

**T.C.**  
**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ÇÖZELTİLERDEN MAXILON GOLDEN YELLOW  
GİDERİMİNDE FARKLI ORTAM KOŞULLARININ  
ADSORBENT (HAM VE MODİFİYE KİL) DAVRANIŞINA  
ETKİLERİ**

**Tezi Hazırlayan**  
**Ezgi GÜNEŞ GÜRDAL**

**Tez Danışmanı**  
**Doç. Dr. Erkan KALIPCI**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**Kasım 2019**  
**NEVŞEHİR**



**T.C.**  
**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ÇÖZELTİLERDEN MAXILON GOLDEN YELLOW  
GİDERİMİNDE FARKLI ORTAM KOŞULLARININ  
ADSORBENT (HAM VE MODİFİYE KİL) DAVRANIŞINA  
ETKİLERİ**

**Tezi Hazırlayan**  
**Ezgi GÜNEŞ GÜRDAL**

**Tez Danışmanı**  
**Doç. Dr. Erkan KALIPCI**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**Kasım 2019**  
**NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Erkan KALIPCI danışmanlığında Ezgi GÜNEŞ GÜRDAL tarafından hazırlanan "Sulu Çözeltilerden Maxilon Golden Yellow Gideriminde Farklı Ortam Koşullarının Adsorbent (Ham ve Modifiye Kil) Davranışına Etkileri" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

08/11/2019

JÜRİ

Başkan : Doç. Dr. Melayib BİLGİN

Üye : Doç. Dr. Erkan KALIPCI

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin CÜCE

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun...25.11.2019...tarih ve...31-693...sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Şahin ÖZTÜRK  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Ezgi GÜNEŞ GÜRDAL

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmamın gerçekleőtirilmesinde bilgi birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, kendisine her danıőtıđımda bana değerli zamanını ayırıp sabırla faydalı olabilmek için elinden geleni sunan saygıdeğer danıőtman hocam Doç. Dr. Erkan KALIPCI' ya sonsuz teőkükürlerimi ve Őükranlarımı sunarım.

Yine çalıőmam da kaynak, konu ve yöntem açısından sürekli yol gösteren, çalıőmam boyunca bana verdiği değerli bilgilerle meslek hayatıma çok büyük katkı sağlayan, çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen, iyi niyeti ve sabrı ile hayatımın her evresinde bana destek olan değerli ablam, aynı zamanda hocam Dr. Öğr. Üyesi Sevgi GÜNEŞ DURAK' a sonsuz teőkükürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca benim için ellerinden gelenin en fazlasını yapan ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem ile babama ve sevgili eőtım Ali GÜRDAL'a teőkükür ederim.

**SULU ÇÖZELTİLERDEN MAXILON GOLDEN YELLOW GİDERİMİNDE  
FARKLI ORTAM KOŞULLARININ ADSORBENT (HAM VE MODİFİYE KİL)  
DAVRANIŞINA ETKİLERİ**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Ezgi GÜNEŞ GÜRDAL**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Eylül 2019**

**ÖZET**

Yapılan tez çalışmasında renk probleminin çözümüne katkı sağlamak amacıyla tekstil endüstrisinde kullanılan bir boyarmadde olan Maxillon Golden Yellow GL EC 400% (MGY 400)'ün sulu çözeltiden giderimi çalışılmıştır. Bunun için fiziksel giderim metotlarından biri olan adsorpsiyon metodu kullanılmıştır. Adsorplayıcı madde olarak ise Nevşehir İli'nin Avanos İlçesi'nden doğal kil temin edilmiş ardından ham kil ( $K_0$ ) ve ultrasonik ses dalgaları ile modifiye edilen kil ( $K_1$ ) analizlerde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, her iki kil için de en yüksek renk giderimi 300. dakikada ve 25 °C sıcaklıkta  $K_0$  kili için pH 8 iken (%98,44) ve  $K_1$  kili için ise pH 4 iken (%99,01) sağlanmıştır. Her iki kil ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde temas süresi arttıkça adsorpsiyon verimliliği de artmıştır. Langmuir ve Freundlich İzotermine göre analizler yapıldığında ise adsorpsiyon deneylerinin Langmuir İzotermine daha uygun olduğu belirlenmiştir.

***Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, boyarmadde, kil, ultrasonik ses dalgası.***

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Erkan KALIPCI**

**Sayfa Adeti: 92**

**THE EFFECTS OF DIFFERENT MEDIA CONDITIONS ON ADSORBENT  
(RAW and MODIFIED CLAY) BEHAVIOR IN MAXILON GOLDEN YELLOW  
REMOVAL FROM WATER SOLUTIONS**

**(M. Sc. Thesis)**

**Ezgi GÜNEŞ GÜRDAL**

**NEVSEHIR HACI BEKTAŞ VELI UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**September 2019**

**ABSTRACT**

In this study, in order to contribute to the solution of the color problem the removal of Maxillon Golden Yellow GL EC 400% (MGY 400), a dyestuff used in the textile industry, from aqueous solution was studied. For this purpose, one of the physical removal methods, the adsorption method was used. As an adsorptive substance, natural clay was obtained from Avanos District of Nevsehir Province and then it was used as a raw clay (K<sub>0</sub>) and modified clay (K<sub>1</sub>) which was exposed to ultrasonic sound waves. According to the results, the highest color removal for both clays was obtained at 300 minutes and 25 °C when pH was 8 (98.44%) for K<sub>0</sub> clay and pH 4 (99.01%) for K<sub>1</sub> clay. Adsorption efficiency with both clays increased with contact time increased. In the adsorption experiments performed with both clays, the adsorption efficiency decreased as the contact time increased. According to Langmuir and Freundlich Isotherms, it was determined that adsorption tests were more suitable for Langmuir Isotherm.

***Keywords: Adsorption, adsorption isotherms, clay, dyestuff, ultrasonic sound wave.***

**Thesis Supervisor: Doç. Dr. Erkan KALIPCI**

**Page Number: 92**



## İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİM SAYFASI .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	xvi
1. BÖLÜM .....	1
GİRİŞ .....	1
1.1. Amaç ve Kapsam.....	1
1.1.1. Tekstil endüstrisinin tarihçesi .....	4
1.1.2. Tekstil boyama ve sınıflandırılmasının tarihçesi .....	6
1.2. Boya ve Boyarmaddeler .....	10
1.2.1. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	11
1.2.2. Reaktif boyalar .....	12
1.2.2.1. Reaktif boyarmaddelerin sınıflandırılması .....	12
1.2.3. Boyarmaddelerin çevresel zararları.....	12
1.2.4. Boyama işleminin aşamaları .....	13
1.3. Tekstil Atıksularını Arıtma Yöntemleri .....	14
1.3.1. Fiziksel arıtma yöntemleri.....	14
1.3.1.1. Adsorpsiyon .....	14
1.3.1.2. Sedimentasyon .....	15
1.3.1.3. Membran Filtrasyonu.....	15
1.3.1.4. İyon Değişimi .....	15

1.3.2.	Kimyasal Yöntemler .....	16
1.3.2.1.	Oksidasyon.....	16
1.3.2.2.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe(II) Tuzları (Fenton Prosesi) .....	16
1.3.2.3.	Koagülasyon ve Flokulasyon.....	16
1.3.2.4.	Ozon.....	17
1.3.2.5.	Fotokimyasal Yöntem.....	17
1.3.2.6.	Elektrokimyasal Yöntem .....	17
1.3.3.	Biyolojik Arıtma Yöntemleri .....	18
1.4.	Adsorpsiyon.....	18
1.4.1.	Adsorpsiyon Türleri .....	20
1.4.1.1.	Fiziksel Adsorpsiyon .....	20
1.4.1.2.	Kimyasal Adsorpsiyon.....	20
1.4.2.	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....	20
1.4.2.1.	Yüzey Alanı .....	20
1.4.2.2.	Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri.....	21
1.4.2.3.	Yabancı Çözünenlerin Etkisi .....	21
1.4.2.4.	Ortam pH'ı.....	21
1.4.2.5.	Sıcaklık .....	21
1.4.2.6.	Adsorbent modifikasyonu (Ultras).....	21
1.4.3.	Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermiler.....	22
1.4.3.1.	Freundlich izotermi.....	22
1.4.3.2.	Langmuir izotermi .....	22
1.4.3.3.	BET (Brunauer, Emmet, Teller) izotermi.....	24
2.	BÖLÜM .....	25
	LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	25
3.	BÖLÜM .....	30

MALZEME VE YÖNTEM .....	30
3.1. Malzeme .....	30
3.2. Yöntem .....	33
3.3. Adsorpsiyon Analizlerine Etki Eden Faktörler .....	34
3.3.1. pH'in etkisi.....	34
3.3.2. Adsorpsiyon sıcaklığının etkisi .....	34
3.3.3. Temas süresinin etkisi .....	34
4. BÖLÜM .....	35
BULGULAR.....	35
4.1. pH'in Etkisi .....	35
4.1.1. K <sub>0</sub> kili ile yapılan analizlerde pH etkisi .....	35
4.1.2. K <sub>1</sub> kili ile yapılan analizlerde pH etkisi .....	38
4.2. Adsorpsiyon sıcaklığının etkisi .....	40
4.2.1. K <sub>0</sub> kili ile yapılan analizlerde adsorpsiyon sıcaklığının etkisi .....	40
4.2.2. K <sub>1</sub> kili ile yapılan analizlerde adsorpsiyon sıcaklığının etkisi .....	44
4.3. Adsorpsiyon temas süresinin etkisi .....	47
4.3.1. K <sub>0</sub> kili ile yapılan analizlerde temas süresinin etkisi .....	47
4.3.2. K <sub>1</sub> kili ile yapılan analizlerde temas süresinin etkisi .....	49
4.4. Adsorpsiyon izotermi.....	51
4.4.1. 25 °C sıcaklık için adsorpsiyon izotermi .....	51
4.4.2. 35 °C sıcaklık için adsorpsiyon izotermi .....	55
4.4.3. 45 °C sıcaklık için adsorpsiyon izotermi .....	59
4.4.4. 60 °C sıcaklık için adsorpsiyon izotermi .....	62
5. BÖLÜM .....	67
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	67
KAYNAKLAR .....	70

ÖZGEÇMİŞ .....	79
----------------	----

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Tekstil endüstrisi atıksuyu karakterizasyonundaki sınır değerler.....	5
Tablo 1.2. Kaynak ve Elektrik Tüketimi .....	6
Tablo 1.3. Atıksu arıtma yöntemleri .....	14
Tablo 4.1. 25 °C sıcaklık için Langmuir İzotermi .....	54
Tablo 4.2. 25 °C sıcaklık için Freundlich İzotermi .....	55
Tablo 4.3. 35 °C sıcaklık için Langmuir İzotermi .....	58
Tablo 4.4. 35 °C sıcaklık için Freundlich İzotermi .....	59
Tablo 4.5. 45 °C sıcaklık için Langmuir İzotermi. ....	61
Tablo 4.6. 45 °C sıcaklık için Freundlich İzotermi .....	62
Tablo 4.7. 60 °C sıcaklık için Langmuir İzotermi .....	65
Tablo 4.8. 60 °C sıcaklık için Freundlich İzotermi .....	65

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Renk içeren sular (a) Çözünmüş maddelerden kaynaklı (tanin), (b) Askıda maddelerden kaynaklı (sediment) .....	3
Şekil 1.2. Diazotizasyon reaksiyonu .....	8
Şekil 1.3. Kongo Kırmızısı .....	9
Şekil 3.1. Ham kil (K <sub>0</sub> ) ve Modifiye kil (K <sub>1</sub> ).....	30
Şekil 3.2. Minipure, Destup .....	31
Şekil 3.3. NÜFE, NF 200 .....	31
Şekil 3.4. JSR, JSOF-100.....	31
Şekil 3.5. Bandelin, HD 2200 .....	31
Şekil 3.6. MGY 400'ün kimyasal yapısı .....	32
Şekil 3.7. MGY 400 için kalibrasyon eğrisi belirleme çalışması.....	32
Şekil 3.8. MGY 400 için hazırlanan kalibrasyon eğrisi .....	32
Şekil 3. 9. Thermo, UV-VIS Spektrofotometre .....	33
Şekil 4.1. 5 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi .....	35
Şekil 4.2. 60 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi .....	36
Şekil 4.3. 120 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi .....	36
Şekil 4.4. 240 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi .....	37
Şekil 4.5. 300 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi .....	37
Şekil 4.6. 5 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi .....	38
Şekil 4.7. 60 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi .....	38
Şekil 4.8. 120 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi .....	39
Şekil 4.9. 240 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi .....	39

Şekil 4.10. 300 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi .....	40
Şekil 4.11. pH 2 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	41
Şekil 4.12. pH 4 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	41
Şekil 4.13. pH 6 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	42
Şekil 4. 14. pH 8 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	42
Şekil 4.15. pH 10 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	43
Şekil 4.16. pH 12 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	43
Şekil 4.17. pH 2 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	44
Şekil 4. 18. pH 4 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	44
Şekil 4.19. pH 6 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	45
Şekil 4.20. pH 8 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	45
Şekil 4.21. pH 10 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	46
Şekil 4. 22. pH 12 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi.....	46
Şekil 4.23. K <sub>0</sub> kili için başlangıçtaki pH 2 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	47
Şekil 4.24. K <sub>0</sub> kili için başlangıçtaki pH 4 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	48
Şekil 4.25. K <sub>0</sub> kili için başlangıçtaki pH 6 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	48

Şekil 4. 26. K <sub>0</sub> kili için başlangıçtaki pH 8 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	48
Şekil 4. 27. K <sub>0</sub> kili için başlangıçtaki pH 10 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	49
Şekil 4.28. K <sub>0</sub> kili için başlangıçtaki pH 12 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	49
Şekil 4.29. K <sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 2 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	49
Şekil 4.30. K <sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 4 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	50
Şekil 4.31. K <sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 6 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	50
Şekil 4.32. K <sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 8 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	50
Şekil 4.33. K <sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 10 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	51
Şekil 4.34. K <sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 12 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi .....	51
Şekil 4.35. Başlangıç pH'ı 2 olduğunda K <sub>0</sub> ve K <sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	52
Şekil 4.36. Başlangıç pH'ı 4 olduğunda K <sub>0</sub> ve K <sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	52
Şekil 4.37. Başlangıç pH'ı 6 olduğunda K <sub>0</sub> ve K <sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	52
Şekil 4.38. Başlangıç pH'ı 8 olduğunda K <sub>0</sub> ve K <sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	53
Şekil 4.39. Başlangıç pH'ı 10 olduğunda K <sub>0</sub> ve K <sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	53
Şekil 4.40. Başlangıç pH'ı 12 olduğunda K <sub>0</sub> ve K <sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	53
Şekil 4.41. Başlangıç pH'ı 2 olduğunda K <sub>0</sub> ve K <sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	56



Şekil 4.42. Başlangıç pH'ı 4 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	56
Şekil 4.43. Başlangıç pH'ı 6 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	56
Şekil 4.44. Başlangıç pH'ı 8 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	57
Şekil 4.45. Başlangıç pH'ı 10 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	57
Şekil 4.46. Başlangıç pH'ı 12 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	57
Şekil 4. 47. Başlangıç pH'ı 2 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	59
Şekil 4.48. Başlangıç pH'ı 4 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	59
Şekil 4.49. Başlangıç pH'ı 6 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	60
Şekil 4. 50. Başlangıç pH'ı 8 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	60
Şekil 4.51. Başlangıç pH'ı 10 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	60
Şekil 4.52. Başlangıç pH'ı 12 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	61
Şekil 4.53. Başlangıç pH'ı 2 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	62
Şekil 4.54. Başlangıç pH'ı 4 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	63
Şekil 4.55. Başlangıç pH'ı 6 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	63
Şekil 4.56. Başlangıç pH'ı 12 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	63
Şekil 4. 57. Başlangıç pH'ı 10 olduğunda $K_0$ ve $K_1$ killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....	64

Şekil 4. 58. Başlangıç pH'ı 12 olduğunda  $K_0$  ve  $K_1$  killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi .....64

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

**AOH:** Adsorplanabilen organik halojen bileşikleri

**BET:** Brunauer, Emmet, Teller

**BOİ:** Biyolojik oksijen ihtiyacı

**Bt:** Bentonit

**CV:** Kristal viyolet

**CR:** Kongo kırmızısı

**CTAB:**Setil trimetil amonyum bromür

**FTIR:** Fourier Transform Infrared Spektroformetri

**ICI:** The Investment Company Institute

**Ko:** Avanos ham kil

**Kı:** Avanos modifiye kil

**KOİ:** Kimyasal oksijen ihtiyacı

**MB:** Metilen mavisi

**MG:** Malaşit yeşili

**MGY 400:** Maxilon Golden Yellow GL EC 400%

**MO:** Metil oranj

**TGA:** Termogravimetrik analiz

**TSS:** Toplam çözünebilir katılar

**UV:** Ultraviyole

**XRD:** X-Ray difraksiyonu

# 1. BÖLÜM

## GİRİŞ

### 1.1. Amaç ve Kapsam

Hızlı nüfus artışı, köylerden kentlere göç edilmesine sebep olmuş ve artan nüfus, kent sanayisine hazır iş gücü oluşturmuştur. Buna bağlı olarak da sanayi devrimi ortaya çıkmış ve yüksek istihdam sağlanmıştır. Fakat sanayi devriminin gelişmesiyle doğal ürünlerin yanı sıra sentetik ürünlerin de üretimi artmıştır. Bununla birlikte makineleşme sonucunda günlük üretilen ürün sayısı arttığından üretim sonucu açığa çıkan atıklarda da önemli miktarda bir artış meydana gelmiştir.

İlk başlarda makineleşme, hızlı üretim ve nüfus artışının yol açtığı çevre kirliliği önemsenmemiştir. Çünkü o zamanlarda insanlar, çevrenin kirlenmediğini ve kendi kendini yenilediğini düşünmekteydi. Ancak zaman içerisinde çevre kirliliğinin zararlı etkileri ve küresel boyutta dağılımı tespit ve tecrübe edildikçe bu etkilerin önlenmesi veya en aza indirilmesi adına bir takım adımlar atılmaya başlanmıştır.

Çevre Kirliliği ilk kez 1898 yılında İsveçli Bilim Adamı Svante Ahrenius tarafından karbondioksit salınımının küresel ısınmaya sebep olabileceği tespit edilerek hava kirliliği açısından ortaya atılmıştır [1]. Ardından 1940'lı yıllarda Belçika, İngiltere ve Amerika gibi bazı ülkelerde gözle görülür bir şekilde ortaya çıkan ve ölüme kadar varabilecek solunum yolu hastalıklarına sebep olan hava kirliliği, insanların ve araştırmacıların dikkatini çekmiştir. 1952 yılının Aralık ayında Londra'da binlerce kişi "öldüren sis" adı verilen hava kirliliğinin bir sonucu olarak hayatlarını kaybetmişlerdir.

