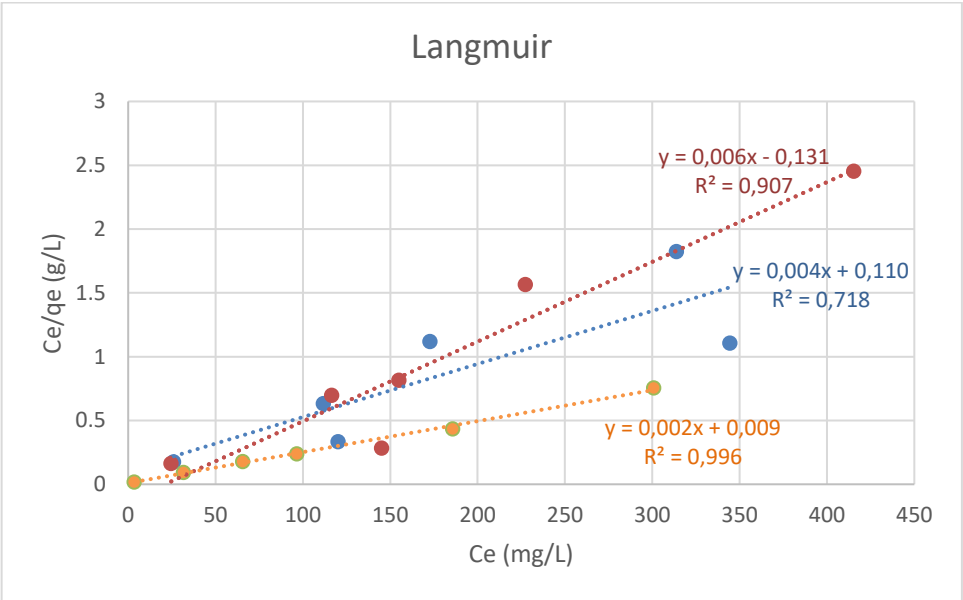
Şekil 4.14: 20ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izoterm denge model grafiği.

30ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izoterm denge model grafiği Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15:30ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izoterm denge model grafiği.

40ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izoterm denge model grafiği Şekil 4.16'de verilmiştir.



Şekil 4.16:40ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izoterm denge model grafiği.

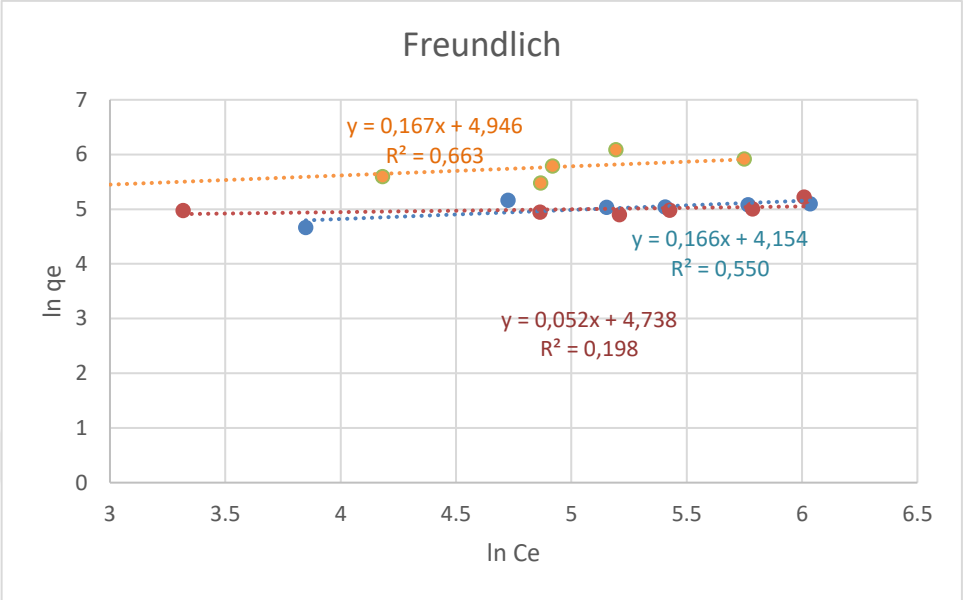
4.3.2. Freundlich İzotermi

Farklı ºC'lerde gerçekleşen adsorpsiyon Freundlich izoterm sonuçları Tablo 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.15: Farklı ºC'lerde gerçekleşen adsorpsiyon Freundlich izoterm sonuçları.

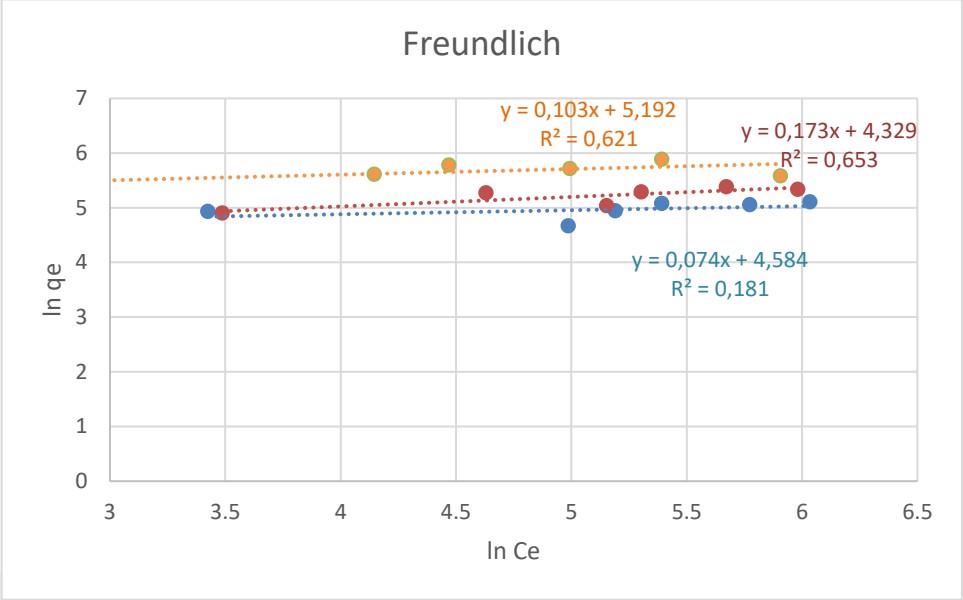
FREUNDLİCH İZOTERMİ		**20ºC**		**30ºC**		**40ºC**	
Adsorban	**Boya Çözelti Konsantrasyonu (ppm)**	**ln(C_e)**	**ln(q_e)**	**ln(C_e)**	**ln(q_e)**	**ln(C_e)**	**ln(q_e)**
BKK	**100**	3,8488	4,6646	3,4251	4,9311	3,2620	4,9958
	200	4,7267	5,1598	4,9871	4,6723	4,7164	5,1730
	250	5,1541	5,0350	5,1914	4,9455	5,1522	5,0392
	300	5,4073	5,0365	5,3924	5,0784	4,7886	5,8853
	400	5,7665	5,0821	5,7733	5,0547	5,7492	5,1480
	500	6,0355	5,0995	6,0342	5,1063	5,8420	5,7398
TAK	**100**	3,3178	4,9753	3,4874	4,9022	3,2028	5,0159
	200	4,8652	4,9458	4,6301	5,2727	4,7582	5,1174
	250	5,2085	4,9003	5,1532	5,0371	5,0439	5,2462
	300	5,4267	4,9779	5,3030	5,2887	5,4267	4,9779
	400	5,7858	5,0016	5,6723	5,3871	4,9770	6,2342
	500	6,0096	5,2222	5,9813	5,3376	6,0291	5,1315
B	**100**	1,5687	5,2491	1,2268	5,2636	1,2483	5,2628
	200	4,1817	5,5948	4,1456	5,6119	3,4591	5,8183
	250	4,8677	5,4804	4,4693	5,7850	4,1848	5,9097
	300	4,9188	5,7878	4,9934	5,7206	4,5712	6,008
	400	5,1933	6,0864	5,3922	5,8878	5,2245	6,0601
	500	5,7502	5,9174	5,9063	5,5806	5,7064	5,9875

20ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izoterm denge model grafiği Şekil 4.17'de verilmiştir.



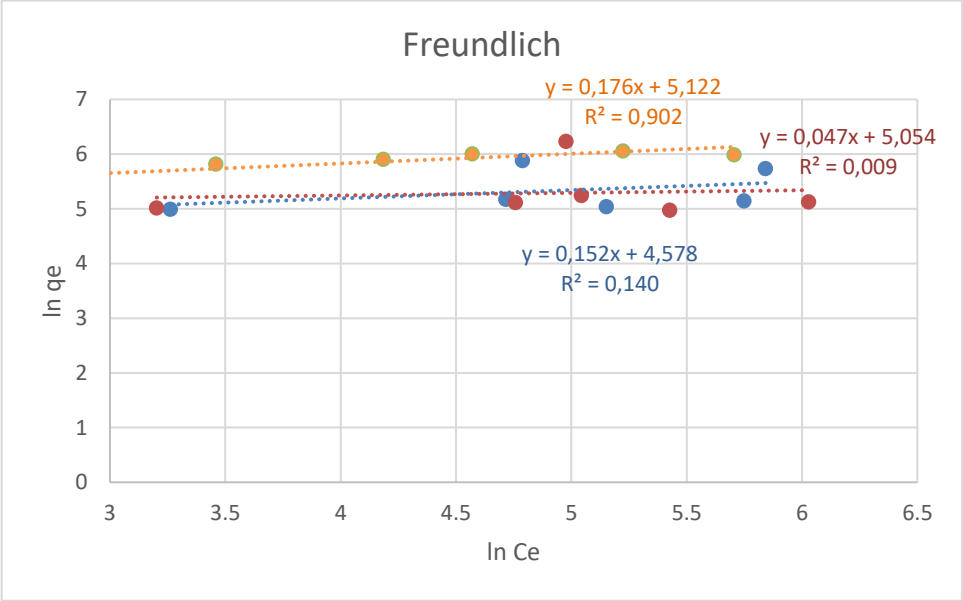
Şekil 4.17:20ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izoterm denge model grafiği.

30ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izoterm denge model grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18:30ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izoterm denge model grafiği.

40ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izoterm denge model grafiği Şekil 4.19'de verilmiştir.



Şekil 4.19:40ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izoterm denge model grafiği.