Hava kirliliğinin yanı sıra su kirliliği de önemli bir problemdir ve sanayi devrimiyle birlikte su talebinin artması ve tatlı su kaynaklarının hızla azalması sebebiyle ilgi çekmeye başlamıştır. En basit ifadeyle, su kirliliği, suyun kaynağını güvensiz kılan bazı yabancı maddelerle bir su kaynağının kirlenmesine işaret eder. Bu madde hemen hemen her şey olabilir ve su kirliliğine neden olan faktörler çoktur. Su kaynağı bu maddenin varlığında herhangi bir şekilde değiştirilirse, o su kirli olarak değerlendirilmelidir [2].

Su kirliliğinin dolaylı sebepleri, ormanların azalması, kentleşme, sulak alanların tahribatı, nehir barajları, yağmur suları, yakıt emisyonları, inşaat sahaları olarak verilebilir.

Doğrudan su kirliliğine sebep olan etkenler ise madencilik, fabrikalar, tarım, sızıntılar (gemi kazaları vb.), enerji faaliyetleri, vahşi depolama, hayvansal atıklar olarak belirtilmektedir [2].

Tekstil, deri, plastik, yiyecek, kozmetik, gıda gibi birçok sektör atıksularını doğaya deşarj etmektedir. Bu atıksular, oldukça fazla renk yüküne sahip olabilir. Nehir, akarsu ve deniz gibi sucul ortamlara renk giderimi yapılmaksızın deşarj edilen bu atıksular sebebiyle ekolojik sistem oldukça fazla zarar görmektedir. Renk oluşumuna sebep olan boyarmaddelerin zararlı kimyasal içerikleri su, toprak ve havaya karışarak döngüsel bir şekilde tüm canlılara ulaşmaktadır. Buna bağlı olarak sucul ortamdaki canlılar gerek zehirli kimyasal etkenler gerek suyun yüzeyinin renk sebebiyle kapanması ve yeterince güneş ışığı alamamalarından dolayı olumsuz etkilenmekte hatta hayatlarını kaybetmektedirler. Toprakta yaşayan canlılar ve atmosfer de su, hidrojen, karbon ve azot gibi döngüler sonrasında zarar görmektedir. Bu sebeple atıksuların renk giderimi gerçekleştirildikten sonra doğaya deşarj edilmesi gerekmektedir.

Renk giderimini sağlayabilmek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üçe ayrılmaktadır [3]. Fiziksel yöntemler hem daha kolay uygulanabilir hem de daha ekonomiktir. Adsorpsiyon, fiziksel yöntemler sınıfına girmektedir. Adsorpsiyon uygulamalarında aktif karbonun oldukça verimli bir adsorbent olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması başka alternatif arayışlarına sebep olmuştur. Bu sebeple adsorpsiyon işlemi için daha ucuz ve kolay elde edilebilir doğal malzemeler olan sefiolit, bentonit, kaolinit, zeolit, perlit gibi killer ön plana çıkmıştır. Killerin doğada doğal halde bulunmaları ve oldukça geniş bir alanda yer alarak kolay elde edilebilmeleri ekonomik bir avantaj oluşturmaktadır.

Sudaki renk gerçek renk ve zahiri renk olmak üzere iki türe ayrılmaktadır. Gerçek renk, filtrasyon ile ayrılamayan çözünebilir kimyasal maddelerin sonucudur (Şekil 1.1a). Zahiri renk, filtrasyon yoluyla izole edilebilen askıda ve kolloid maddelerin sonucudur (Şekil 1.1b) [4].



(a)

(b)

Şekil 1.1. Renk içeren sular (a) Çözünmüş maddelerden kaynaklı (tanin), (b) Askıda maddelerden kaynaklı (sediment) [5]

Suya renk veren maddeler tanin maddesi gibi doğal olabileceği gibi endüstriyel faaliyetlerin sonrasında da ortaya çıkmaktadır Şekil 1.1 (a). Çok renkli suyun sucul bitkiler ve alg gelişimi üzerinde önemli etkileri vardır. Sudaki bitkilerin büyümesi için ışık çok önemlidir ve renkli su, ışığın suya nüfuzunu sınırlayabilir. Dolayısıyla, çok renkli bir su kütlesi, ekosistemin uzun vadede bozulmasına yol açabilir. Bir su kütesinde asılı kalan çok yüksek alg büyümesi, su kütesindeki çözünmüş oksijenin kullanımının yanı sıra, ışık geçirgenliğini neredeyse tamamen engelleyebilir ve su kütesindeki tüm yaşamı büyük ölçüde azaltabilen ötrofik bir duruma neden olabilir Şekil 1.1 (b) [5].

Özellikle tekstil endüstrisi atıksuları yüksek oranda renk içermektedir. Tekstil endüstrisi, Türkiye’de ve dünyada hızla gelişen ve dünya ekonomisinde büyük payı olan sanayilerden bir tanesidir. Tekstil endüstrisi, su tüketimi ve atıksu üretiminde oldukça etkilidir. Bu sebeple yüksek debilerde ve konsantrasyonlarda kirlilik yükü taşıyan atıksular meydana gelmektedir. Tekstil ürünlerinin her bir üretim aşamasında çeşitli miktarlarda ve karakterizasyonlarda atıksular oluşmaktadır. Bu atıksuların büyük kısmı ağartma, boyama ve yıkama gibi işlemler sonrası açığa çıkmaktadır. Tahminler, 1 kilogram tekstil ürün başına 100 L'den fazla su tüketimini ve ortalama olarak tekstil operasyonlarındaki su girişinin % 90'ının bir boru sonu işlemine gereksinim duyduğunu göstermektedir [6]. Tekstil atıksuları yüksek miktarda boya, tuz, zehirli ve dirençli organik bileşikler ve diğer kimyasalları içermektedir. Tekstil atıksularının miktar ve karakteristikleri üretim prosesi ve endüstriyel uygulamalara bağlı olarak değişim göstermektedir [7]. Tekstil atıksularını arıtabilmek için aerobik ve anaerobik şartlar altında saf ve karışık kültürlerin kullanıldığı biyolojik metotlar [8], koagülasyon ve

flokülasyon gibi fiziksel metotlar, adsorpsiyon ve membran filtrasyonu, kimyasal ve elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri, fenton, foto-fenton, anodik oksidasyon ve elektrofenton gibi metotlar kullanılmaktadır. Çalışmalarda ekonomik ve doğa dostu uygulama olmasına dikkat edilmektedir. Tekstil endüstrisindeki su kalitesi gereklilikleri, hammadde türüne (örneğin, pamuk, sentetik hammaddelere kıyasla daha yüksek kalitede su talep eder) ve özel tekstil üretim işlemine bağlıdır. Boyama, baskı ve son durulama banyolarında yüksek kaliteli su kullanılmalıdır; temizleme, ağartma, boyama/baskı ve terbiye işlemlerinden sonra haşıl sökme, merserizasyon ve yıkama aşamalarında orta kalitede su kullanılmalıdır ve yıkama ekipmanları, baskı işlerinde elek yıkama ve baskı macunu kaplarının ve yerlerin yıkanması için düşük kaliteli su kullanılabilir [9].

Yapılan tez çalışmasında su kirliliğine doğrudan sebep olan faktörlerden olan fabrikalar esas alınarak endüstriyel atıksulardan kaynaklanan ve fiziksel kirletici etkenlerden olan renk parametresinin sulu çözültiden adsorpsiyon yöntemi ile giderimi amaçlanmıştır. Konu hakkında yapılan araştırmalar sonucunda Nevşehir İli Avanos İlçesi'nin doğal toprak yapısı olan ham kil ile bu kilin ultrasonik ses ile modifiye edilmiş halinin bir tekstil boyarmaddesi olan MGY 400 gideriminde uygulanması ve adsorpsiyonda ham (K<sub>0</sub>) ve modifiye kilin (K<sub>1</sub>) etkisinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu sayede Nevşehir ve çevresinde boyarmadde açısından kirlilik oluşturabilecek endüstrilerin atıksularının lokal bazda bir kil ile sulu çözültiden gideriminin sağlanması hem adsorbent bol miktarda bulunması hem de adsorbenti temin açısından kolaylık sağlayacaktır.

### **1.1.1. Tekstil endüstrisinin tarihçesi**

Tekstil tarihi neredeyse insan uygarlığı kadar eskidir ve zamanla tekstil tarihi ilerledikçe kendini daha da zenginleştirmiştir. MÖ 6. ve 7. yüzyılda, elyaf kullanımının en eski göstergesi İsviçre gölü sakinlerinin kazılarında keten ve yün kumaşların bulunmasıyla tespit edilmiştir. Hindistan'da pamuğun MÖ 3000, ipeğin ise MS 400 yıllarında kullanıldığı belirlenmiştir. Çin'de, ipek yetiştiriciliğinin ve iplik ipeği yöntemlerinin keşfi ve bunun sonucunda ortaya çıkışı MÖ 2640'da başlamış, Mısır'da ise MÖ 3400'de iplik keten ve dokuma sanatı gelişmiştir. Makinelerin keşfi ve doğal liflerin işlenmesinde yaygın olarak kullanılması, 18. ve 19. yüzyılların sanayi devriminin doğrudan bir sonucu olmuştur. Naylon gibi çeşitli sentetik elyafların keşfedilmesi, tekstil ürünleri için daha geniş bir pazar yaratmış ve yavaş yavaş yeni ve geliştirilmiş doğal elyaf kaynaklarının

bulunmasına yol açmıştır. Ulaşım ve iletişim tesislerinin geliştirilmesi, çeşitli ülkeler arasında yerel becerilerin ve tekstil sanatının işlem yolunu kolaylaştırmıştır. Tekstil endüstrisinde, 20. yüzyıl boyunca, makinelerde, sentetik elyaf, lojistikte ve iş dünyasında teknolojik yeniliklerin devam etmesiyle büyük değişiklikler meydana gelmiştir [10].

Tablo 1.1. Tekstil endüstrisi atıksuyu karakterizasyonundaki sınır değerler [11]

<b>Kirleticiler</b>	<b>Birim</b>	<b>Sınır Değerler</b>
<b>pH</b>	-	6-9
<b>BOİ</b>	mg/L	30
<b>KOİ</b>	mg/L	150
<b>AOH</b>	mg/L	1
<b>TSS</b>	mg/L	50
<b>Yağ ve Gres</b>	mg/L	10
<b>Pestisitler</b>	mg/L	0,05-0,10
<b>Kadmiyum</b>	mg/L	0,02
<b>Krom (Toplam)</b>	mg/L	0,5
<b>Krom (Heksavalent)</b>	mg/L	0,1
<b>Kobalt</b>	mg/L	0,5
<b>Bakır</b>	mg/L	0,5
<b>Nikel</b>	mg/L	0,5
<b>Çinko</b>	mg/L	2
<b>Fenol</b>	mg/L	0,5
<b>Sülfür</b>	mg/L	1
<b>Toplam Fosfor</b>	mg/L	2
<b>Amonyak</b>	mg/L	10
<b>Toplam Azot</b>	mg/L	10
<b>Renk</b>	m <sup>-1</sup>	7 (436 nm, sarı) 5 (525 nm, kırmızı) 3 (620 nm, mavi)
<b>Sıcaklık Artışı</b>	°C	< 3
<b>Koliform Bakteri</b>	MPN/100 mL	400

Tekstil ürünleri en yaygın olarak giyim eşyası ve çanta ile halı, döşemeli mobilya, havlu, masa örtüsü, yatak gibi ev tekstiller ürünlerinde kullanılmaktadır. Çeşitli kullanım



alanları arasında bayraklar, sırt çantaları, çadırlar, ağlar, mendiller, temizlik bezleri, balonlar, uçurtmalar, yelkenler ve paraşütler gibi taşıma cihazları da yer almaktadır [10].

Tekstil işleme, tekstil endüstrisinde önemli bir alt sektördür. Böylelikle tekstil ürünleri gereksinimlere uygun olacak şekilde farklı renk ve yapılarla dönüştürülmektedir. Tekstil işleme işlemleri esnasında su, buhar (yakıt), kimyasal ve boyalar kullanılmaktadır. Tablo 1.1’de tekstil endüstrisi atıksuyu karakterizasyonundaki sınır değerler ve Tablo 1.2’de tekstil işlemlerindeki kaynak ve elektrik tüketimi verilmiştir.

Tablo 1.2. Kaynak ve Elektrik Tüketimi [11]

Proses	Elektrik Enerjisi (kWh/kg)	Termal Enerji (mJ/kg)	Su Tüketimi (L/kg)
Yün Temizleme	0,3	3,5	2-6
İplik İşleme	-	-	70-120
İplik Boyama	0,5-1,1	13-15	15-30 (boyama) 30-50 (durulama)
Lifli Boyama	0,1-0,4	4-14	4-15 (boyama) 4-20 (durulama)
Örme Kumaş İşleme	1-5	10-60	70-120
Yün Kumaş İşleme	0,5-1,5	30-70	50-100
Boyalı Yün Kumaş İşleme	-	-	< 200

### 1.1.2. Tekstil boyama ve sınıflandırılmasının tarihçesi

Boyama terimi, elyaflı tekstil malzemelerine, elyaflara nüfuz eden ve orada belirli bir kuvvetle tutulan düzgün bir şekilde bir renk vermeyi belirtir. Boyalar, sulu çözeltilerden tatbik edilmektedir ve beyazlatma, güneş ışığı, terleme ve genel kimyasal maddelere karşı kararlıdır [12].

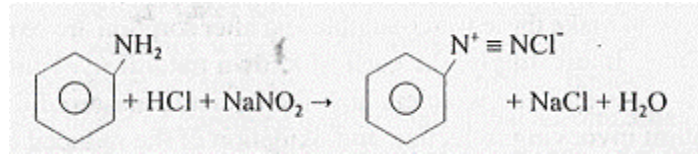
Boyanın kimyasal yapısına bağlı olarak farklı derecelerde reaktiflerdir. Tekstil baskısı, rengin koyulaştırıcıların yardımıyla belirli tanımlanmış kumaş kısımlarıyla sınırlandırıldığı ve daha sonra genellikle bir ısıl işlemle elyaflara nüfuz etmek için yapıldığı özel bir boyama şeklidir. Boyama için kullanılan ekipman, baskı için gerekli olandan tamamen farklıdır ancak elyaf boya etkileşimleri, aynı sınıftaki boyarmadde

sınıfları için aynıdır. İnsan giysilerinin deriden ve kabartmadan dokuma kumaşa transferinin tarihi belli değildir ancak elbiselerin boyama ve baskı işlemleriyle süslenmesi için yapılmıştır [13].

Yunan mitolojisine göre, boyamanın tekstil endüstrisi kadar eski olduğu araştırmacılar arasında genel bir fikir birliği vardır. Dolayısıyla eskiden bile olsa, kumaş oluşumunun el sanatlarının mahremiyetini ve renklendirmeye güzelleştirildiğini göstermektedir. Bu çok eski zanaatın varlığının en eski kanıtları Pakistan'daki Mohenjadaro bölgesinden kazılan kil tabletlerde ve Mısır Firavunlarının mezarlarında iyi korunmuş, parlak renkli resimlerde bulunmuştur. Bu, boyama ve baskı sanatının 5-6 bin yıl önce bile, dünyanın bu bölgesinde yüksek bir gelişme durumunda olduğunu ortaya koymaktadır. Mısır'da bulunan renkli kumaşlar, Mısır'a özgü olmayan indigo bitkisi ile boyanmış ve daha sonra bu bitkinin sadece Hint-Pak alt kıtasında yetiştirildiği belirlenmiştir. Bu gerçek, yalnızca uzak ülkeler arasındaki ticaret yollarının değil, aynı zamanda renklendirme konularının önemini de göstermektedir. Eski tarihçiler, özellikle de Pliny (MS 23-79), Hıristiyanlık döneminden önce bile Pers ve Roma imparatorluklarının soyluları tarafından giyilen mor boyalı kumaşlardan bahsetmektedir. Bunlar, Akdeniz kasabası olan Tire kasabasında yumuşakça özleri ile boyanmaktadır ve bu renk Tyrian moru olarak bilinmektedir. Pliny ayrıca Mısırlıların farklı taşlar (mordan) kullanarak bir boyayla nasıl alacalı renkler ürettiklerini anlatmaktadır. Plutarch (MS 46-120), Roma İmparatorluğu ile ilgili yazılarında renklendirme sanatının himayesi ve bu sanat üzerine bir okulun varlığından bahsetmiştir [14].

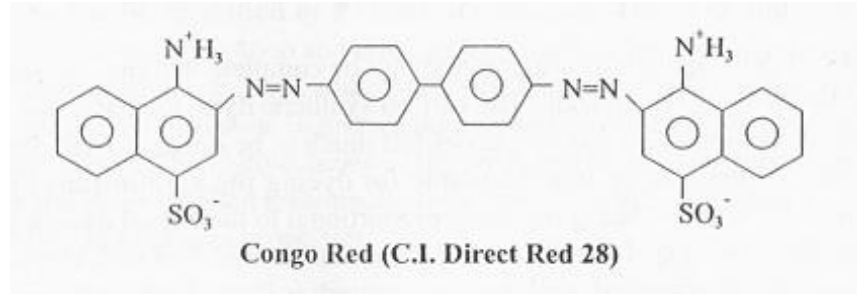
Modern bilimsel araştırma çağının başlangıcından önce, renklendirme maddelerinin çoğu bitkisel, hayvansal veya mineral kaynaklı doğal kaynaklıydı. Bunlardan en önemlileri İndigo, Woad, Madder (Türkiye kırmızısı), Logwood, Fars meyveleri, Ceviz kabuğu vb. bitkisel kökenlidir. Hayvan krallığı, Tyria moruna yumuşakçalar ve Kermes ve Cochineal böceklerinden kırmızı boyalar sağlamıştır. Daha sonra derin ve hızlı gölgeler elde etmek için mineralleri kullanmak amacıyla teknikler geliştirilmiştir. Kurşun tuzları sarılar ve portakal renkleri vermiş, demir ve krom tuzları da kahverengi ve haki tonları vermiştir. Eski ustalar, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen renklendirme maddelerinin yün ve ipek gibi hayvansal lifleri doğrudan boyayabildiklerini deneme ve yanılma yöntemleriyle öğrenmişlerdir [14].

Bununla birlikte, pamuklu mallar yalnızca önceden alüminyum, kalay veya demir metal tuzlarının oksitlerinin uygulanmasıyla boyanabilir ve basılabilir olmuştur. Bu metal tuzları ticari işlemlerde morina olarak adlandırılmıştır. Morina, renklendirme maddelerinin pamukla bağlanmasında ara madde olarak kullanılmaktadır. Bu tür çalışmalar sonucunda İngiliz hükümeti 1845'te bir kimya okulu kurmuş ve seçkin bir Alman kimyager olan “Profesör Hoffmann” ı kurmay başkanlığına getirmiştir. Hoffmann'ın öğrencilerinden biri olan Perkin'in, 1856'da Mauveine'nin oksidasyon yoluyla aromatik bir aminden yanlışlıkla sentezlenmeye çalıştığı “Mauveine'nin ilk sentezlenen boyası” ilk boya olma özelliğini ortaya koymuştur. Bu keşfi Magenta, Aniline Blue ve Imperial Violet vb. gibi aynı kimyasal grubun diğer boyalarının üretimi izlemiştir. Hoffmann'ın öğrencilerinden olan Griess ise 1859'da Azodyes imalatına kapı açan “diazotizasyon reaksiyonunu” keşfetmiştir (Şekil 1.2). Bu reaksiyon sentetik boyaların en büyük grubunu oluşturmaktadır [14].



Şekil 1.2. Diazotizasyon reaksiyonu

1865 yılında bir Alman kimyacı olan Kekule, benzen molekülünün halka yapısını öne sürerek sentetik organik kimyanın ilerlemesine temel bir katkı yapmıştır. Bu gelişmeden kısa süre sonra, madder ve Indigo boyasının renklendirici maddesi Alizarin İngiltere ve Almanya'da sentezlenmiş ve kısa bir süre sonra endüstriyel ölçekte üretimleri takip edilmiştir. Bu tür sentezler, bu iki önemli boyanın ve diğer doğal renklendirme maddelerinin tarımsal üretiminin ortadan kaldırılmasına neden olmuştur. 1884 yılına kadar, mordanlamayı içeren uzun ve karmaşık işlemlerle pamuk boyanabilmiştir. Bottiger ilk doğrudan boya olan “Congo Red” i (Şekil 1.3), morinaya ihtiyaç duymadan doğrudan bir tuzlu su çözeltisinde boyayarak çalışmanın patentini almıştır [14].



Şekil 1.3. Kongo Kırmızısı

Diazotizasyon ve birleştirme reaksiyonu, azo boyaları yapmak için sınırsız bir fırsat vermiştir ve şimdiye kadar bu boya sınıfında 3 milyondan fazla potansiyel boya yapılmıştır. Metal kompleksi azo boyalar, nispeten daha iyi ışığa dayanıklılık özelliklerine sahip olan ıslak-c boyamıştır. Giderek daha fazla boya pazarlanıp yapıları açıklandığı için, renk ile kimyasal yapısı arasındaki bağlantının başlangıcı belirginleşmeye başlamıştır. Witt, 1876 yılında bütün renklendirme maddelerinin "Chromophores" olarak adlandırdığı doymamış grupları içerdiğini ileri sürmüştür. Rengin, boya molekülünde "Auxochromes" olarak adlandırdığı belirli grupların varlığı ile de değiştirildiğini öne sürmüştür. Gelişmelerin kronolojik sıralamasına geri dönersek, Fransa'daki Croissant ve Bretonniere, 1873 yılında bir sonraki önemli boya sınıfı olan Sülfür boyalarını pazarlamıştır. Bu boyayı kükürt ile organik atıkları artırarak üretmişlerdir ve bu rota kısa sürede bilinen yapıların boya-ara maddeleri ile kükürt reaksiyonuna dayanan birçok başka boyaların üretimine yol açmıştır. Sentetik boyaların bir sonraki en önemli grubu olan Vat boyaları çeşitli kinonlardan elde edilmektedir. Vat boyaları, pamuk ve arkdaki suda çözünür pigmentler için en hızlı boya sınıfıdır. Kükürt boyaları gibi kazan boyaları önce bu suda çözünür hale getirmek için indirgenir ve sorpsiyondan sonra elyafların içindeki pigmentleri yeniden biçimlendirmek için oksitlenirler. İlginç bir şekilde, bilinen en eski doğal boyalar Indigo ve Tyrian morları da bu sınıfa aittir ve eskilerin uygulamalarının karmaşık tekniklerini nasıl kullandıklarını ve indirgenmiş boyanın azaltılmasını ve oksidasyonunu nasıl etkilediği merak edilmektedir [14].

1954'te Rattee ve Stevens, boya endüstrisi tarihinde ilk kez kovalentli selüloza boya veren I.C.I.'de Reactive boyaları (Procions) geliştirdiler. Bu öncü düşünce hattından sonra, hemen hemen tüm büyük boya üreticileri kendi reaktif gruplarını geliştirmişler ve çok

kısa bir süre içinde, reaktif boyaların birçok yeni yelpazesi pazarlanmıştır. 1921'de ağırlıklı olarak hidrofobik bir elyaf olan selüloz asetat piyasaya sürülmüş, ancak hazır giyim ticaretinde kullanımı, mevcut tüm boyalarla boyanmaya çalışırken renklendirilmesi için uygun boyalar geliştirilinceye kadar ertelenmiştir ayrıca bu boya ile hidrofobik elyafın boyandığı keşfedilmiştir. Yayılan boyalar daha sonra suda dağılılabılır pigmentlere dönüşmek üzere modifiye edilmiş ve dispers boyaları olarak pazarlanmıştır. Bu boya sınıfı ayrıca Naylon, Polyester, akrilikler ve diğer birçok sentetik elyaf gibi diğer hidrofobik elyafların boyaması için de kullanılmaktadır [14].

Avrupa'daki sanayi devriminin ortaya çıkışıyla, boyama sanatı çok kârlı bir endüstriye dönüştürülmüş ve bir zamanlar soylulara ayrılan boyanmış ve basılmış kumaşlar, daha az ve daha ucuz hale gelmeye devam etmiştir. Bu durum, renkli kumaşların üretim ve pazarlanma yöntemlerini büyük ölçüde değiştirmiştir [14].

## **1.2. Boya ve Boyarmaddeler**

Cisimlerin yüzeylerini dış etkilerden korumak ve güzel bir görünüm kazanmalarını sağlamak amacı ile kullanılan değişik renklerdeki maddelere “boya” adı verilir. Boyalar bir bağlayıcı ile karıştırılmış çözünmeyen maddelerdir. Süspansiyon haline getirilerek yüzeye fırça veya püskürtme tabancası ile uygulanırlar. Hava ve sıcaklık etkisi ile kuruyan film altında kalan renk verici maddeler, cismin renkli görünmesini sağlarlar. Renk verici maddeler anorganik yapılı, sülyen, ultramin, karbon siyahı ve çeşitli metal oksitleri olabileceği gibi ftalosiyanın gibi organik moleküllerde olabilir. Boyalar çoğunlukla anorganik bileşiklerdir. Uygulandıkları cisim ile kimyasal etkileşime girmezler, sadece yüzeylerinde film oluşturarak güzel görünüm ve koruma sağlarlar. Uzaklaştırıldıklarında cismin yapısında değişiklik olmaz. Anorganik pigmentler, özellikle ışık ve ısı karşısında son derece kararlı iken organik pigmentler ise ışık ve ısı etkisi ile zamanla bozunduklarından anorganik boyaların kullanımı daha yaygındır [15].

Boyarmadde ise, cisimlerin (kumaş, deri vs.) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere verilen isimdir. Her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddeler organik bileşikler olup, boyanacak materyalle kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girerek cisimleri renkli hale getirirler. Genelde, çözelti ya da süspansiyon halinde uygulanırlar. Uygulandıkları cismin yapısını değiştirirler, boyalarda

olduğu gibi silme, kazıma gibi metotlarla cisimler başlangıç hallerine geri dönmezler. Boyarmadde, kumaşla iyonik, kovalent yada moleküller arası etkileşimlerle tutunur. Başta tekstil olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik endüstrilerinde kullanılan boyarmaddelerin doğal ve yapay birçok örneği bilinmektedir [16].

### 1.2.1. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

*a. Azo boyarmaddeler:* Azo boyalar kimyasal yapılarında en az bir Ar-N=N-Ar grubu içeren organik boyarmaddelerdir. Buradaki azot atomları hibritleşmesi yapmış karbon atomlarına bağlıdır. Bağlı olan bu karbon atomları aromatik yapıdadır. Bunlar, benzen veya naftalin türevleridir, ya da bunların dışında tiyazol veya piralazon yapıdadır. Ancak aromatik yapıya alifatik hidrokarbonlar da bağlanabilir.

*b. Nitro ve nitroso boyarmaddeleri:* Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile birlikte elektrodonör grup ihtiva eder.

*c. Polimetin boyarmaddeleri:* Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. En önemli kullanım alanları, elektrofotografik film kopya işlemlerinde ışık sensitizörü (duyarlayıcısı) olarak kullanılmalarıdır.

*d. Arilmetin boyarmaddeleri:* Genel formülleri Ar-X=Ar şeklindedir. X, -CH= veya -N= şeklinde olabilir.

*e. Aza annulen boyarmaddeleri:* Bu boyarmadde sınıfı, 18  $\pi$  elektronlu ve konjuge durumda çift bağları ihtiva eden siklik bir renk verici yapıya sahiptir. Annulen tipi boyarmaddelerin en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yaprakların boyarmaddeleri ile ftalosiyenin boyarmaddeleri sayılabilir.

*f. Karbonil boyarmaddeleri:* Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilir.

*g. Kükürt boyarmaddeleri:* Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromoleküler yapılı, renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılır [17].

### **1.2.2. Reaktif boyalar**

Reaktif boyalar, yün veya amino gruplarında poliamidlerde selüloz, amino, tiyol ve hidroksil grupları gibi liflerde aktif bölgeler ile kovalent bağlar oluşturabilen fonksiyonel gruplar içeren renkli bileşiklerdir. İşlevsel grup ve substrat arasındaki bu bağ oluşumu, yüksek nemlilik özellikleri ile sonuçlanmaktadır. Bu boyalar temel olarak yüksek nemliliği fiziksel adsorpsiyon veya mekanik tutmaya borçlu diğer boya türlerinden farklıdır. Reaktif boyaların ana ticari uygulamaları, selüloz, yün ve naylonun tek tek veya elyaf karışımlarının bileşenleri halinde boyanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca ipek, saç ve deri boyamada da kullanılmaktadır [18].

Birçok sentetik ve doğal kumaş yüzeyi ile güçlü etkileşimleri nedeniyle, yün, pamuk, naylon, ipek ve modifiye akriliklerin boyanması için reaktif boyalar kullanılmaktadır. Boyalar hidrosferin içine deşarj edilmesi çevresel hasara neden olabilir boyalar suya istenmeyen bir renk vermekte ve güneş ışığını azaltarak penetrasyona sebep olmaktadır, bazı boyalar ise toksik/kanserojendir [19].

#### **1.2.2.1. Reaktif boyarmaddelerin sınıflandırılması**

Reaktif boyarmaddeler moleküler yapılarına göre üç ana grupta incelenir:

- Reaktivitesi yüksek derecede olan, soğukta (30 °C) boyayabilen boyarmaddeler,
- Reaktivitesi orta derecede olan ve ılık ortamda (60 °C) boyayabilen boyarmaddeler,
- Reaktivitesi düşük derecede olan, sıcakta (80-90 °C) boyayabilen boyarmaddeler.

Yüksek reaktiviteli boyarmaddelerin kullanımı; hızlı ve yüksek verimle boyayabilme, düşük miktarda kimyasal gereksinimi, tasarruf ve boyamada başarılı tekrarlanabilirlik sağlama gibi avantajlara sahiptir. Reaktivitesi düşük olan boyarmaddeler ise lifler ile oldukça sağlam bir bağ oluşturur ve boyarmaddenin hidroliz hızı da oldukça düşüktür [17].

#### **1.2.3. Boyarmaddelerin çevresel zararları**

Boyarmaddelerin çoğu, geleneksel atıksu arıtma işlemlerinden kaçır ve ışık, sıcaklık, su, deterjanlar, kimyasallar, sabun, ağartıcı ve terleme gibi diğer parametrelere karşı yüksek

kararlılıkları nedeniyle çevrede kalır. Bu ajanların sentetik orijinli ve karmaşık aromatik yapısı onları biyolojik bozulmalara karşı daha çekici kılar. Bununla birlikte, çevre mevzuatı, endüstrileri, su kütlelerine atmadan önce boya içeren atıksulardan renk atmalarını zorunlu kılmaktadır.

Tekstil endüstrisi, ağırlıklı olarak tesislerin boyama ve terbiye işlemlerinde kullanılan üretim işlemlerinde önemli miktarda su tüketmektedir. Tekstil fabrikalarındaki atıksular, atıksu bileşiminin yanı sıra üretilen hacim dikkate alındığında, tüm sanayi sektörleri içinde en fazla kirletici olarak sınıflandırılmaktadır. Ek olarak, tekstil ürünlerine olan talebin artması ve üretimindeki orantılı artış ve sentetik boyaların kullanılması, boya atıksuyunun birlikte mevcut zamanlarda ciddi kirlilik sorunlarının temel kaynaklarından biri haline gelmesine katkıda bulunmaktadır. Tekstil atıkları, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), pH, renk ve tuzluluk gibi birçok parametrede aşırı dalgalanmalar ile karakterize edilir. Atıksuyun bileşimi, kuru ve ıslak işleme adımlarında kullanılan farklı organik bazlı bileşiklere, kimyasallara ve boyalara bağlı olmaktadır. Yeniden kirletici organik, renkli, toksik, sürfaktan ve klorlu bileşikler ve tuzlar tekstil atıklarındaki başlıca kirleticilerdir. Ek olarak, tekstil atıksularındaki diğer kirletici maddelerin neden olduğu etkiler ve çok az miktarda boya bulunması kanserojen ve mutajenik olaylar ile toksik etkiler gösterebilir. Azo boyalarının toksik etkileri, ajanın kendisinin veya azo bağının indirgeyici biyotransformasyonu sırasında üretilen aril amin türevlerinin doğrudan etkisinden kaynaklanabilir. Sindirim yoluyla vücut, bağırsak mikroorganizmalarının azotlu tuzları ile aromatik aminlere metabolize edilebilir, eğer boyalar nitro ise, aynı mikroorganizmalar tarafından üretilen nitroredütazlar tarafından metabolize edilebilir ve DNA hasarına neden olabilir [20].

#### **1.2.4. Boyama işleminin aşamaları**

Boyama işlemi üç aşamayı içerir. Bu aşamalar, hazırlama, boyama ve bitirmedir.

Hazırlık; istenmeyen kirliliklerin, boyamadan önce kumaşlardan çıkarıldığı aşamadır. Bu, sulu alkali maddeler ve deterjanlarla temizleyerek veya enzimler uygulayarak gerçekleştirilebilir. Birçok kumaş, doğal renklerini almak için hidrojen peroksit veya klor içeren bileşiklerle ağartılır ve eğer kumaş beyaz satılırsa ve boyanmazsa optik parlatici ajanlar eklenir.



Boyama; rengin tekstil yüzeylerine, esasen sentetik organik boyalar kullanarak ve çoğu zaman bazı adımlarda yüksek sıcaklık ve basınçlarda sulu uygulamasıdır. Bu aşama sırasında, yüzey aktif maddeler, asitler, alkaliler/bazlar, elektrolitler, taşıyıcılar, tesviye maddeleri, destekleyici maddeler, şelatlayıcı maddeler, emülsifiye edici yağlar, yumuşatıcı maddeler vb. gibi boyalar ve kimyasal yardımcı maddeler tekstile uygulanmaktadır.

Son işlem; kumaşın kalitesini arttırmayı amaçlayan kimyasal bileşiklerle yapılan işlemlerden oluşur. Kalıcı pres işlemleri, su geçirmezlik, yumuşatma, antistatik koruma, toprak direnci, leke salma ve mikrobiyal/fungal koruma işlemleri terbiye işleminde uygulanan tüm kumaş işlemlerine örnektir.

### 1.3. Tekstil Atıksularını Arıtma Yöntemleri

Tekstil atıksularını arıtma yöntemleri, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üçe ayrılmaktadır (Tablo 1.3). Kimyasal ve biyolojik yöntemler boyaların giderilmesinde etkili olmasına rağmen, özel ekipman gerektirmektedir. Ek olarak, büyük miktarlarda yan ürün üretilmektedir [19].

Tablo 1.3. Atıksu arıtma yöntemleri [19]

Fiziksel Arıtma Yöntemleri	Kimyasal Arıtma Yöntemleri	Biyolojik Arıtma Yöntemleri
Adsorpsiyon Sedimentasyon Flotasyon Koagülasyon Membran Filtrasyon Radyasyon	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Oksidasyon Fenton Oksidasyon Ozon Klorinasyon Fotokimyasal Oksidasyon Elektrokoagülasyon	Bakteriyal aerobik Bakteriyal Anaerobik Alg Mantar Maya

#### 1.3.1. Fiziksel arıtma yöntemleri

Genel olarak, adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran filtrasyonunu içeren fiziksel yöntemler, istenmeyen yan ürünler üretmeden reaktif boyaların çıkarılmasında etkilidir [19].

##### 1.3.1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi, arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde fiziksel bağlar ile tutunmasıdır. Bazı durumlarda biyolojik ve/veya kimyasal arıtmadan çıkan su bir aktif

karbon ortamından geçirilerek suda kalan kirletici maddeler giderilebilir. Yerine göre adsorpsiyon bir ara kademe işlemleri de olabilmektedir.

Adsorpsiyon birçok fizikokimyasal faktörden etkilenmektedir. Bunlar; boya sorbent etkileşimi, adsorban yüzey alanı ve partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresidir. Adsorpsiyon malzemeleri olarak aktif karbon, turba, odun yongaları, kömür ve kül, silika jel, mikrobiyal biyokütle ve diğer ucuz malzeme (örneğin, doğal kil, mısır koçanı, pirinç kabuğu) kullanılmaktadır [21, 22].

#### **1.3.1.2. Sedimentasyon**

Bir katı-sıvı ayırma yöntemidir. Sedimentasyon kimyasal veya biyolojik yöntemlerin birleşmesinden oluşan boya içeren partiküller veya boya parçalanma ürünlerinin pıhtılaşma/çökme veya bazı diğer kimyasal yöntemler ile veya değişik materyaller üzerine adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Yüksek çamur üretimi sedimentasyon işleminin olumsuz yanıdır [23].

#### **1.3.1.3. Membran Filtrasyonu**

Membran filtrasyon uygulamaları, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmos (RO) ile gerçekleştirilmektedir. Bu prosesler, bulanıklık ve bakteri giderimi (MF), virüs ve makromolekül giderimi (UF) ve küçük molekül ve sertlik (NF) gideriminde kullanılmaktadır. Yüzeysel sularda kolloid, multivalent iyonlar ve organikler bulunması durumunda membran kirliliği meydana gelmektedir [24]. Ayrıca bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır [25].