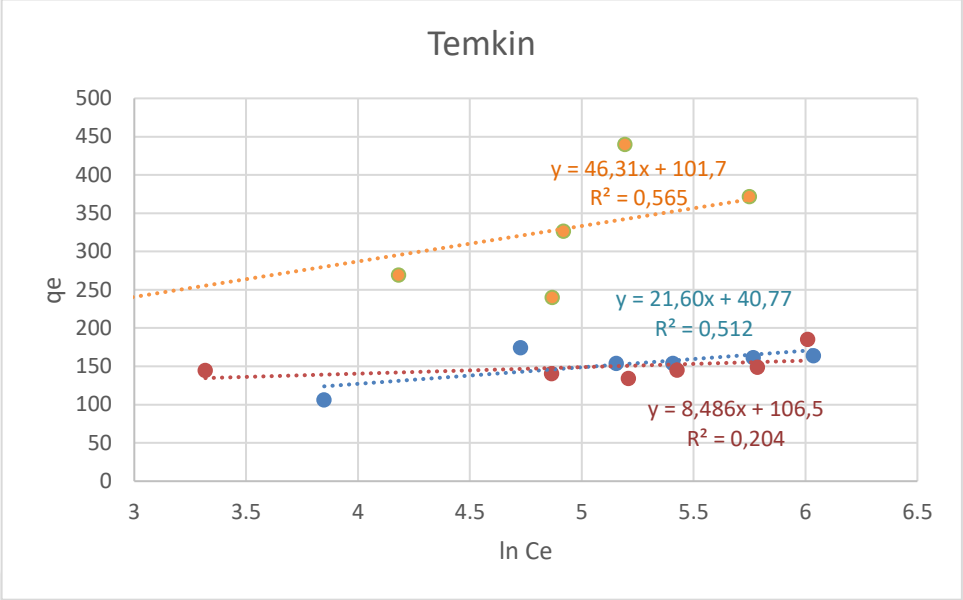
4.3.3. Temkin İzotermi

Farklı ºC'lerde gerçekleşen adsorpsiyon Temkin izoterm sonuçları Tablo 4.16'de verilmiştir.

Tablo 4.16: Farklı ºC'lerde gerçekleşen adsorpsiyon Temkin izoterm sonuçları.

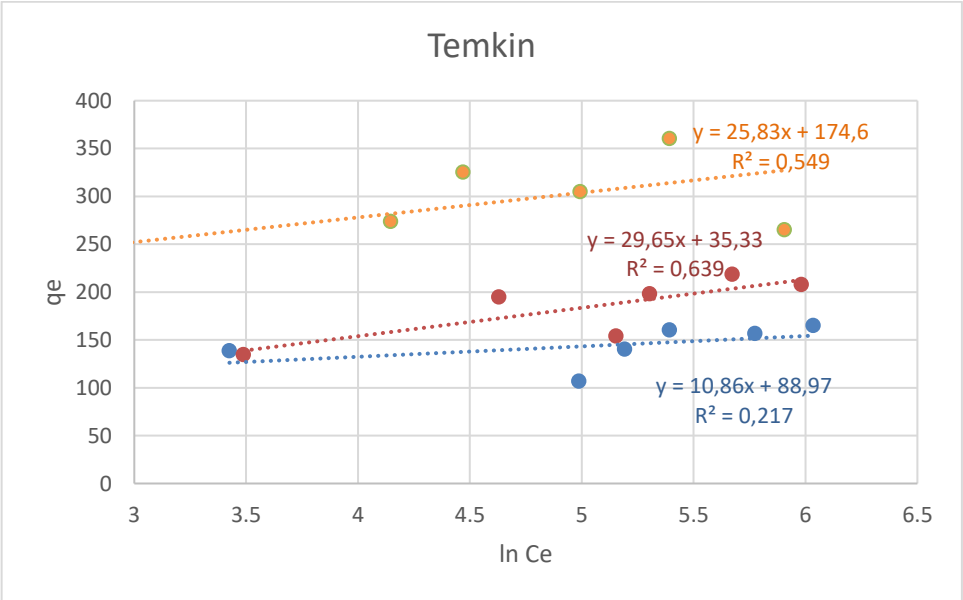
TEMKIN İZOTERMİ		**20ºC**		**30ºC**		**40ºC**	
Adsorban	**Boya Çözelti Konsantrasyonu (ppm)**	**ln(C_e)**	**q_e**	**ln(C_e)**	**q_e**	**ln(C_e)**	**q_e**
BKK	**100**	3,8488	106,126	3,4251	138,5449	3,2620	147,7943
	200	4,7267	174,1427	4,9871	106,9509	4,7164	176,4597
	250	5,1541	153,7071	5,1914	140,5468	5,1522	154,3559
	300	5,4073	153,9388	5,3924	160,519	4,7886	359,7312
	400	5,7665	161,1214	5,7733	156,7655	5,7492	172,1038
	500	6,0355	163,9481	6,0342	165,0602	5,8420	311,0287
TAK	**100**	3,3178	144,8007	3,4874	134,5968	3,2028	150,797
	200	4,8652	140,5931	4,6301	194,949	4,7582	166,9138
	250	5,2085	134,3373	5,1532	154,0315	5,0439	189,8517
	300	5,4267	145,1807	5,3030	198,1001	5,4267	145,1807
	400	5,7858	148,6562	5,6723	218,582	4,9770	509,9166
	500	6,0096	185,3568	5,9813	208,0167	6,0291	169,2771
B	**100**	1,5687	190,3985	1,2268	193,1789	1,2483	193,0306
	200	4,1817	269,0454	4,1456	273,6793	3,4591	336,4226
	250	4,8677	239,9444	4,4693	325,3939	4,1848	368,6284
	300	4,9188	326,3207	4,9934	305,0973	4,5712	406,6728
	400	5,1933	439,8517	5,3922	360,6117	5,2245	428,4523
	500	5,7502	371,4551	5,9063	265,2456	5,7064	398,4245

20ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izoterm denge model grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir.



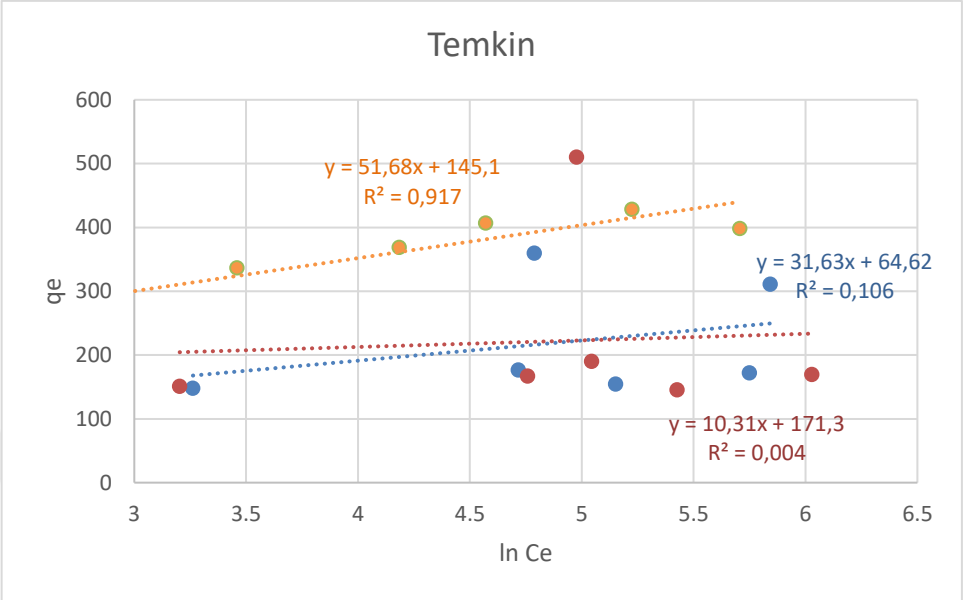
Şekil 4.20:20ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izoterm denge model grafiği.

30ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izoterm denge model grafiği Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21:30ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izoterm denge model grafiği.

40ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izoterm denge model grafiği Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22:40ºC' deki boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izoterm denge model grafiği.

Safranin boyarmadde adsorpsiyonu için izoterm modellerine göre elde edilen R^2 (korelasyon) katsayı değerleri Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.17: Safranin boyarmadde adsorpsiyonu için izoterm modellerine göre elde edilen R^2 (korelasyon) katsayı değerleri.

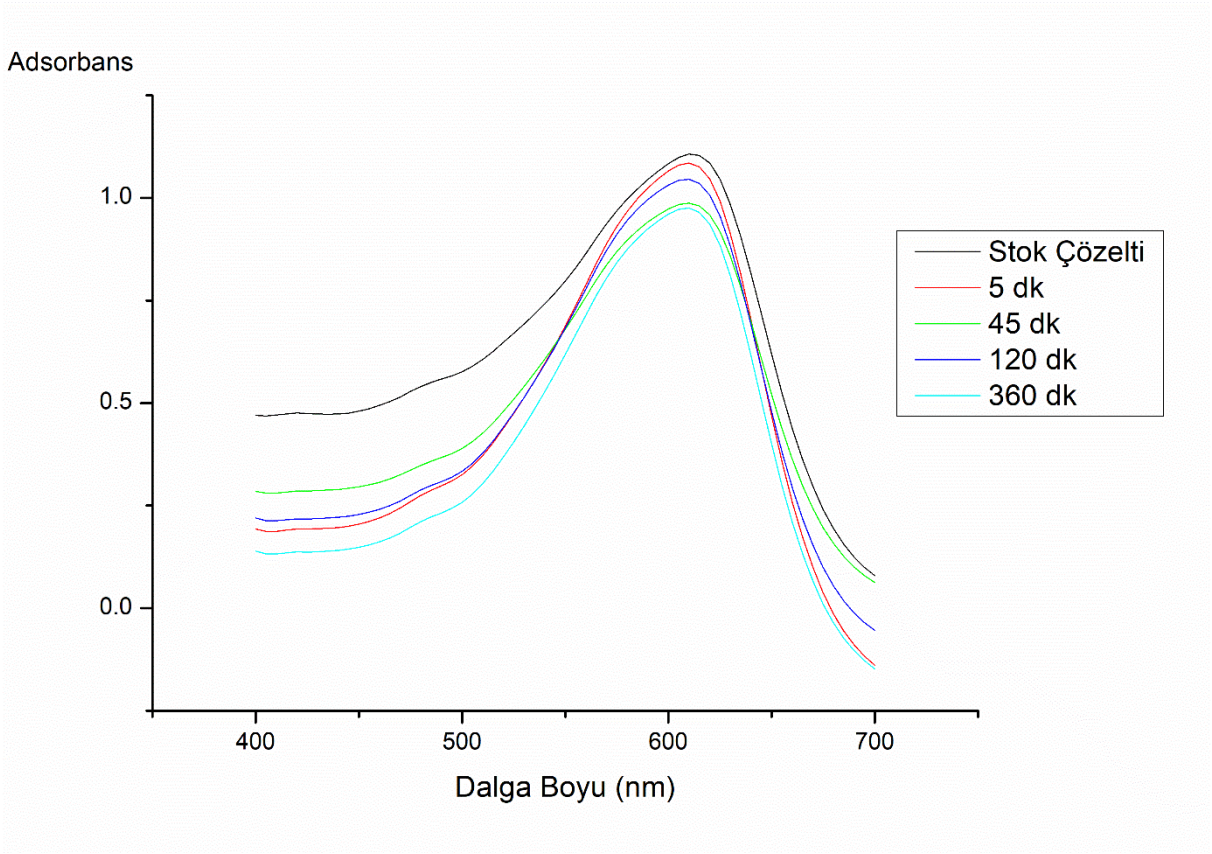
		Langmuir			**Freundlich**			**Temkin**		
		BKK	**TAK**	**B**	**BKK**	**TAK**	**B**	**BKK**	**TAK**	**B**
R^2	**20ºC**	0,994	0,945	0,902	0,550	0,198	0,663	0,512	0,204	0,565
	30ºC	0,952	0,963	0,970	0,181	0,653	0,621	0,217	0,639	0,549
	40ºC	0,718	0,907	0,996	0,140	0,009	0,902	0,106	0,004	0,917