#### **1.3.1.4. İyon Değişimi**

İyon değişimi, ortam içerisinde substrat ile iyon arasındaki iyon değişimi olarak tanımlanabilir. En faydalı iyon değişim reaksiyonu geri dönüşümlü olanıdır. Çünkü geri dönüşümlü reaksiyonda reaksiyon tersine çevrilebilir, iyon değiştirici birçok kez tekrar kullanılabilir. Genellikle iyon değiştirici olarak kullanılan reçineler küresel olarak

üretmiş, gerilme ve gerilme serbest formunda fiziksel bozulmaya karşı dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda stabildirler ve geniş bir pH aralığında uygulanabilirler [26].

Boyarmadde giderimi için kullanılan iyon değişimi yönteminde, sulu çözelti, reçineler doygunluğa ulaşana kadar geçiş sağlamaktadır. Bu geçişle birlikte hem katyonik hem anyonik boyaların giderimi sağlanmaktadır. Adsorban kaybının yaşanmaması ve reçinelerin geri dönüştürülebilir olması yöntemin avantajlarından. Ancak yüksek maliyetli organik çözücülerin kullanılması ve dispers boyaların bu yöntemle gideriminin mümkün olmaması karşımıza dezavantaj olarak çıkmaktadır [25].

### **1.3.2. Kimyasal Yöntemler**

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemidir.

#### **1.3.2.1. Oksidasyon**

Oksidasyon, kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boya madde giderilmektedir.

#### **1.3.2.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II) Tuzları (Fenton Prosesi)**

Fenton Prosesi (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir.

Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır [27].

#### **1.3.2.3. Koagülasyon ve Flokülasyon**

Su ve kullanılmış su tasfiyesinde suyun taşıdığı çözünmüş ve askıda bulunan ve istenmeyen çok küçük maddelerin giderilmesi için suya kimyasal maddeler ilave edilir. Bu maddelere kimyasal pıhtılaştırıcı veya koagülant adı verilir. Kolloidlerin

çökelmelerini sağlamak için suya yumaklaştırıcı olarak polielektrolit polimer ilave edilir. Koagülantların suya ilave edilmesi ve etkili hale getirilmesi için kimyasal ve mekanik işlemler uygulanır. Bu işlemler pıhtılaştırma ve yumaklaştırma olarak iki kısımdan meydana gelmektedir [28].

#### **1.3.2.4. Ozon**

Atıksuların ozonlanması ile dikkate değer boyutlarda boya giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen boya giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir.

Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz [25].

#### **1.3.2.5. Fotokimyasal Yöntem**

Bu yöntemde boya molekülleri hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürülür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Bu işlemde UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle giderilmesinin en önemli avantajı işlem sonucu atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır [25].

#### **1.3.2.6. Elektrokimyasal Yöntem**

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır [29].

### **1.3.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri**

Biyolojik yöntem, kirli suların doğal olarak kendi kendine arıtılmasına eşdeğer bir işlemdir. Biyolojik işlemde, mikroflora ve mikrofauna, bakteri, mantar ve protozoa gibi mikroorganizmalar tarafından sistemde bulunan çözünmüş oksijen ve organik madde kullanılarak biyolojik yumaklaşma ve mineralizasyon olayı meydana getirilir. Bakteriler besi maddesi olarak organik madde kullanırlar. Örneğin, Zoogloca ramigera türü bakteri etrafını jelatinimsi kalın bir tabaka ile çevreler. Bu jelatinimsi tabaka çözünmüş organik maddeyi, kolloid katı maddeleri ve süspansiyon haldeki ince katı, maddeleri kuvvetli bir şekilde adsorbe ederek biyolojik yumak haline getirir [30].

### **1.4. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, solüsyonda çözünen maddelerin uygun bir arayüzde toplanmasıdır. İnorganik ve organik maddeler olarak, silika bazlı gözenekli inorganik/organik hibrit maddeler adsorbent olarak kullanılabilir [31]. Adsorpsiyon işlemleri, boyarmaddelerin atıksudan çıkarılmasında etkili ve çekicidir. Bu maddelerin en yaygın kullanılanları aktif karbondur. Aktif karbon, tükendiğinde termal ve kimyasal prosedürlerle yenilemenin ve sorbent kaybına yol açmasının pahalı olduğu kadar pahalıdır [32]. Bununla birlikte, düşük maliyetli adsorbent kullanılması, tedaviyi daha ekonomik hale getirir. Bunun için adsorbent olarak, genellikle doğada bulunan kil materyali kullanılır. Yüksek adsorpsiyon verimi elde etmek için, kilin iyon değişim kapasitesi yüksek olmalıdır.

Atıksudan uzaklaştırılacak maddelere adsorbat denir. Kil malzemeleri düşük maliyetleri, bol bulunurluğu, kolay erişilebilirliği, çevre dostu olması ve yüzey reaktivitesi nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Killerin yapısal değişkenliği, kimyasal stabilite ve yüksek spesifik yüzeyler kil minerallerinde önemliydi. Killer, atıksu arıtımında katalizör olarak kullanılan doğal ve uygun maliyetli adsorbanlardır [33]. Ek olarak, killer yüksek bir spesifik yüzeye sahiptir ve organik kirleticilerin adsorpsiyonu ve uzaklaştırılması için uygundur. Nanokompozit polimerlerin üretiminde, ağır metal iyon adsorbanları olarak, seramik, kağıt dolguları ve kaplamaların üretiminde, sensörler ve biyosensörler kimyasal ve mekanik stabilite ve yüzey çeşitliliği gibi yapısal özelliklerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır [34].

Adsorpsiyonun oluşması için önemli olan iki faktörden biri film difüzyonu, diğeri ise por difüzyonudur. Film difüzyonunda giderilecek madde adsorbent etrafını saran sıvı film içinden geçmektedir. Por difüzyonunda ise adsorbent maddenin iç tabakasında gözeneklere geçiş söz konusu olmaktadır. Ardından uzaklaştırılmak istenen maddenin adsorbente bağlanma işlemi gerçekleşmiş olmaktadır.

Gözenekli malzemeler, adsorpsiyon ayrıştırma veya saflaştırmada önemli bir role sahip olan iyi adsorbentler olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, son yıllarda, gelişmiş gözenekli malzemelere çok dikkat edilmekte ve çalışmalar bu yönde yapılmaktadır [35].

Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve iyonik olarak üçe ayrılır:

Fiziksel adsorpsiyonda, Van Der Waals kuvvetleri etkilidir ve adsorpsiyon için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Burada, adsorpsiyon geri dönüşümlüdür.

Kimyasal adsorpsiyon geri döndürülemez. Genellikle yüksek sıcaklıklarda oluşur.

İyonik adsorpsiyonda, yüzey yüklü alanlarda elektrostatik kuvvetlerle adsorbanların çekilmesi ilkesine dayanır.

Üç tip için bir ayırım olmamasına rağmen, bir adsorpsiyon sürecinde birlikte ve sırayla oluşabilir.

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler film difüzyonu, gözenek difüzyonu, karışım hızı, pH, sıcaklık, adsorban türü ve miktarı ve çözücünün özellikleridir. Bazı çalışmalarda, toprağın organik madde içeriği ile adsorpsiyon arasında bir ilişki olduğu, bazılarında da adsorpsiyon ile toprağın kil içeriği arasında bir ilişki olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, diğer çalışmalarda, topraktaki bileşenlerin davranışının, farklı kil minerallerinin adsorpsiyon kapasitesi ve toprağın mineralojik yapısının çeşitliliği ile ilgili olduğu belirtilmiştir [36]. Ayrıca, katyonik boya molekülleri, kil yüzeyleri için çok yüksek bir afiniteye sahiptir ve kil süspansiyonuna eklendiğinde kolayca adsorbe edilir [32].

Adsorpsiyon sonrasında giderilen boya yüzdesi Denklem 1.1'de verilmektedir.

$$R\% = \left( \frac{c_0 - c_t}{c_0} \right) \times 100 \quad (1.1)$$

Denge halinde adsorbent yüzeyindeki boya konsantrasyonu ise Denklem 1.2'de verilmektedir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1.2)$$

Burada  $q_e$ , mg/g cinsinden adsorpsiyon kapasitesi;  $C_0$  ve  $C_e$ , mg/L cinsinden başlangıç ve denge konsantrasyonları;  $V$ , boyarmadde çözeltisinin mL içindeki hacmi ve  $m$  ise mg cinsinden kullanılan adsorbent kütlesidir [37].

#### **1.4.1. Adsorpsiyon Türleri**

##### **1.4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak görülen adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetlerle aynı tiptedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür [38].

##### **1.4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorban ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genelde tersinmez bir olaydır.

#### **1.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

Adsorpsiyona etki eden yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri, yabancı çözünenlerin etkisi, ortam pH'ı, sıcaklık ve adsorban cinsi gibi faktörler aşağıda açıklanmaktadır.

##### **1.4.2.1. Yüzey Alanı**

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alan, toplam yüzeyin adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır.

#### **1.4.2.2. Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri**

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu Lundelius kuralıdır. Çözünürlük arttıkça, çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır [39].

#### **1.4.2.3. Yabancı Çözünenlerin Etkisi**

Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu, ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalmaktadır. Ancak bunun tersinin doğru olduğu durumlarda gözlenmiştir

#### **1.4.2.4. Ortam pH'ı**

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı, adsorpsiyonu etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, oldukça kuvvetli adsorplanırlar. Diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH'ı tarafından etkilenir.

#### **1.4.2.5. Sıcaklık**

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır [40].

#### **1.4.2.6. Adsorbent modifikasyonu (Ultras)**

Ultras, insan işitme eşiğinin üzerindeki frekanslarla (18 khz) bir basınç veya yoğunluk değişimi olan mekanik dalgaları temsil eder. Algılanmadığı için, akustik kaviteasyon gibi doğrusal olmayan seslerin ortaya çıktığı yerlerde yüksek ses yoğunlukları mümkündür. Yüksek ses yoğunluğu nedeniyle sıvının gerilme sınırı aşılmıştır. Ses dalgasının genişleme döngüsü sırasında küçük gaz kabarcıkları oluşur ve bir veya birkaç döngüde büyür. Kritik bir boyuta ulaştığında, sıkıştırma döngüsü sırasında yoğun şekilde çökerler. Çöküş sırasında, birkaç bin Kelvin ve birkaç yüz bara varan aşırı termodinamik koşullar altında ortaya çıkan baloncuklarla enerji serbest kalır. Katı yüzeylerin yakınında kaviteasyon kabarcıkları asimetrik olarak çökerek, 500 m/s hıza ulaşan mikrojet denilen yapılara



dönüşür. Sıklık ve yoğunluğa bağlı olarak, kavitasyondan kaynaklanan farklı mekanik, termal ve radikal etkiler baskındır [41].

### 1.4.3. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler

Adsorpsiyon, adsorbant yüzeyde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermeleri ile açıklanabilir.

En çok kullanılan adsorpsiyon izotermeleri;

- Freundlich izotermi
- Langmuir izotermi
- BET (Brunauer, Emmet, Teller) izotermidir.

#### 1.4.3.1. Freundlich izotermi

1909'da Freundlich, basınçla katı bir adsorbant birim kütlesi tarafından adsorbe edilen bir miktar gazın adsorpsiyonunun izotermal varyasyonunu temsil eden ampirik bir ifade vermiştir (Denklem 1.3). Bu denklem Freundlich Adsorpsiyon İzotermi veya Freundlich Adsorpsiyon denklemi olarak bilinmektedir [42].

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (1.3)$$

Burada  $K_f$  (mg/g) Freundlich sabiti,  $n$  Freundlich katsayısıdır.  $n$  parametresi, bu doğal adsorbantların düşük enerji heterojenitesine sahip adsorbant yüzeyindeki aktif bölgeleri tarif eder. Bu değer aynı zamanda adsorpsiyon yoğunluğudur ve 1 ile 10 arasındaki değer, iyi adsorpsiyonun bir işaretidir.  $n$ , 1'den küçükse, adsorpsiyon kimyasaldır. Aksine, fiziksel olarak adlandırılabilir [12].

#### 1.4.3.2. Langmuir izotermi

1916'da Irving Langmuir, adsorpsiyonun basınçla değişimini açıklayan başka bir adsorpsiyon izotermi önermiştir. Bu teoriye dayanarak, adsorpsiyona maruz kalan yüzeyin aktif bölgelerinin sayısı ile basınç arasındaki ilişkiyi gösteren Langmuir Denklemi türetmiştir (Denklem 1.4 ve Denklem 1.5).

## Langmuir İzoterminin Varsayımları

Langmuir, teorisini aşağıdaki varsayımlarda bulunarak önermiştir.

1. Sabit yüzeyinde sabit sayıda boş veya adsorpsiyon bölgesi mevcuttur.
2. Tüm boş alanlar adsorban yüzeyinde eşit boyutta ve şekildedir.
3. Her bölge en fazla bir gaz molekülü tutabilir ve bu işlem sırasında sabit miktarda ısı enerjisi açığa çıkar.
4. Adsorbe edilmiş gaz molekülleri ve serbest gaz molekülleri arasında dinamik bir denge vardır.
5. Adsorpsiyon, tek tabakalı veya birleşik tabakalıdır.



Denklemden A (g) 'nin emilmeyen gaz molekülü olduğu yerde, B (ler) boş metal yüzeydir ve AB Adsorbe edilmiş gaz molekülüdür.

$$C_e/q_e = (1/Q_0b) + (C_e/Q_0) \quad (1.5)$$

$q_e$  (mg/g) dengede iken adsorbe edilen adsorbat miktarı,  $C_e$  (mg/L) dengesi,  $Q_0$  ve  $b$  Langmuir sabitleri, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi dengesinde adsorbat konsantrasyonu.

$R_L$  Langmuir İzoterminde önemli bir diferansiyel faktördür ve Denklem 1.6'daki gibi ifade edilir.

$$R_L = 1/(1 + bQ_0) \quad (1.6)$$

$R_L$ 'nin 1'den büyük olması arzu edilmez.  $R_L$  1'e eşitse, adsorpsiyon doğrusaldır, 0 ile 1 arasında ise, adsorpsiyon uygundur, yani adsorpsiyon dışarıdan enerji alınmadan gerçekleştirilebilir [43].

### 1.4.3.3. BET (Brunauer, Emmet, Teller) izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller aşağıdaki varsayımları yapmışlardır:

- Katının yzeyi bir tek molekler bir tabaka tarafından kaplanmadan nce bir takım coku molekler tabakalar oluşturmaktadır,
- Adsorpsiyon dengesi gercekleştiğinde tabakalardan her biri iain bir denge hali meydana gelmektedir,
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynısıdır. BET, bu varsayımlardan hareket ederek Denklem 1.7'deki bağıntıyı nermişlerdir:

$$V = V_m \frac{c.P}{(P_0 - P) \left[ 1 + \frac{(c-1).P}{P_0} \right]} \quad (1.7)$$

Bu eşitlik, BET izotermi denklemleri olarak bilinir. Bu eşitlikte V, P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara gpre hesaplanmış hacmi; P<sub>0</sub>, T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı; V<sub>m</sub>, yzeyin tek bir molekler tabaka tarafından kaplanması durumundaki adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri; c, verilen herhangi bir sıcaklıktaki sabittir [40].

## 2. BÖLÜM

### LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Uyar (2012), yapmış olduğu çalışmada, alginat ve kili birleştirerek kompozit bir adsorbent oluşturmuştur. Ardından metilen mavisi sulu çözeltisinin 0,2 ile 1,6 g/L arasında değişen konsantrasyonlarında 664 nm'de bir kalibrasyon eğrisi oluşturarak adsorpsiyon süresi, adsorplama sıcaklığı, adsorplanan madde miktarı ve metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunu ayrı ayrı incelemiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde, optimal Adsorpsiyon süresini 240 dk, sıcaklığı 40 °C, adsorplanan madde miktarını 0,8 mg/ml ve metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunda 10 mL metilen mavisi çözeltisi için 0,1 g olarak tespit etmiştir. Bu şartlarda % 95 oranında giderim verimi elde edilmiştir. Ardından, çıkan sonuçlara göre Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubunin-Radushkevich izoterm modelleri analiz edilerek her modele ait deneysel verilerin regresyon değerleri ve adsorpsiyon sabitleri çıkarılmıştır. Bu analizlere göre de en uyumlu izotermin Freundlich İzotermi olduğu belirlenmiştir [44].

Kılıç (2014), tekstil boya larını kitosan türevleri tarafından adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu incelemeyi yaparken de kompozit bileşiminde zeolit kullanmıştır. Yaptığı çalışmada sonuç olarak 10-20 µm kalınlığında kompozit filmler elde edilmiştir. Aynı işlemler karışımdaki zeolit miktarını değiştirerek ve farklı üre formaldehit oranlarıyla 75°C sıcaklıkta çapraz bağlanma yapılarak yeniden gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda kurutma yapılarak aynı kalınlıkta filmler elde edilmiştir. Uzun süreli adsorpsiyonda en iyi sonuçların pH 6 değerinde alındığı gözlemlenmiştir. 35 °C ve 50 °C sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda alınan sonuçlar, sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun azaldığını göstermektedir [45].

Doğan (2017), yaptığı çalışmada sepiyolit ve klinoptiloliti sulu çözeltiden Kongo kırmızısı ve kristal viyole adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanmıştır. İzoterm incelemelerinde adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu gözlenmiştir. Termodinamik incelemeler sonucunda ise adsorpsiyonun standart Gibbs Serbest Enerjisi, standart entalpi ve standart entropi değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar hesaplandığında elde edilen değerlerden Gibbs Serbest Enerjisi değerlerinin negatif olduğu, standart entalpi ve standart entropi değerlerinin ise pozitif olduğu belirlenmiştir [46].

Sağır (2016), yaptığı çalışmada adsorbent materyali olarak Şanlıurfa ilinin İsaören, Maşuk ve Aşık bölgelerinden temin edilen kil içerikleri yüksek topraklar kullanmıştır. Bu killere üzerinde yaptığı çalışmalarda adsorpsiyonun denge süresine 20 dakikada ulaştığı görülmüştür. Cd ağır metalini dengeye ulaşma süresinde, İsaören kili üzerinde Cd iyonlarının yaklaşık % 68,94 oranında adsorbe olduğu görülmüştür. İsaören kili için pH 9 değerinde Cd adsorpsiyonunun % 93 olduğu, Maşuk kili için pH 7 değerinde % 99,5 olduğu; Aşık kili içinse pH 9 değerinde % 99,51 olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla her üç kil üzerinde kadmiyum adsorpsiyon yüzdeleri azalmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda her üç kilin de kadmiyum gideriminde iyi adsorbent malzeme olabileceği görülmüştür [47].

Şenol (2015), endüstriyel atıksularda istenmeyen bakır (II) iyonu, nikel (II) iyonu ve AO74 boyarmaddesinin bentonit ile adsorpsiyonu, farklı sıcaklık, pH ve zaman aralıklarında incelemiştir. Adsorpsiyon deneylerine 0,5 gram adsorbent miktarı ile başlanmıştır. Yapılan deneyler sonrasında belirlenen optimum pH değerleri bakır (II) iyonu için 5,0, nikel (II) iyonu 4,0, AO74 boyar maddesi için ise 3,0 olarak belirlenmiştir. Ayrıca Şenol yaptığı izoterm çalışmalarında bakır (II) iyonu, nikel (II) iyonu ve AO74 boyarmaddesi için izoterm çizerek izoterm sabitleri hesaplamıştır ve adsorpsiyon sisteminin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğunu açıkça gözlemlemiştir. Adsorpsiyon deneylerinin ikinci aşamasında ise farklı sıcaklıklarda deneyler yapmıştır. Adsorpsiyon sistemi sıcaklığının 40 °C ye kadar artırılmasıyla bakır (II) ve nikel (II) metal iyonlarının ve AO74 boyarmaddesinin de adsorpsiyon hızlarının ve adsorpsiyon miktarlarının arttığını gözlemlemiştir [48].

Anirudhan ve Ramachandran (2015) yapmış oldukları çalışmada bentoniti katyonik bir yüzey aktif madde (hekzadesil trimetilamonyum klorür) ile Modifiye ederek verimli bir Adsorpsiyon sağlamak amacıyla ana boyar maddelerden olan metilen mavisi, kristal viyolet ve Rodamin B'nin gideriminde sistematik olarak Adsorpsiyon davranışını incelemişlerdir. Organo modifiyeli kilin, her üç boyanın uzaklaştırılmasında da daha iyi bir kapasiteye sahip olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin pH ve başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. Maksimum boya sorpsiyonu pH 9'da (metilen mavisi için % 99,99, kristal viyolet için % 95 ve Rodamin B için % 83) elde edilmiştir. 30 °C'de Adsorpsiyon kapasitesi metilen mavisi için 399,74 µmol/g, kristal viyolet için 365,11 µmol/g ve Rodamin B için ise 324,36 µmol/g olarak

bulunmuştur. 240. dakikada adsorpsiyon dengeye gelmiştir. Kinetik çalışmaların adsorbent ve adsorplanan maddenin molekülleri arasında kemisorpsiyon içeren bir yalancı ikinci dereceden kinetik modeli takip etmekte olduğu tespit edilmiştir. Freundlich izoterm modeli ile uygun alanlarda Adsorpsiyon izotermelerinin enerjik olmayan Adsorpsiyon içermekte olduğu belirlenmiştir. Kinetik ve izoterm modellerin uygunluğu HYBRID hata analiz fonksiyonu kullanılarak değerlendirilmiştir. Boyaların rekabetçi adsorpsiyonları, ikili bileşen sistemleri kullanılarak incelenmiştir [49].

Guo ve diğ. (2012) yapmış oldukları çalışmada kitosan modifiyeli bentonit (CTS-Bent), hegzadesil trimetil amonyum bromür Modifiye bentonit (CTAB) ve hem kitosan hem hegzadesil trimetil amonyum bromür modifiyeli bentonit (CTS-CTAB-Bent) olmak üzere üç tür bentonit hazırlanmış ve FTIR ile XRD analizlerine tabi tutulmuşlardır. Farklı şartlar altında modifiye bentonitler kullanılarak sucul fazdan zayıf asidik kırmızı rengin gideriminin değerlendirilmesi için kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre zayıf asidik kırmızının adsorbe edilmesinde doğal kil düşük bir performans göstermiş (% 4,9) fakat 1CTS-Bent ve 1 CTS-10CTAB-Bent daha yüksek bir performans göstermiştir. Optimal şartla %1 kitosan, %10 CTAB'ın bulunduğu 85 °C sıcaklık ve 2,5 saatlik reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. En iyi giderim verimi yaklaşık olarak %85 ve zayıf asidik kırmızının adsorpsiyon kapasitesi, 102,0 mg/g civarında, ticari aktif karbondan (27,2 mg/g) daha fazla olarak elde edilmiştir. Sonuçlara göre zayıf asidik kırmızı rengin etkisinin sulardan uzaklaştırılması için 1 CTS-10 CTAB-Bent'in mükemmel bir adsorbent olduğu belirtilmiştir. Zayıf asidik kırmızının adsorpsiyon izotermeleri araştırılmıştır. Langmuir ve Temkin modellerinin uygun olduğu bulunmuştur ( $R^2 > 0,99$ ) [50].

Bentahar ve diğ. (2017) yapmış oldukları çalışmada Fas'ın Agadir Bölgesi'nden aldıkları doğal kil ile metilen mavisi (MB), kristal viyolet (CV) ve Kongo Kırmızısı (CR)'nin adsorpsiyonunu ikili ve üçlü bileşen sistemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Her üç boya için de yüzdesel etki, temas süresi (20-120 dk.), başlangıçtaki boya konsantrasyonu (100-600 mg/L), sıcaklık (22-50 °C) ve boya çözeltisinin pH'ının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, MB, CV ve CR'nin adsorbe edilmesine en fazla etki eden faktörün başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve boya çözeltisinin pH'ı olduğunu tespit etmişlerdir. Kinetik çalışmada yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden olmak üzere iki kinetik model uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre

yalancı ikinci dereceden modelin doğal kilin boyalar üzerindeki adsorpsiyonuna uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir, Freudlich gibi Adsorpsiyon izotermi çalışılmış kapalı korelasyon katsayıları vasıtasıyla Langmuir Modeli'nin daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Üç boyarmadde için maksimum Adsorpsiyon kapasitesi MB için 202,13 mg/g (MB+CV), MB için 289,59 mg/g (MB+CR), MB için 281,31 mg/g (MB+CV+CR), CV için 179,28 mg/g (CV+MB), CV için 289 mg/g (CV+CR), CV için 280,61 mg/g (CV+MB+CR), CR için 253,53 mg/g (CR+MB), CR için 240,06 mg/g (CR+CV) ve CR için 264,54 mg/g (CR+MB+CV) olarak ölçülmüştür. İkili ve üçlü bileşen sistemlerinde termodinamik çalışma boyarmaddelerin adsorpsiyonunun spontan, fiziksel ve endotermik olduğunu göstermiştir [51].

Makhoukhi ve diğ. (2014) yapmış oldukları çalışmada boyarmaddelerin kirletici etkilerini azaltmak amacıyla bis-imidazolyum tuzları (MBIM) kullanarak kil iyon değişimi yapmış ve organofilik kil materyali elde etmiştir. Yapılan araştırmada orto, meta, para bis-imidazolyum katyonları ile modifiye edilen bentonitin (Bt) sulu çözeltilerden Telon-turuncu, Telon-kırmızı ve Telon-mavi gibi sentetik tekstil boyalarını adsorpsiyonla giderdiği tespit edilmiştir. MBIM'in yüzey modifikasyonu FTIR, XRD ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Telon boyarmaddelerin Adsorpsiyon testlerine göre modifikasyondan sonra adsorpsiyonda belirgin bir artış ortaya çıkmıştır. En yüksek adsorpsiyon seviyesi p-MBIM-Bt'de Telon-turuncu için oluşmuştur ve sebebinin büyük ihtimalle boşluklar arası tabaka ile daha iyi bir difüzyon olduğu öne sürülmüştür. Yalancı birinci dereceden oran eşitliği her üç boyarmadde için de Adsorpsiyon kinetiklerinin en iyi tanımını yapmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denge izotermelerinin tanımlanması için uygulanmış ve izoterm sabitleri de belirlenmiştir. Sonuçlara göre MBIM-Bt Modifiye kilinin atıksulardan Telon boyalarının giderimini sağlamak için düşük maliyetli bir materyal olarak kullanımı mümkündür [52].

Ekmoubarki ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada, ucuz ve kolay elde edilebilir olan Moroccan doğal kili, sulu çözeltilerden tekstil boyalarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Bu amaçla referans bir molekül olarak metilen mavisi, bir katyonik boya temsilcisi olarak malaşit yeşili ve bir aniyonik boya temsilcisi olarak metil oranj kesikli modda ve değişik parametreler altında kullanılmıştır. Kil, XRD, katyonik değişim kapasitesi ve BET yüzey alanı analizi ile karakterize edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre pH açısından temel aralıkta MB ve MG'nin yüksek adsorpsiyonla giderildiğini ve

MO'nun ise asidik aralıkta en yüksek oranda giderildiği tespit edilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model kil tarafından MB ve MG'nin adsorpsiyonu için en iyi deneysel bilgileri sağlamıştır. Bununla birlikte MO'nun ara partikül difüzyon mekanizması bakımından daha uygun olduğu belirlenmiştir. Denge adsorpsiyon verisi Langmuir, Freudlich ve Dubunin-Radushkevich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon prosesleri doğada MB ve MO olması durumunda ekzotermik, MG olması durumunda ise endotermik olarak bulunmuştur [53].

Ngulbe ve diğ. (2017) yapmış oldukları araştırma çalışmasında, arıtım metotlarının etkili ve ucuz olması gerektiğine, kullanılacak adsorbentlerin ucuz ve doğada kendiliğinden bulunması gerektiğine değinmiştir. Çalışmada, killerin Adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon karakteristikleri incelenmiştir. Adsorpsiyona temas süresi, dozaj, konsantrasyon, sıcaklık ve pH gibi birçok faktörün etki ettiğini belirtmişlerdir. Ayrıca suların renksizleştirilmesinde kil minerallerinin uygulanmasının ekonomik olarak uygulanabilir olmasının ve kirlilik kontrolü ile yönetim için bölgesel olarak ulaşılabilir kil materyallerinin kullanılması gerektiğini ifade etmişlerdir [54].

Huang ve diğ. (2017) yapmış oldukları çalışmada organik olarak modifiye edilmiş olan bentoniti kullanarak Rodamin B RhB ve asit kırmızısı 1'in sulu ortamdan uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Orgonobentonit, nanobentonitteki değiştirilebilir Na<sup>+</sup> iyonlarının setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile yer değiştirmesiyle oluşturulmuş ve boyaların uzaklaştırılması için adsorbent verimliliği gibi bir adsorpsiyon davranışı için sistematik bir şekilde araştırma yapılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu 300 mg/L, sıcaklık 30 °C ve pH 9 ve 8 olduğunda RhB ve asit kırmızısı 1 için maksimum Adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 173,5 mg/g ve 157,4 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi ve kinetik modellerin araştırılması yalancı ikinci dereceden kinetik modelin daha iyi olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca Adsorpsiyon prosesindeki termodinamik parametreler spontan ve endotermik olarak tespit edilmiştir. Elde edilen numunelerin karakterizasyonları X-ray difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Brunauer-Emmet-Teller (BET), Fourier Transform Infrared Spektrometri (FTIR) ve zeta potansiyeli ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, adsorpsiyon sonuçlarını destekler nitelikte tespit edilmiştir [55].



### 3. BÖLÜM

#### MALZEME VE YÖNTEM

Yapılan bu tez çalışmasında; tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan Maxilon Golden Yellow boyasının sulu çözeltiden Nevşehir yöresine ait ham kil ve ultrases ile modifiye edilmiş kil ile giderimi araştırılmıştır. Bu kapsamda arıtım yöntemi olarak hem ekonomik hem de uygulanabilirlik açısından pratik olan ve tehlikeli yan ürün açığa çıkarmayan adsorpsiyon metodu seçilmiştir.

#### 3.1. Malzeme

Tez çalışmasında, adsorplayıcı madde olarak Nevşehir'in Avanos İlçesi'nden elde edilen kil kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Ham kil (K<sub>0</sub>) ve Modifiye kil (K<sub>1</sub>)

Kil, 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkanmış, ardından nötral pH'a getirilene kadar distile su (Minipure, Destup) (Şekil 3.2) ile yıkanmıştır. pH nötr hale geldikten sonra kil tüplere alınarak NÜFE, NF 200 cihazında (Şekil 3.3) 5000 rpm hız ve 10 dakika boyunca santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Ardından 48 saat boyunca, 105 °C sıcaklıktaki etüvde (JSR, JSOF-100) (Şekil 3.4) bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan killer, 150-200 µm'lik eleklerden geçirilmiştir. Ham kilin (K<sub>0</sub>) yarısı kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edilmiştir. Diğer yarısı ise 500 mL saf su içeren beherlere 50 g kadar kil ilave edilmek üzere ultrases cihazında (Bandelin, HD 2200) (Şekil 3.5) % 100 güç seviyesinde (200Watt) ve yarım saat süresince modifikasyona tabi tutulmak üzere kullanılmıştır [56–58]. Modifikasyon işleminden sonra aynı şartlarda

tekrar kurutulan K<sub>1</sub> kili de kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılına kadar desikatörde muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2. Minipure, Destup



Şekil 3.3. NÜFE, NF 200

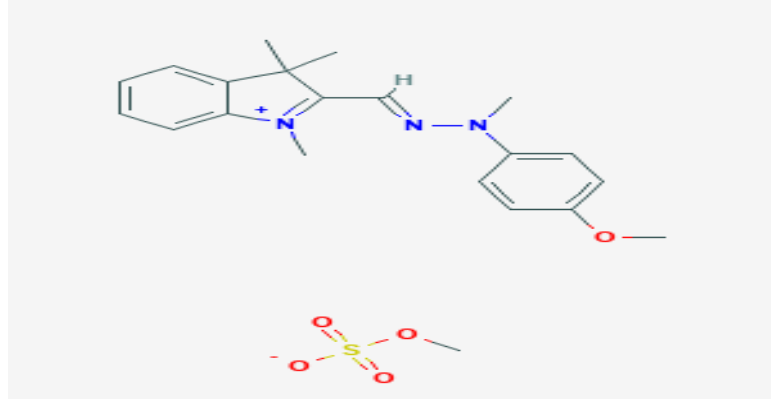


Şekil 3.4. JSR, JSOF-100

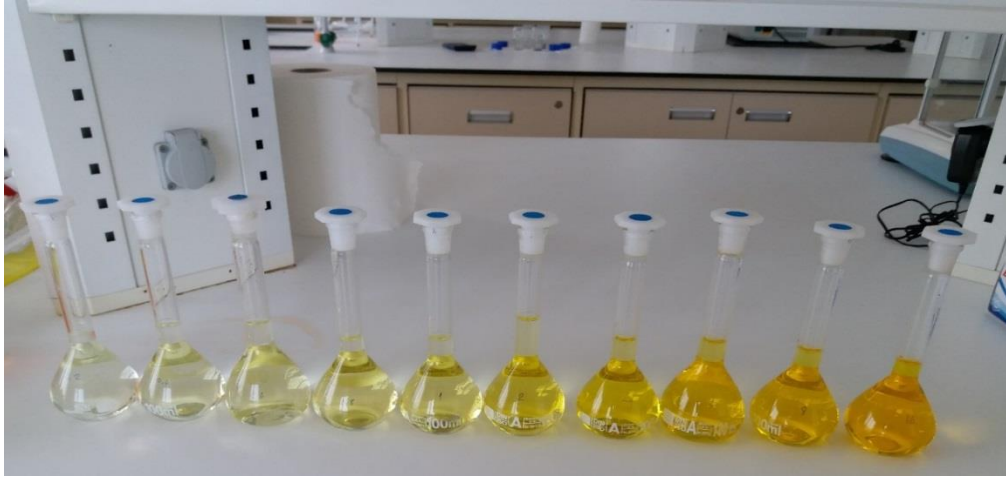


Şekil 3.5. Bandelin, HD 2200

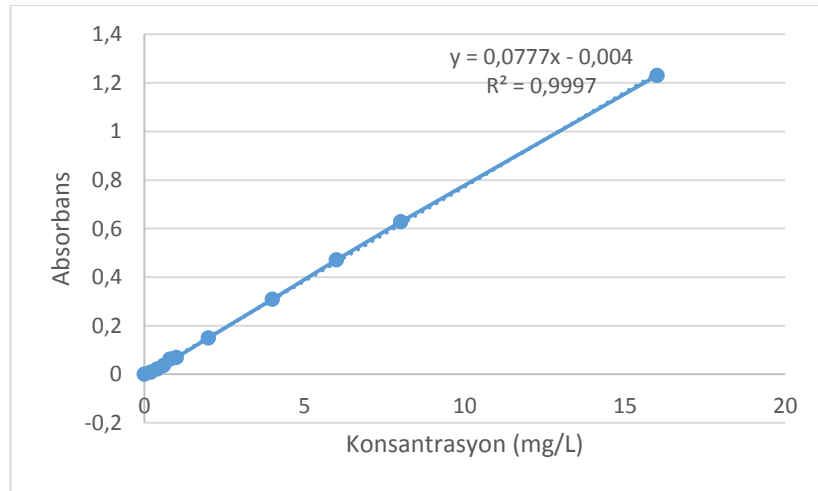
Çalışmada boyarmadde olarak Maxilon Golden Yellow GL EC 400% (MGY 400) kullanılarak 100 mg/L olacak şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. MGY 400'ün kimyasal yapısı Şekil 3.6' da verilmiştir. Ardından deneyler için kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 3.7 ve Şekil 3.8). MGY 400'ün seçilmesinin sebebi, literatürde fazla çalışılmamış olması ve tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılmasıdır.



Şekil 3.6. MGY 400'ün kimyasal yapısı



Şekil 3.7. MGY 400 için kalibrasyon eğrisi belirleme çalışması



Şekil 3.8. MGY 400 için hazırlanan kalibrasyon eğrisi

### 3.2. Yöntem

Çalışmada killer, Avanos kili ( $K_0$ ) ve modifiye Avanos kili ( $K_1$ ) olmak üzere iki kısımda incelenmiştir. Killer, analizler için uygun hale getirildikten sonra en uygun adsorplama koşullarını tespit etmek amacıyla farklı miktarlarda tartılarak (0,5 g, 1,0 g, 1,5 g, 2,0 g ve 2,5 g) 100 mg/L'lik hazırlanan 100 mL boyarmadde çözeltisine eklenmiştir. Ardından 300 rpm hızında, 25 °C sıcaklıkta ve 4 saat boyunca mekanik çalkalayıcıda adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Adsorpsiyondan sonra adsorbe edilen boyarmadde miktarını belirleyebilmek amacıyla çözeltiler 2400 rpm hız ve 5 dakika boyunca NÜFE, NF 200 cihazında santrifüj edilerek katı maddeler çöktürülmüş, 438 nm dalga boyunda [59,60], Thermo, UV-VIS Spektrofotometrede (Şekil 3.9) ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 9. Thermo, UV-VIS Spektrofotometre

Analiz için kullanılması gereken optimum miktarlar belirlenirken Cansız [61]'ın çalışmasının kesikli reaktör bölümü esas alınarak aynı konudaki farklı çalışmalar incelenmiştir [62,63]. Elde edilen sonuçlara göre ham kil ( $K_0$ ) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sağlayan kil miktarı 2 g olarak belirlenmiştir. Ses dalgası ile modifiye edilen kilin ( $K_1$ ) adsorpsiyon kapasitesi ise ham kilin adsorpsiyon kapasitesinden dört kat fazla olduğundan dolayı analizde kullanılan  $K_1$  kil miktarı, ham kile oranla dört kat azaltılarak 0,5 g olarak alınmıştır. Yapılan farklı çalışmalarda da ultrases ile modifiye edilen adsorbentlerin aynı miktardaki modifikasyonsuz adsorbente göre daha fazla miktarda adsorpsiyon sağladığı görülmüştür [9,57, 64–71,72,73].