Çizilen grafiklerdeki R^2 korelasyon katsayıları (Tablo 4.17'de) belirtilmiştir. Freundlich ve Temkin için düşük korelasyon katsayıları olması, adsorpsiyon proseslerinin bu iki izoterm ile açıklanamayacağını ortaya koymuştur. Langmuir'deki yüksek korelasyon katsayıları BKK, TAK, B için adsorpsiyonun Langmuir'e uyduğunu göstermektedir. Langmuir izotermi ise

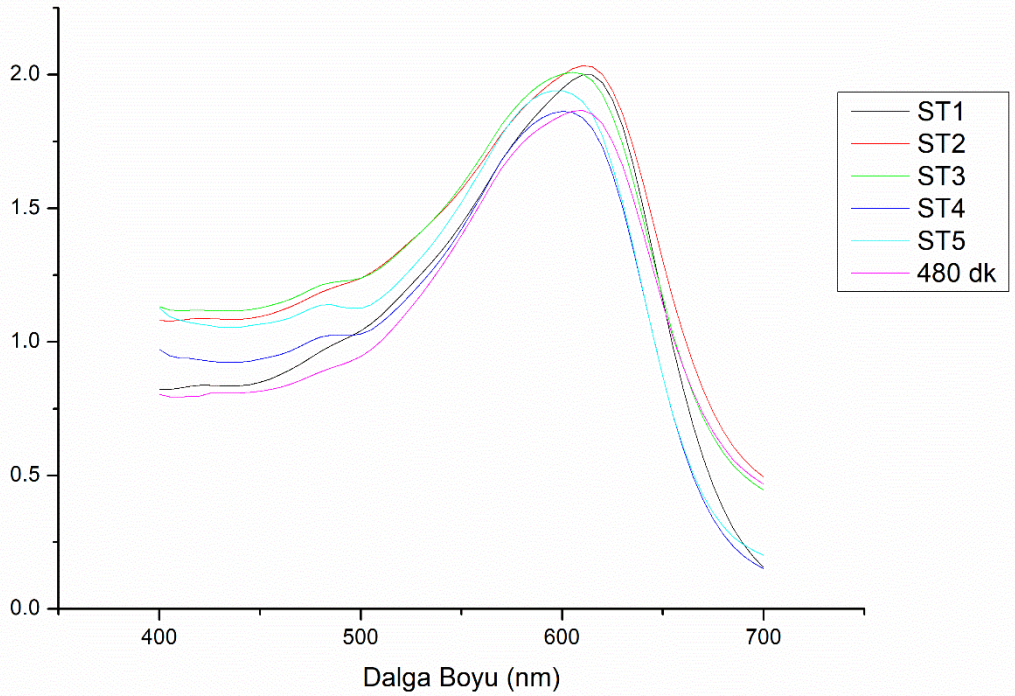
adsorpsiyon prosesinin adsorban içinde homojen bölgelerde ve tek tabakada oluştuğunu göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda yapılmış olan bu çalışmaya göre BKK adsorbanımız için en verimli sıcaklık 20^{o}C olarak tespit edilmiştir.

4.4.BİLİNMEYEN TEKSTİL BOYARMADDE ATIK SUYU VE BKK İLE YAPILAN DENEMELER

Bilinmeyen tekstil boyar madde atık suyu ile BKK adsorbanı arasında yapılan denemelerde zamana bağlı olarak giderimi görmek amacı ile Şekil 4.23'deki sadeleştirilmiş grafik çizilmiştir. Şekil 4.24'deki grafikte se 480 dk sonunda adsorbans değerinin stok çözeltilerine karşı ölçümleri görülmektedir. 480 dk sonunda seyreltme oranlarına kıyasla boya adsorpsiyonu başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir.