En verimli renk giderimini gerçekleştiren kil miktarları kullanılarak MGY 400'ün sulu çözeltiden giderimini sağlamak amacıyla farklı pH (2, 4, 6, 8, 10 ve 12), farklı temas süreleri (5 dk, 60 dk, 120 dk, 240 dk ve 300 dk) ve farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 60 °C) adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

### **3.3. Adsorpsiyon Analizlerine Etki Eden Faktörler**

#### **3.3.1. pH'in etkisi**

Renk giderimindeki pH'ın etkisini araştırabilmek için başlangıçtaki boyarmadde çözeltisi ile kil karışımlarının pH'ları 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri kullanılarak ve Hach Lange, HD30d multi parametre ölçer cihazı kullanılarak 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 olmak üzere oda sıcaklığında ayarlanmıştır.

#### **3.3.2. Adsorpsiyon sıcaklığının etkisi**

Farklı pH'larda hazırlanan çözeltiler, 300 rpm karıştırma hızı ile 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 60 °C sıcaklıklarda çalkalayıcıda ayrı ayrı adsorpsiyona tabi tutulmuştur.

#### **3.3.3. Temas süresinin etkisi**

Adsorpsiyon deneyleri için 5 dk, 60 dk, 120 dk, 240 dk ve 300 dk olmak üzere beş farklı temas süresinin analizleri gerçekleştirilmiştir.

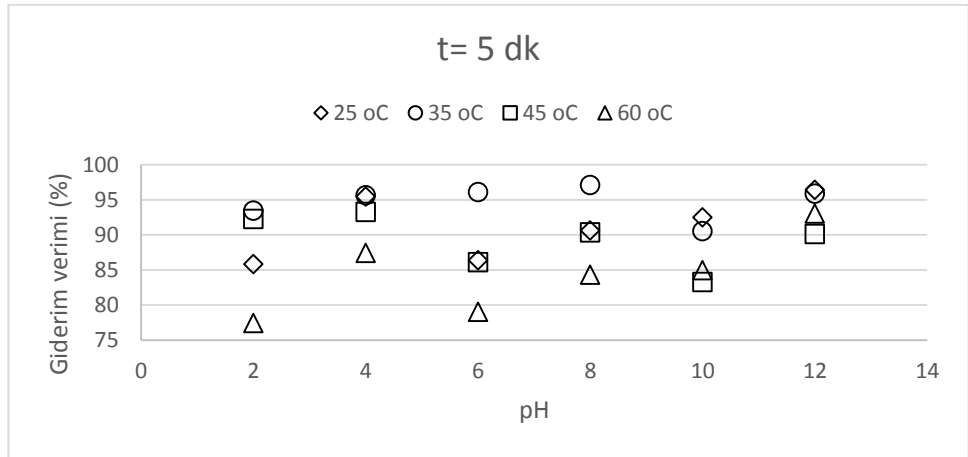
## 4. BÖLÜM

### BULGULAR

Tez çalışması için yapılan ön analiz sonuçları değerlendirildiğinde elde edilen bulgular ışığında ultrases uygulanmış adsorbentlerin ham adsorbentlere oranla daha az miktarda kullanımı ile daha fazla adsorpsiyon gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak yapılan tez çalışmasında kullanılan ham ve modifiye kil miktarı için dörtte bir oranının kullanılması uygun görülmüştür.

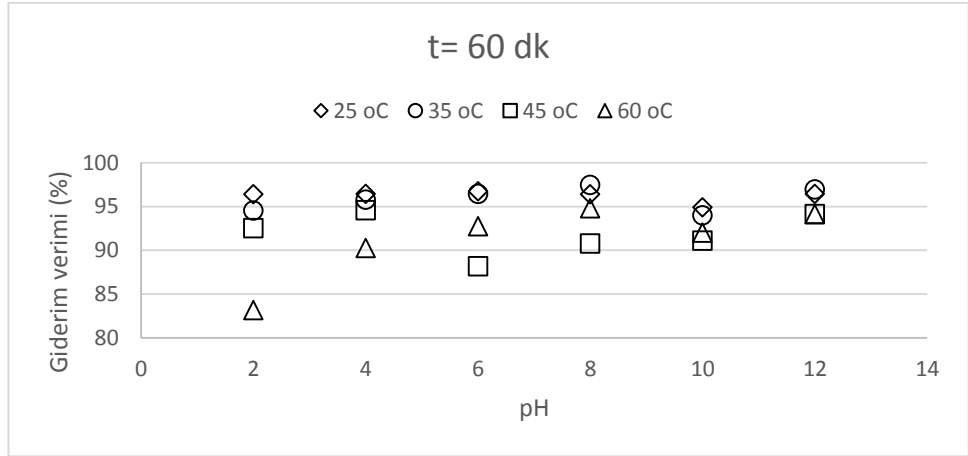
#### 4.1. pH'ın Etkisi

##### 4.1.1. K<sub>0</sub> kili ile yapılan analizlerde pH etkisi



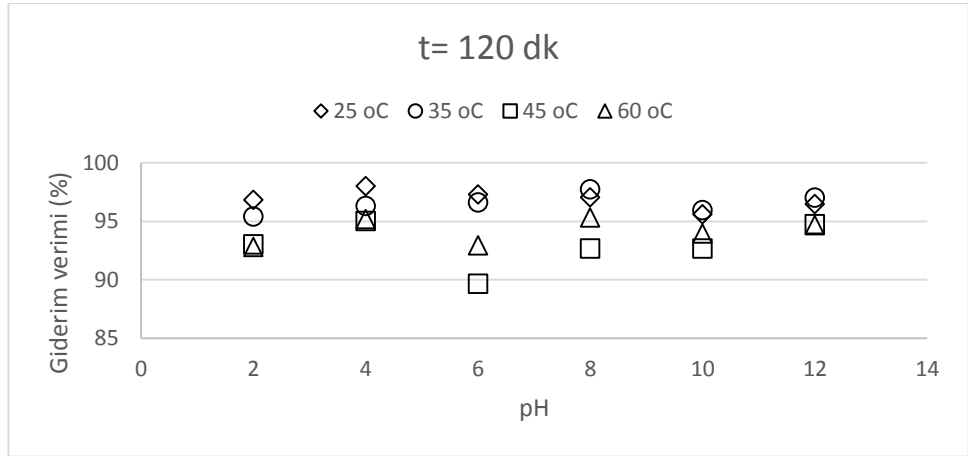
Şekil 4.1. 5 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.1'de, 5 dk adsorpsiyon süresinde pH ve giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderim verimi 25 °C için pH 12'de (%96,44), 35 °C için pH 8'de (%97,10), 45 °C için pH 4'te (%93,28) ve 60 °C için pH 12'de (%93,06) olarak tespit edilmiştir.



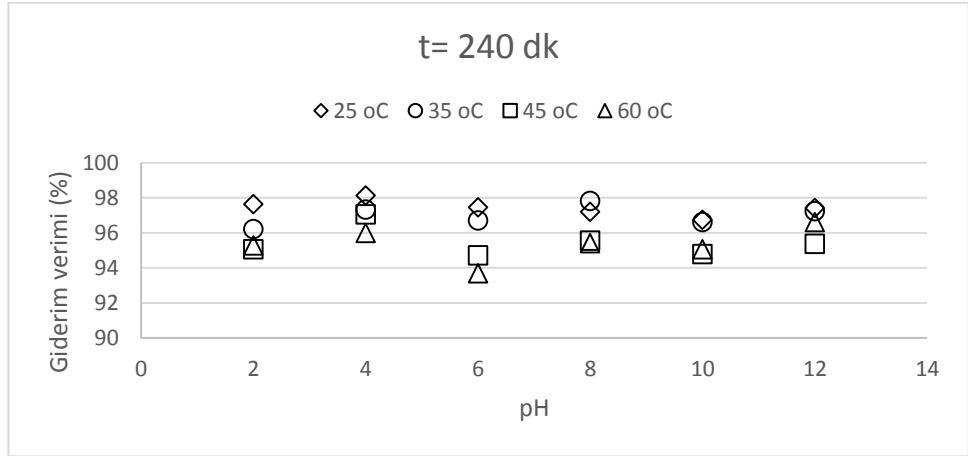
Şekil 4.2. 60 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'nın ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.2'de, 60 dk adsorpsiyon süresinde pH ve giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderim verimi 25 °C için pH 6'da (%96,75), 35 °C için pH 8'de (%97,46), 45 °C için pH 4'te (%94,57) ve 60 °C için pH 8'de (%94,79) olarak tespit edilmiştir.



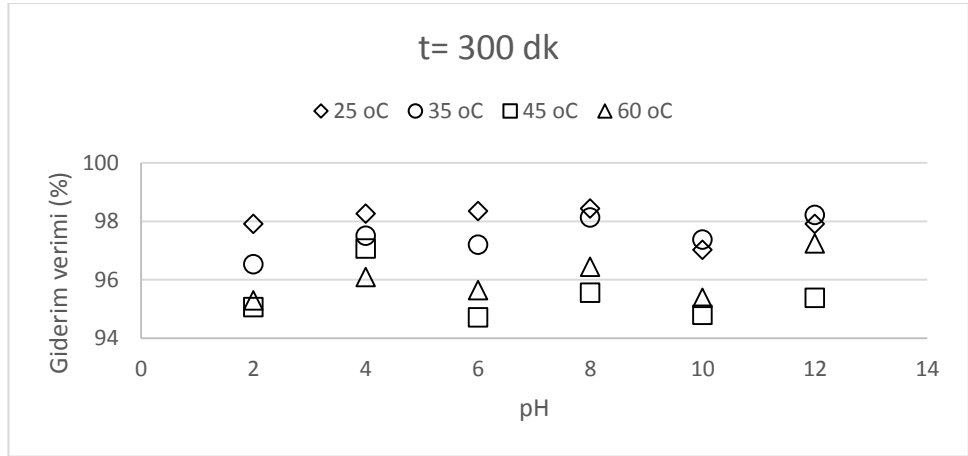
Şekil 4.3. 120 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'nın ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.3'te, 120 dk adsorpsiyon süresinde pH ve giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderim verimi 25 °C için pH 4'te (%97,99), 35 °C için pH 8'de (%97,73), 45 °C için pH 4'te (%95,01) ve 60 °C için pH 8'de (%95,33) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. 240 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'nın ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.4'te 240 dk adsorpsiyon süresinde pH ve giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderim verimi 25 °C için pH 4'te (%98,13), 35 °C için pH 8'de (%97,82), 45 °C için pH 4'te (%97,06) ve 60 °C için pH 12'de (%96,61) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. 300 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'nın ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

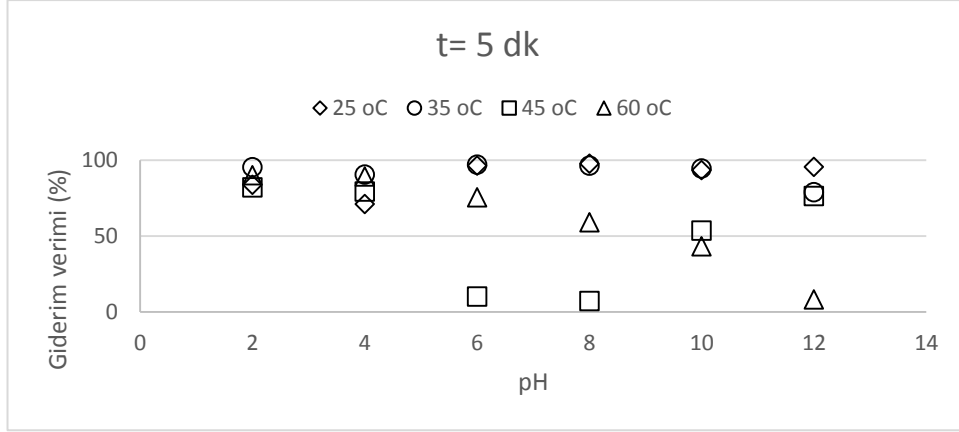
Şekil 4.5'te 300 dk adsorpsiyon süresinde pH ve giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderim verimi 25 °C için pH 8'de (%98,44), 35 °C için pH 12'de (%98,21), 45 °C için pH 4'te (%97,06) ve 60 °C için pH 12'de (%97,24) olarak tespit edilmiştir.

K<sub>0</sub> kili için tüm adsorpsiyon temas süreleri incelendiğinde en yüksek renk gideriminin 300. dakikada meydana geldiği, temas süresi arttıkça renk giderim verimliliğinin arttığı belirlenmiştir. Sıcaklık açısından inceleme yapıldığında ise Maxilon Golden Yellow GL EC 400% giderimi için K<sub>0</sub> kili kullanıldığında en uygun sıcaklıkların 25 °C ve 35 °C



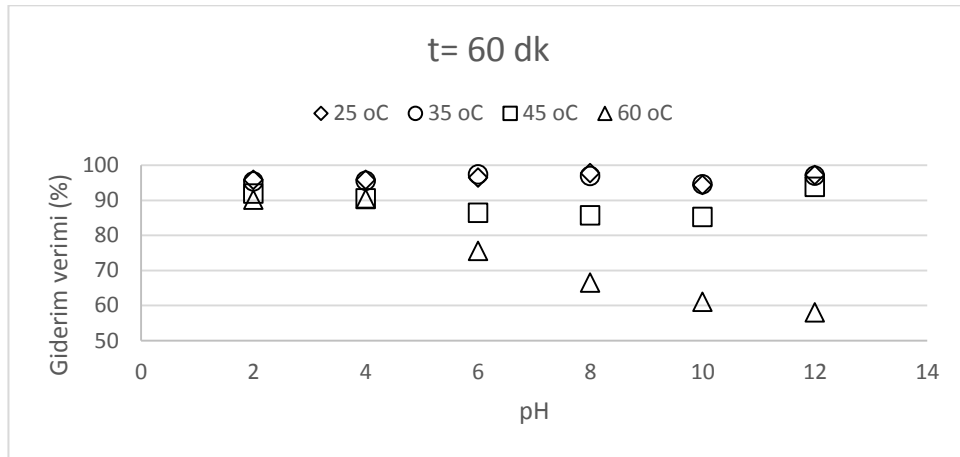
olduğu gözlenmiştir. K<sub>0</sub> kili için en yüksek renk giderim verimi ise, 25 °C sıcaklık, 300 dakika temas süresi ve pH 8 olduğunda (%98,44) elde edilmiştir.

#### 4.1.2. K<sub>1</sub> kili ile yapılan analizlerde pH etkisi



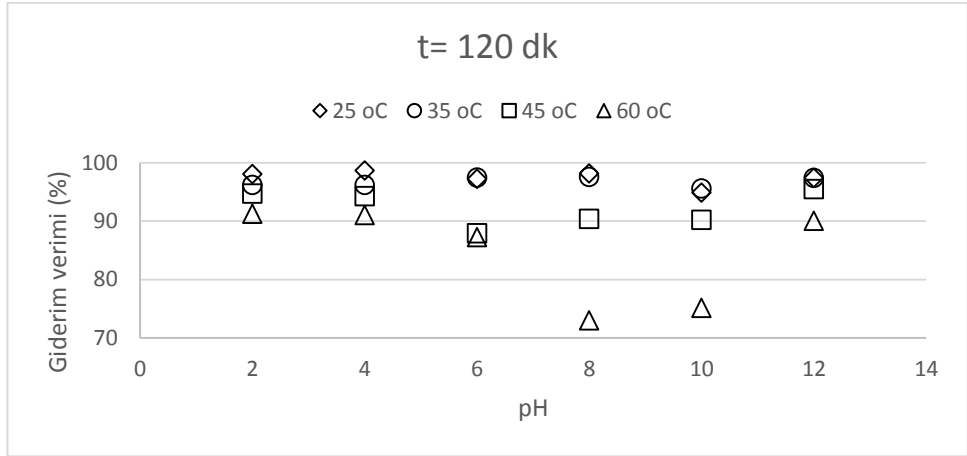
Şekil 4.6. 5 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.6'da, 5 dk adsorpsiyon süresinde pH ve giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderim verimi 25 °C için pH 8'de (%97,59), 35 °C için pH 6'da (%97,01), 45 °C için pH 2'de (%82,04) ve 60 °C için pH 2'de (%89,99) olarak tespit edilmiştir.



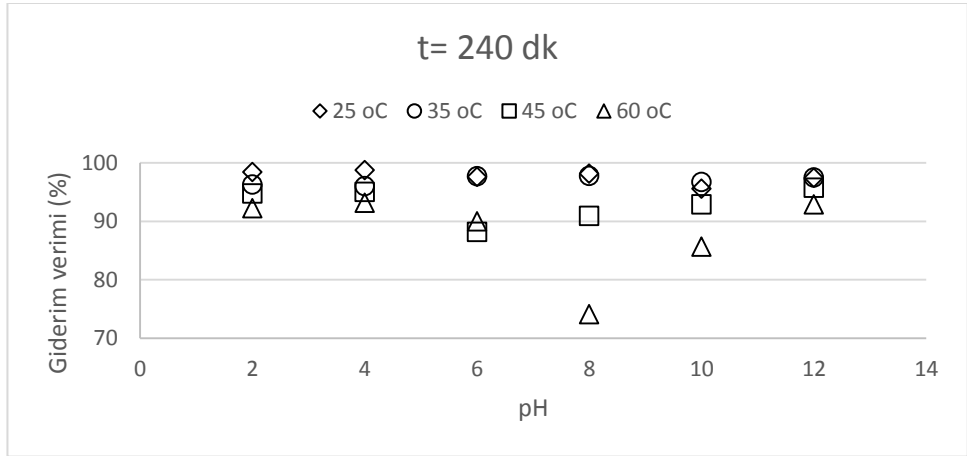
Şekil 4.7. 60 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.7'de, 60 dk adsorpsiyon süresinde pH ve giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderim verimi 25 °C için pH 8'de (%97,81), 35 °C için pH 6'da (%97,46), 45 °C için pH 12'de (%93,90) ve 60 °C için pH 2'de (%90,44) olarak tespit edilmiştir.



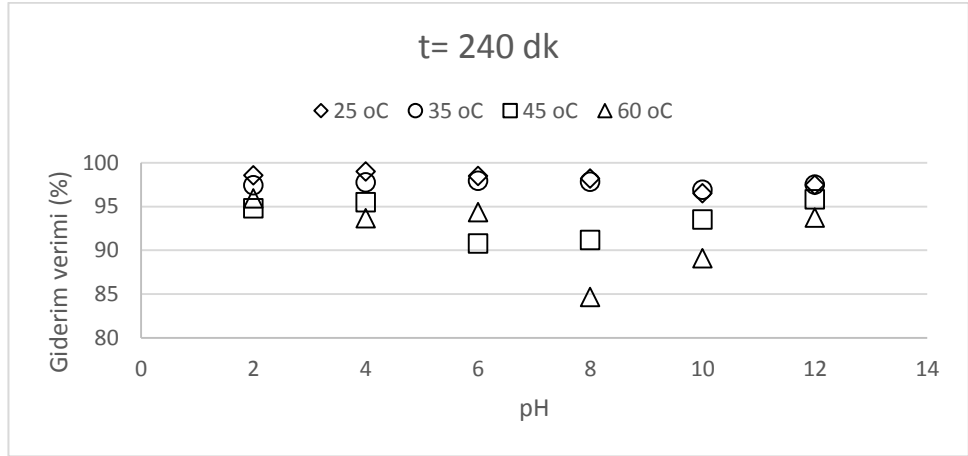
Şekil 4.8. 120 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'nın ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.8'de, 120 dk adsorpsiyon süresinde pH ve giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderim verimi 25 °C için pH 4'te (%98,66), 35 °C için pH 8'de (%97,55), 45 °C için pH 12'de (%95,50) ve 60 °C için pH 2'de (%91,28) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. 240 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'nın ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.9'da, 240 dk adsorpsiyon süresinde pH ve giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderim verimi 25 °C için pH 4'te (%98,75), 35 °C için pH 8'de (%97,77), 45 °C için pH 12'de (%95,73) ve 60 °C için pH 4'te (%93,19) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. 300 dakikalık adsorpsiyon temas süresine göre başlangıç pH'ının ve sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.10'da, 300 dk adsorpsiyon süresinde pH ve giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderim verimi 25 °C için pH 4'te (%99,01), 35 °C için pH 6'da (%97,95), 45 °C için pH 12'de (%95,81) ve 60 °C için pH 2'de (%95,95) olarak tespit edilmiştir.

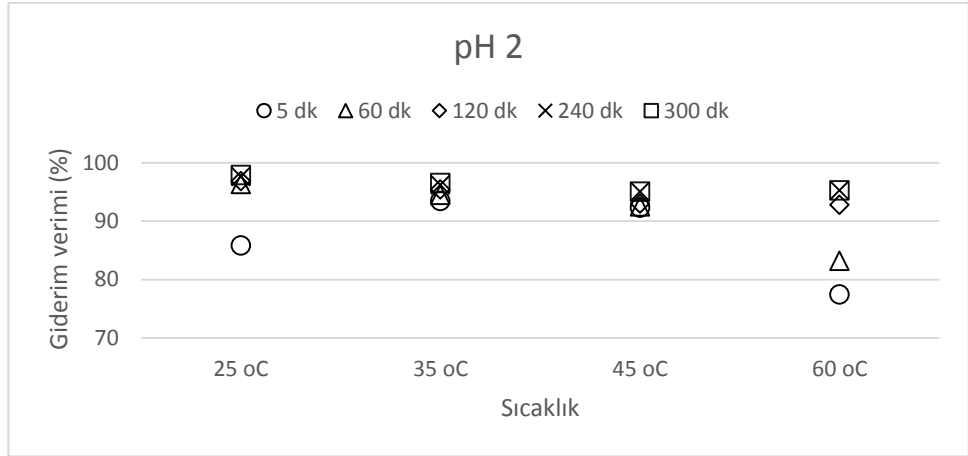
K<sub>1</sub> kili için tüm adsorpsiyon temas süreleri incelendiğinde en yüksek renk gideriminin 300. dakikada meydana geldiği (%99,01) ve genel olarak temas süresi arttıkça renk giderim veriminin arttığı belirlenmiştir. Sıcaklık açısından inceleme yapıldığında ise Maxilon Golden Yellow GL EC 400% giderimi için K<sub>1</sub> kili kullanıldığında en uygun sıcaklığın 25 °C olduğu gözlemlenmiştir. En uygun pH değerleri incelendiğinde ise en yüksek giderim verimliliği, pH 4, 6 ve 8 olduğunda sağlanmıştır.

pH, boyarmadde ile adsorbent arasındaki yüzey etkileşimi hakkında bilgi vermektedir [74]. Her iki kil türü incelendiğinde en uygun pH değerlerinin 4, 6 ve 8 çıkmasının sebebi düşük pH koşullarında H<sup>+</sup> iyonlarının yüzeysel etki alanındaki boşlukları kaplaması ve MGY 400'ün yakalanma kapasitesini engellemesi olarak açıklanabilir [75]. Yani analizde kullanılan killer, başlangıç çözeltisi nötr durumda olduğunda daha fazla renk giderimini sağlamaktadır.

## 4.2. Adsorpsiyon sıcaklığının etkisi

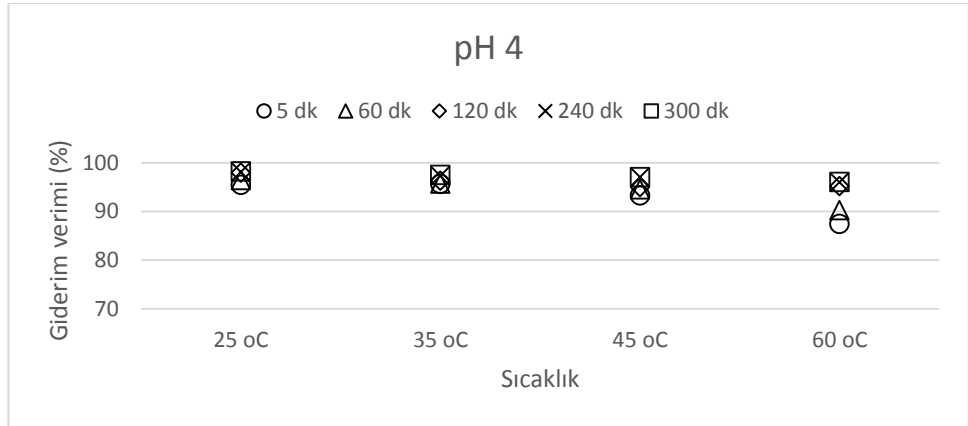
### 4.2.1. K<sub>0</sub> kili ile yapılan analizlerde adsorpsiyon sıcaklığının etkisi

Şekil 4.11 – Şekil 4.16 aralığında K<sub>0</sub> kili için farklı pH'larda sıcaklığın renk giderimine etkisi gösterilmektedir.



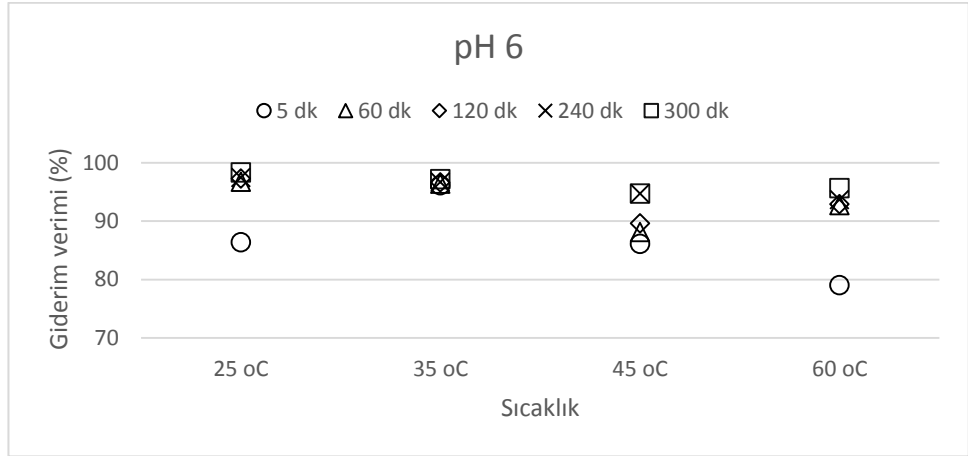
Şekil 4.11. pH 2 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.11 incelendiğinde başlangıç pH'ı 2 olduğunda K<sub>0</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 25 °C (%97,90) olarak tespit edilmiştir. 60 °C sıcaklıkta ise ilk 5 ve 60. dakikalar için en düşük renk giderimleri elde edilmiştir.



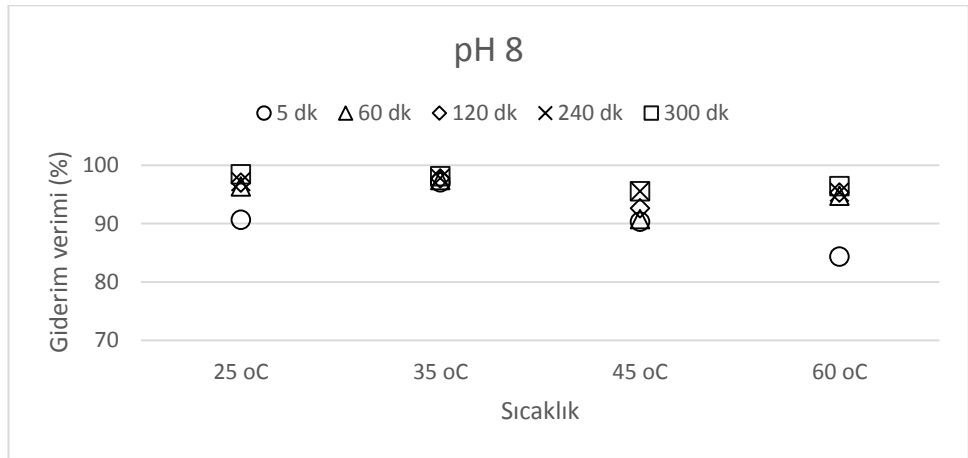
Şekil 4.12. pH 4 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.12 incelendiğinde başlangıç pH'ı 4 olduğunda K<sub>0</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 25 °C (%98,26) olarak tespit edilmiştir. 60 °C sıcaklıkta ise en düşük renk giderimleri elde edilmiştir.



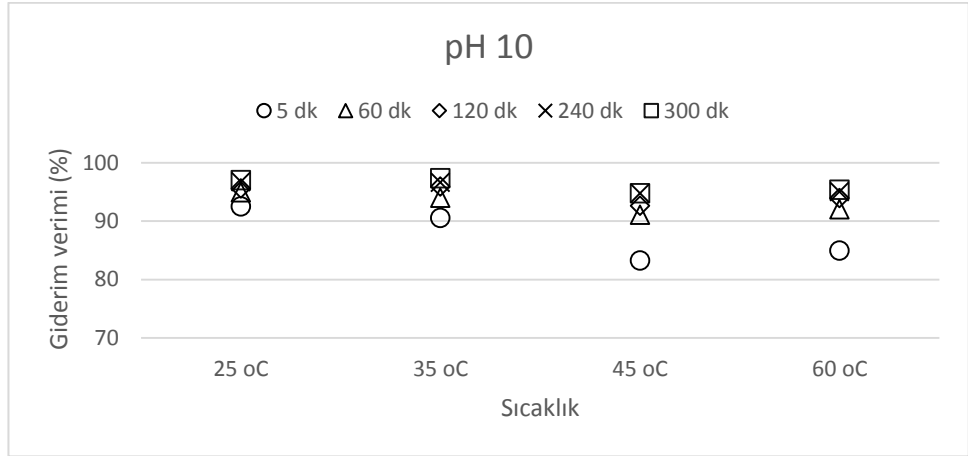
Şekil 4.13. pH 6 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.13 incelendiğinde, başlangıç pH'ı 6 olduğunda K<sub>0</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 25 °C (%98,35) olarak tespit edilmiştir. 45 °C sıcaklıkta ise genel olarak en düşük renk giderimleri elde edilmiştir.



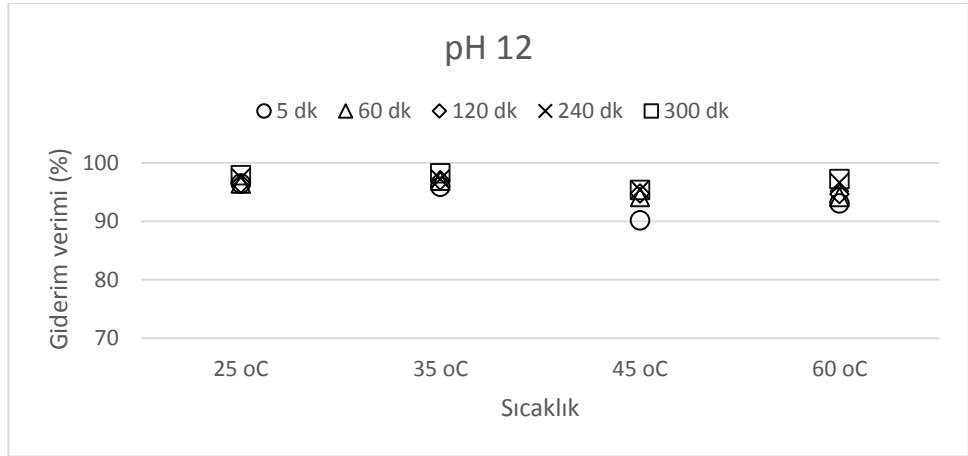
Şekil 4. 14. pH 8 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.14 incelendiğinde başlangıç pH'ı 8 olduğunda K<sub>0</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 25 °C (%98,44) olarak tespit edilmiştir. 45 °C ve 60 °C sıcaklıklarda ise en düşük renk giderimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.15. pH 10 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.15 incelendiğinde başlangıç pH'ı 10 olduğunda K<sub>0</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 35 °C (%97,37) olarak tespit edilmiştir. 45 °C sıcaklıkta ise en düşük renk giderimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.16. pH 12 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

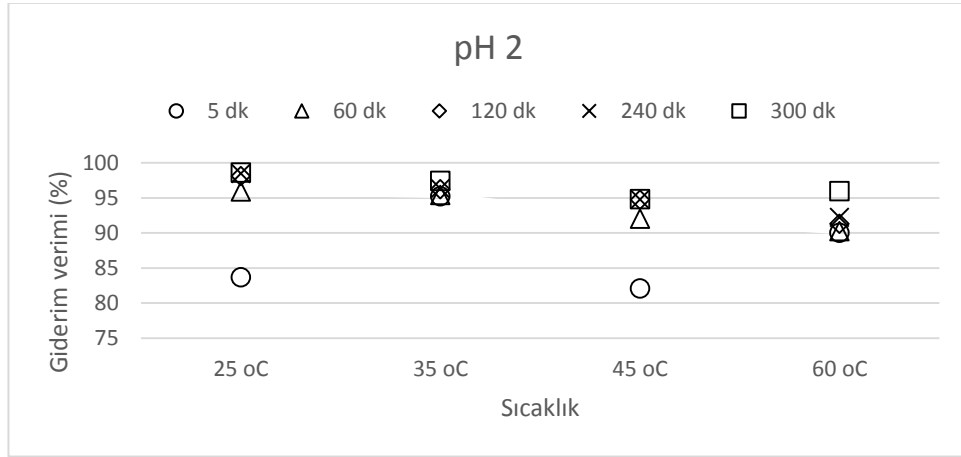
Şekil 4.16 incelendiğinde, başlangıç pH'ı 12 olduğunda K<sub>0</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 35 °C (%98,21) olarak tespit edilmiştir. 45 °C sıcaklıkta ise en düşük renk giderimleri elde edilmiştir. Sıcaklık 60 °C olduğunda ise renk gideriminde bir artış meydana gelmiştir.

Genel olarak inceleme yapıldığında ise adsorpsiyon çözeltisi pH 8 değerinde iken yani ortam bazik iken en yüksek renk giderimi 25 °C sıcaklıkta (%98,44) sağlanmıştır. Fakat

pH 10 ve 12 değerlerinde ise, en fazla renk gideriminin geręekleřtięi sıcaklık 35 °C olmuştur.

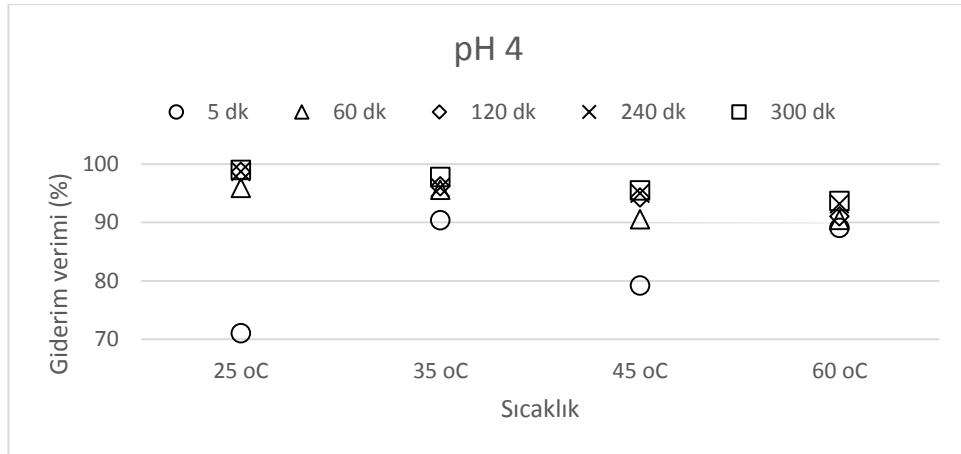
#### 4.2.2. K<sub>1</sub> kili ile yapılan analizlerde adsorpsiyon sıcaklığının etkisi

şekil 4.17 ve şekil 4.22 aralığında K<sub>1</sub> kili için sıcaklığın renk giderimine etkisi verilmektedir.