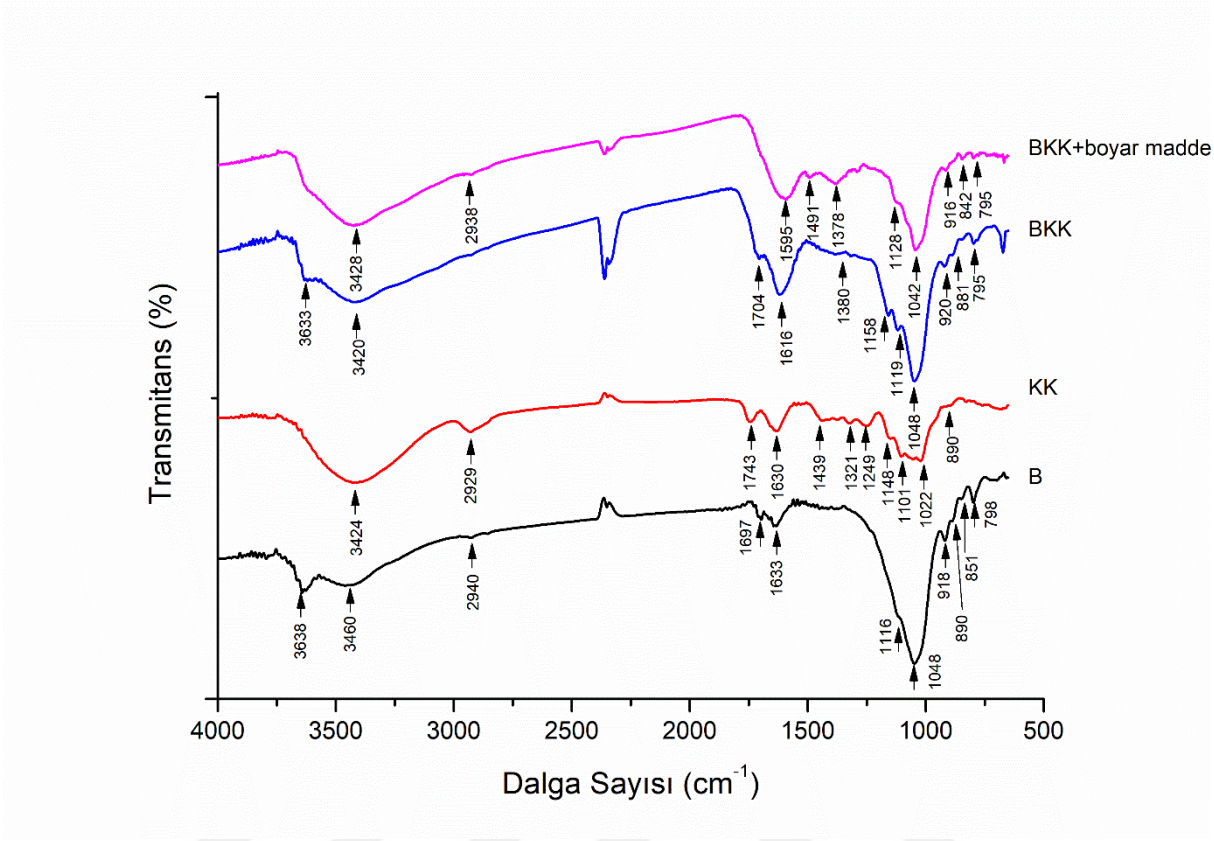
Şekil 4.23: Stok Çözeltisi ile (1:50 seyreltme oranı) farklı zamanlarda alınan atıksu örneğinin adsorbans değerleri.



Şekil 4.24: Stok çözeltilerine karşılık 480 dk adsorpsiyon işlemi sonunda alınan örneğin adsorbans değerleri.

4.5.FTIR ANALİZLERİNİN SONUÇLARI

Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanların FTIR analiz sonuçları Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.25: Adsorban numunelerini FTIR analiz sonucu.

Bentonit numunesi incelendiğinde 3460cm^{-1} ve 3638 cm^{-1} 'de görülen pikler Si–O yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 1633 cm^{-1} 'de gözlenen band -OH deformasyon bandıdır. 1047 cm^{-1}'de oluşan pik, tetrahedral tabakadaki Si–O–Si gruplarının Si–O gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Kabuk numunesi spektrumunda görünen geniş ve kuvvetli 3424 cm^{-1}piki Alkol, fenol, pektik malzemelerin içinde bulunan karboksilik asitlerin içinde bulunan serbest hidroksil gruplarının oluşturduğu O-H bağı gerinim titreşimleridir. 2929cm^{-1}'da bulunan pik ise alifatik asitlerdeki simetrik ve asimetrik C-H germe titreşimleridir. 1743 cm^{-1}'de gözlemlenen pik ise non iyonik karboksilik grupların titreşiminden kaynaklanır. (–COOH, –COOCH$_3$), 1630 cm^{-1} ile 1442 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler ionik karboksilik grupların (–COO−) içindeki CO'dan kaynaklı asimetrik ve simetrik gerinim titreşimleridir. 1068 cm^{-1}'de görülen pik ise C–OH alkol ve karboksilik asit gruplarından gelen gerinim titreşimleri kaynaklıdır.

(Liang, Guo, Feng, & Tian, 2010), (Özcan & Özcan, 2004)

BKK adsorbanı 2940 cm^{-}, 850–690 cm^{-1}'de alifatik ve aromatik CH bağlarının germe titreşimleri sebebiyle pik oluşumu gözlemlenmiştir. Bunun haricinde bazı karakteristik pikler korunmuştur. 3428 cm^{-1}'de gözlemlenen yoğun ve geniş pik H-bağlı hidroksil gruplarından (karboksil, fenol, alkol) kaynaklanmaktadır. 1618 cm^{-1}'de gözlemlenen pik C=C gerilimi yada aromatik C-C bağı kaynaklıdır. 1040 cm^{-1}'de görülen pik tetrahedral tabakadaki Si–O–Si gruplarının Si–O gerilim titreşimlerinden kaynaklıdır.

Son olarak boyar madde ile beraber BKK numunesinin grafiği incelendiğinde 1600 lerde görülen karbonil pikinin kaybolup 1595 cm^{-1}'de görülen RCOO- (karboksilat) pikinin oluşumu, 3428^{-1}'de görülen pikin derinliğinin azalması boyarmaddenin adsorplandığının göstergesidir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, pektin üretimi sırasında açığa çıkan portakal kabukları bentonit ile piroliz işlemine tabi tutularak aktif karbon elde edilmiş ve adsorban sentezlenmiştir. Beraberinde kıyaslama amacıyla kuru kabuk ve bentonit malzemesi ile çalışarak Safranin T boyarmaddesinin sulu çözeltilerden ayrılması incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin mekanizmasını anlamak amacıyla kinetik ve izoterm verileri incelenmiştir. İncelenen izotermler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleridir. Deneysel verilere kinetik modelleme de uygulanmıştır. Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece ve Partikül içi difüzyon modelleri incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar başlıklar halinde aşağıdaki gibi belirtilebilir.

- BKK adsorbanı için denge süresi incelendiğinde 8 h lik işlem sonunda dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir.

- Adsorban miktarının artışı ile q_e değerinin azaldığı gözlenmiştir.

- 20, 30 ve 40 ^oC'lerde yapılan denemeler sonunda adsorpsiyon sıcaklığının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Bu durumda reaksiyonun ekzotermik olduğu söylenebilir.

- Kuru kabuk, bentonit ve BKK numunelerine FTIR analizi yapılmıştır. Malzemeye ait karakteristik pikler incelenmiştir. BKK numunesinin boyar maddeyi adsorpladığı teyit edilmiştir.

- BKK numunesinin izotermler ile uyumluluğu incelendiğinde R^2 değeri göz önüne alındığındda adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine uygun olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin tek tabakalı ve homojen olduğu söylenebilir.

- Adsorpsiyon kinetiğini inceleme amacıyla yapılan çalışmalarda BKK numunesinin yalancı ikinci dereceden hız kinetiğine uyduğu gözlemlenmiştir. (R^2=0.961)

- Orjinal bir tekstil atığı üzerinde BKK adsorbanı denendiğinde boya giderimini sağladığı tespit edilmiştir.

- Uygun dozaja göre adsorbanlarımız için boyarmadde yüzde giderimlerini kıyasladığımızda TAK'ın %54,56 boyarmadde giderimi sağlamasına karşılık BKK'nın %63,16 boyarmadde giderimi sağlaması, BKK adsorbanınındaha verimli olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda BKK giderimi, B'nin %96,85 boyarmadde giderimine göre düşük kaldığı görülsede kullanılan bentonit miktarı önemli ölçüde azalacağından yine verim artmış olmaktadır ve atık değerlendirmesi için uygun olduğu görülmüştür.

- Bu veriler ışığında görülmüştür ki pektin üretimi atıklarının değerlendirilmesi amacıyla aktif karbon üretimi gerçekleştirilerek alternatif kaynaklar değerlendirilebilir ve farklı boyar maddelerin sulardan ayrılması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

Abdel-Ghani, N. T., El-Chaghaby, G. A., Rawash, E.-S. A., & Lima, E. C. (2017). Adsorption of Coomassie Brilliant Blue R-250 dye onto novel activated carbon prepared from Nigellasativa L. waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamics Running title: Adsorption of Brilliant Blue dye onto Nigellasativa L. waste activated carbon. *J. Chil. Chem. Soc.,* 62(2), 3505-3511.

Amin, N. K. (2008). Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desanilation,* 223, 152-161.

Amin, N. K. (2009). Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 52-62.

Anon. (2016). Adsorpsiyon İzotermleri. *Çevre Mühendisliği Bölümü Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Dersi*. Erciyes Üniversitesi.

Anon. (tarih yok). Adsorption Equilibria. Washington: University of Washington.

Beekaroo, D., & Mudhoo, A. (2011). *Adsorption of Reactive Red 158 Dye by Chemically Treated Cocos nucifera L. Shell Powder.* Berlin: Springer Science.

Chequer, F. M., Oliveira, G. A., Ferraz, E. R., Cardoso, J. C., Zanoni, M. V., & Oliveira, D. P. (2013). *Dyeing Process and Environmental Impact.*In: M. Gunay (ed.), Textile Dyes, 151-167. India: Intechopen.

Christie. (2007). *Environmental aspects of textile dyeing.* England: Woodhead Publishing.

Çeçen, F., & Aktaş, Ö. (2011). *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Erkut, E. (2008). Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Eser, E. (2013). Van Elması Atıklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi Karakterizasyonu ve Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Kullanılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Garg, V., Gupta, R., Yadav, A. B., & Kumar, R. (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology,* 89, 121–124.

Georgin, J., Dotto, G. L., Mazutti, M. A., & Foletto, E. L. (2016). Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 4, 266–275.

Go´mez, V., Larrechi, M., & Callao, M. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere,* 69, 1151–1158.

Gökara, G. (2013). İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gönder, Z. (2004). Fenton Prosesi ve İyon Değişimi Kombinasyonu ile Renkli Atıksuların Arıtımı. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Guo, X., Han, D., Xi, H., Rao, L., Liao, X., Hu, X., & Wu, J. (2012). Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. *Carbohydrate Polymers,* 88, 441-448.

Gupta, V. K., Jain, R., Saleh, T. A., Nayak, A., Malathi, S., & Agarwal, S. (2011). Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Removal and Recovery of Safranine-T Dye from Industrial Effluents. *Separation Science and Technology,* 46, 839–846.

Gupta, V., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management,* 90, 2313–2342.

Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications.* Germany: Druckhaus Darmstadt GmbH.

İmecik, Z., Dığrak, M., & Halipçi, H. N. (2014). Safranin'in Sulu Ortamdan Platanus orientalis L. Biyoması Kullanılarak Giderimi. *Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi,* 26(2), 139-145.

Karthick, K., Namasivayam, C., & Pragasan, L. A. (2017). Removal Of Direct Red 12B from aqueous medium by ZnCl2 activated Jatropha husk carbon: Adsorpstion dynamics and equilibrium studies. *Indian Journal of Chemical Technology,* 24, 73-81.

Khaled, A., ElNemr, A., El-Sikaily, A., & Abdelwahab, O. (2009). Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials,* 165, 100-110.

Koçak, G. (2011). Basillus Subtilis ile reaktif black 5 boyar maddesinin renk giderim kinetiğinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kul, A. R., Selçuk, A., & Ocak, S. (2014). Sulu Ortamdaki Tekstil Boyarmadde Kirliliklerinin Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması. *Akademik Platform*, 1335-1339.

Liang, S., Guo, X., Feng, N., & Tian, Q. (2010). Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu2+ from aqueous solutions by Mg2+/K+ type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials,* 174, 756-762.

Maran, J. P., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., & Sridhar, R. (2013). Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. *Carbohydrate Polymers,* 97, 703– 709.

Mondal, S., Purkait, M. K., & De, S. (2018). *Advances in dye removal technologies.* Singapore: Springer Nature.

Muslu, N., Makaracı, Ö., & İmamoğlu, M. (2015). Fındık Çotanağı İle Bazik Mavi 41 Boyarmaddesinin Sulu Çözeltisinden Adsorpsiyonu. *Akademik Platform,* 1931-1937.

Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K., Rani, M., & Ranganathan, K. (1996). Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*, 57, 37-43.

Özcan, A., & Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 39-46.

Öztürk, İ. (2016). *Atıksu Mühendisliği.* İstanbul: Stilnet Basım Hiz. San. ve Tic. Ltd. Şti.

Pelaez-Cid, A.-A., Herrera-Gonzalez, A.-M., Salazar-Villanueva, M., & Bautista-Hernandez, A. (2016). Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. *Journal of Environmental Management*, 181, 269-278.

Perrich, J. R. (1981). *Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment.* New York: CRC Press.

Regti, A., Laamari, M. R., Stiriba, S.-E., & Haddad, M. E. (2017). Potential use of activated carbon derived from Persea species under alkaline conditions for removing cationic dye from wastewaters. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 24, 10-18.

Regti, A., Laamari, M. R., Stiriba, S.-E., & Haddad, M. E. (2017). The potential use of activated carbon prepared from Ziziphus species for removing dyes from waste waters. *Applied Water Science*, 7, 4099-4108.

Sert, N. (2006). İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Seyitoğlu, M. S. (2011). Sulu çözeltiden metilen mavisinin bazı biyosorbentler ile uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Sharma, S. K. (2015). *Green chemistry for dyes removal from wastewater.* Beverly: Scrivener Publishing LLC.

Singh, K., & Arora, S. (2011). Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology,* 41, 807–878.

Suzuki, M. (1990). *Adsorption Engineering.* Tokyo: Kodansha Ltd.

Tantekin, T. (2006). Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısıdan Elde Edilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tvardovski, A., Tondeur, D., & Favre, E. (2003). Description of multicomponent adsorption and absorption phenomena from a single viewpoint. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 239–244.

Waring, D. R., & Hallas, G. (1990). *The chemistry and application of dyes.* New York: Plenum press.

Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment.* Berlin: Hubert & Co. GmbH & Co. KG.

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science,* 209, 172–184.

Yağız, A. (2016). Kivi Kabuğu (Ordu) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*. Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Kübra POLAT
Doğum Yeri	Üsküdar
Doğum Tarihi	20.04.1991
Uyruğu	☑T.C.❒ Diğer:
Telefon	5367027994
E-Posta Adresi	kubramete90@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	17.08.2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik

Makale ve Bildiriler