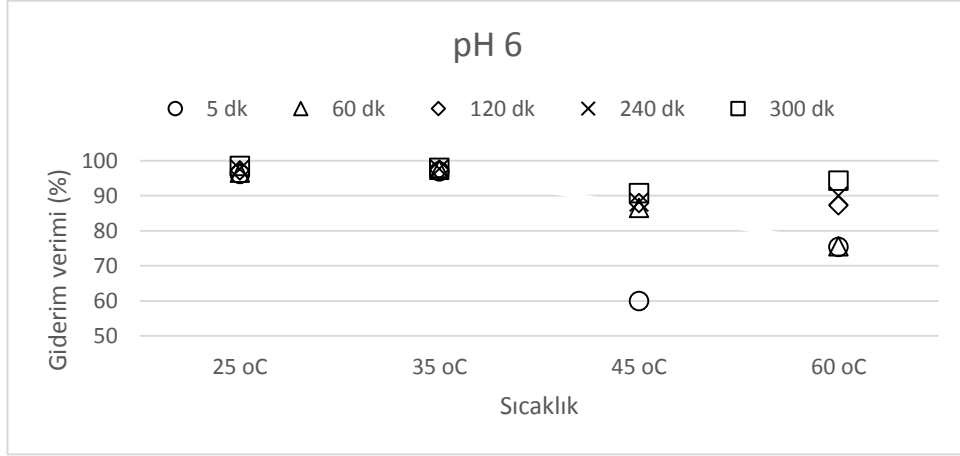
şekil 4.17. pH 2 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

şekil 4.17 incelendiğinde, başlangıç pH'ı 2 olduğunda K<sub>1</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 25 °C (%98,57) olarak tespit edilmiştir. 45 °C sıcaklıkta ise genel olarak en dūřuk renk giderimleri elde edilmiştir.



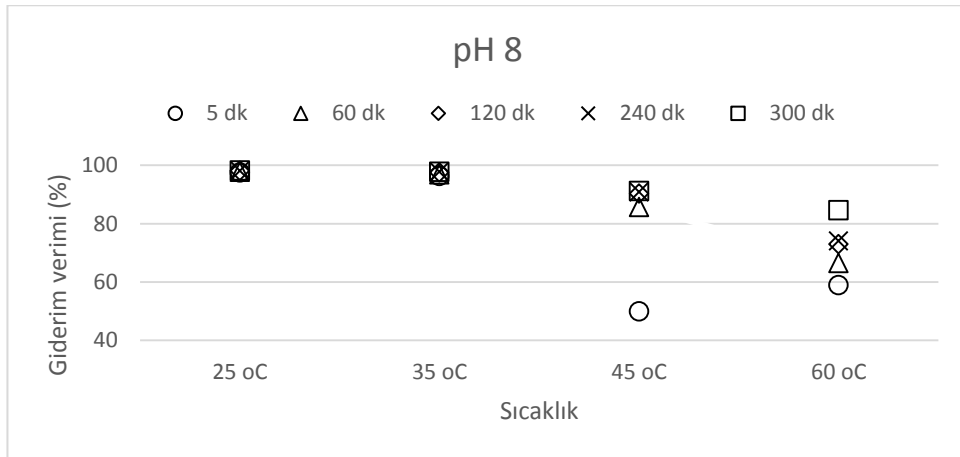
şekil 4. 18. pH 4 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.18 incelendiğinde, başlangıç pH'ı 4 olduğunda K<sub>1</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 25 °C (%99,01) olarak tespit edilmiştir. İlk 5. dk dışındaki temas süreleri için 60 °C sıcaklıkta ise en düşük renk giderimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.19. pH 6 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

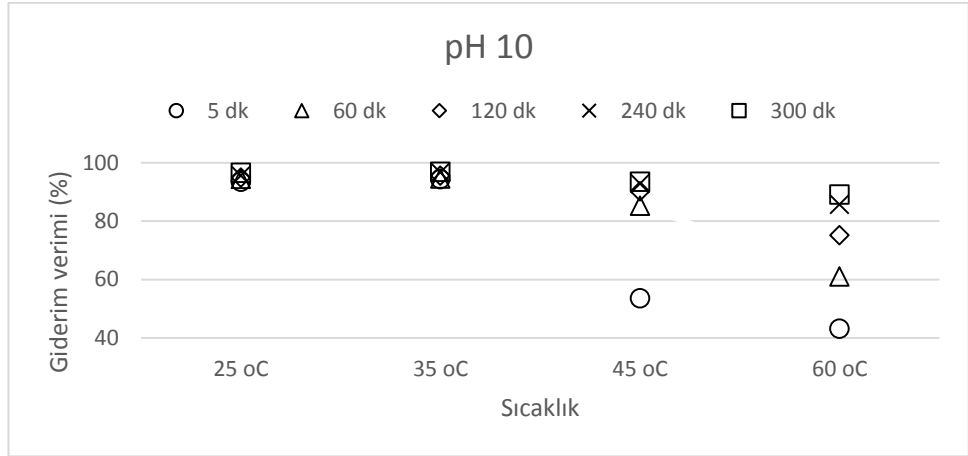
Şekil 4.19 incelendiğinde, başlangıç pH'ı 6 olduğunda K<sub>1</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 25 °C (%98,48) olarak tespit edilmiştir. 45 °C sıcaklıkta ise genel olarak en düşük renk giderimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.20. pH 8 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

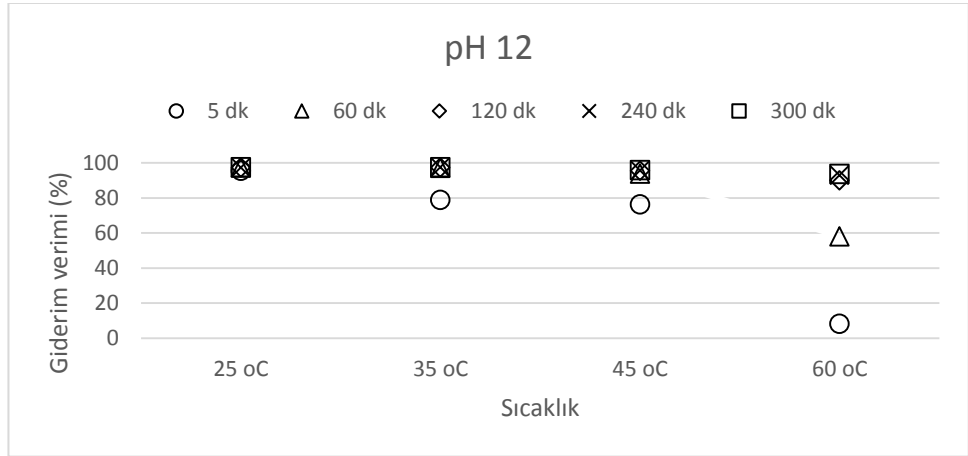
Şekil 4.20 incelendiğinde, başlangıç pH'ı 8 olduğunda K<sub>1</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 25 °C (%98,21) olarak tespit edilmiştir. İlk 5 dk'lık temas süresi dışında ise en düşük renk giderimi 60 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.





Şekil 4.21. pH 10 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.21 incelendiğinde başlangıç pH'ı 10 olduğunda K<sub>1</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 35 °C (%96,93) olarak tespit edilmiştir. 60 °C sıcaklıkta ise tüm temas süreleri için en düşük renk giderimleri elde edilmiştir.



Şekil 4. 22. pH 12 için farklı adsorpsiyon temas sürelerinde sıcaklığın renk giderim verimine etkisi

Şekil 4.22 incelendiğinde, başlangıç pH'ı 12 olduğunda K<sub>1</sub> kili için en uygun adsorpsiyon sıcaklığı 35 °C (%97,51) olarak tespit edilmiştir. 60 °C sıcaklıkta ise tüm temas süreleri için en düşük renk giderimleri elde edilmiştir.

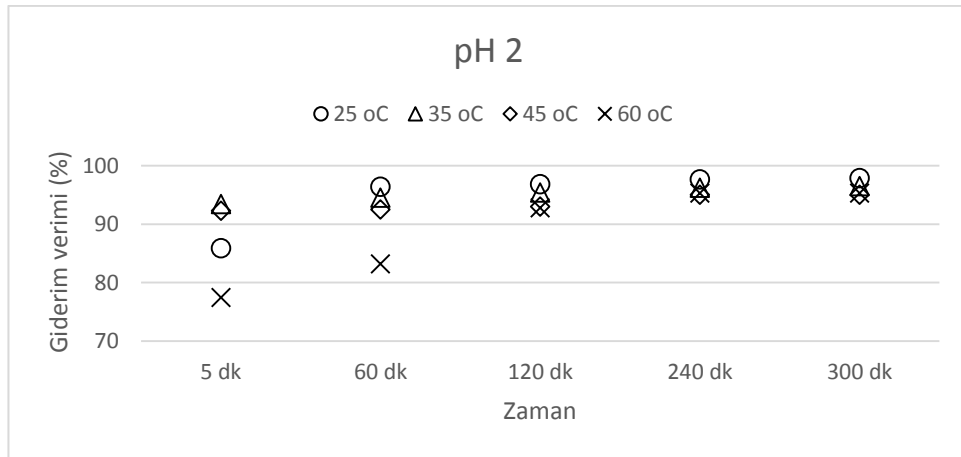
Genel olarak değerlendirme yapılacak olursa 25 °C ve 35 °C gibi doğal sıcaklıklarda renk gideriminin daha fazla sağlandığı, sıcaklık arttıkça renk gideriminin azaldığı tespit edilmiştir. Birçok çalışma da doğal sıcaklık koşullarında daha iyi bir adsorpsiyon

meydana geldiğini göstermektedir [19,76–78]. Doğal sıcaklık şartlarında adsorpsiyonun daha verimli meydana gelmesi, dışarıdan enerji alımını gerektirmeyeceğinden bir avantaj sağlamaktadır [54,79]. Ayrıca pH 8 değerine kadar en yüksek renk giderim sıcaklığı 25 °C olmasına rağmen, pH 10 ve 12 değerlerinde en uygun renk giderim sıcaklığı 35 °C olarak belirlenmiştir.

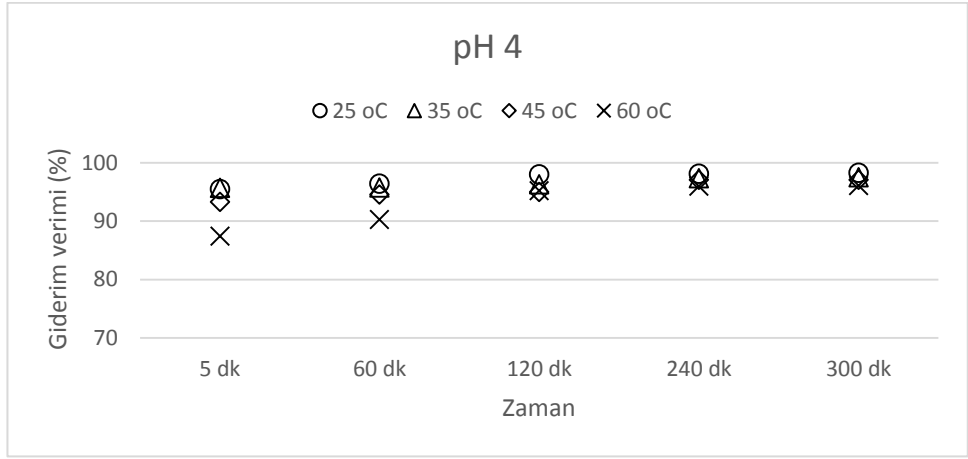
### 4.3. Adsorpsiyon temas süresinin etkisi

#### 4.3.1. K<sub>0</sub> kili ile yapılan analizlerde temas süresinin etkisi

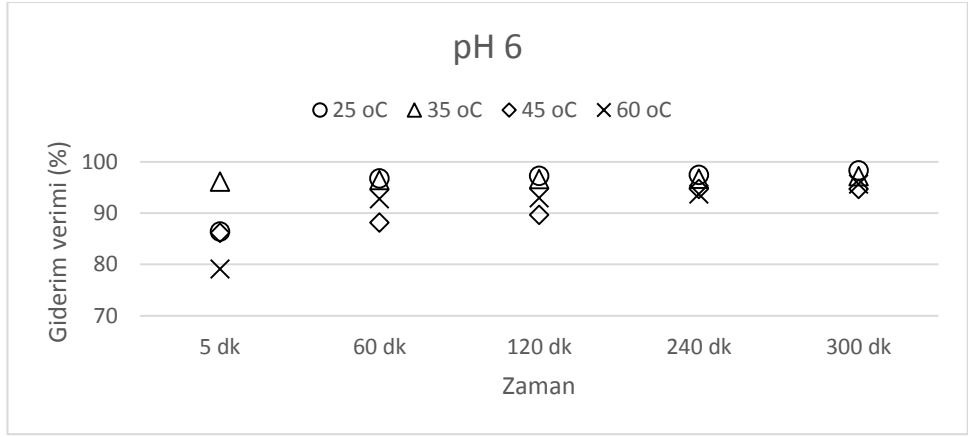
K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> kili için Şekil 4.23 – Şekil 4.34 aralığındaki tüm şekiller incelendiğinde tüm pH koşullarında ve tüm sıcaklıklar için temas süresi arttıkça renk giderim veriminin arttığı hatta bazı koşullarda doğrusal olarak da artış gösterdiği gözlenmiştir. En yüksek renk giderimi 300. dakikada meydana gelmiştir.



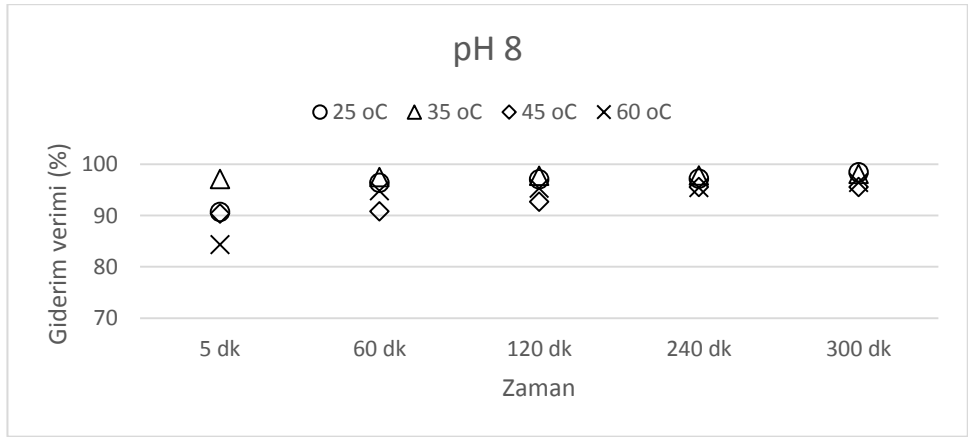
Şekil 4.23. K<sub>0</sub> kili için başlangıçtaki pH 2 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi



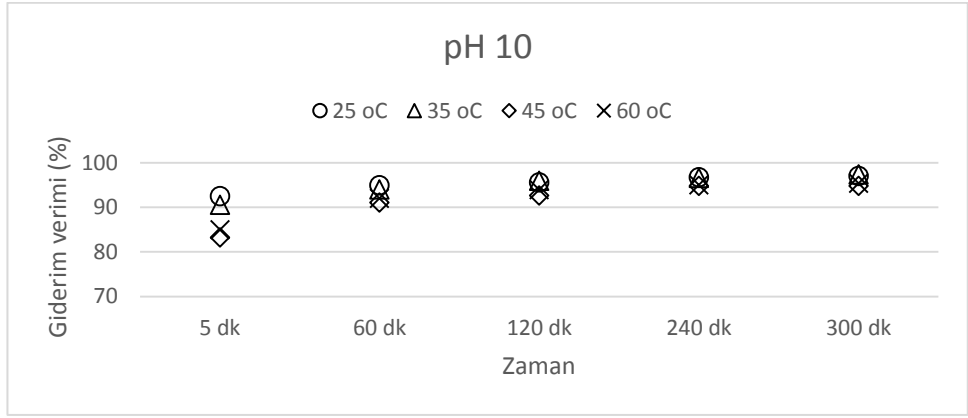
Şekil 4.24.  $K_0$  kili için başlangıçtaki pH 4 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi



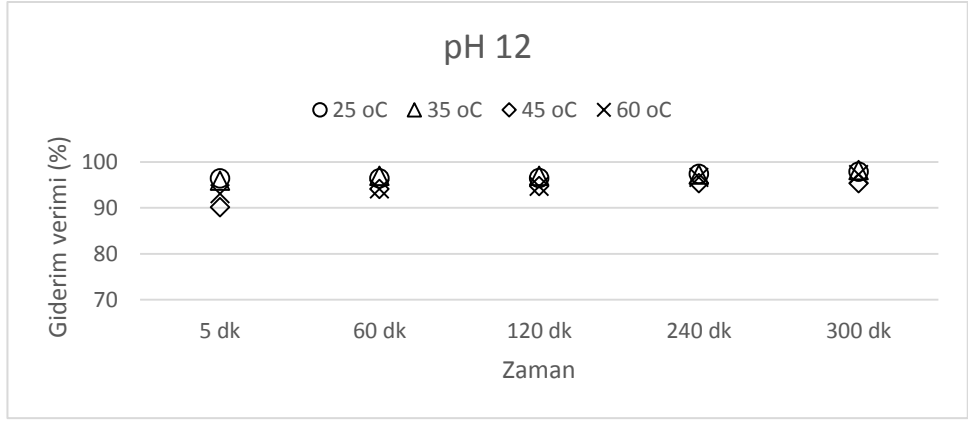
Şekil 4.25.  $K_0$  kili için başlangıçtaki pH 6 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi



Şekil 4. 26.  $K_0$  kili için başlangıçtaki pH 8 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi

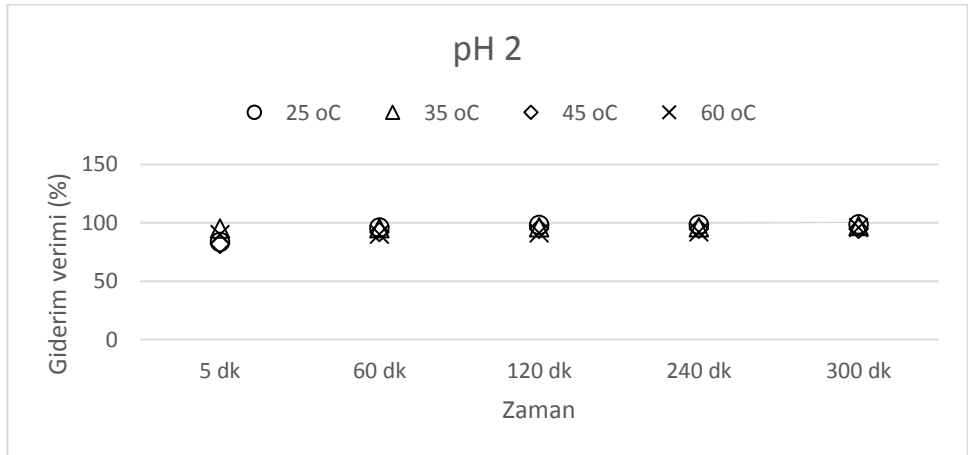


Şekil 4.27. K<sub>0</sub> kili için başlangıçtaki pH 10 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi

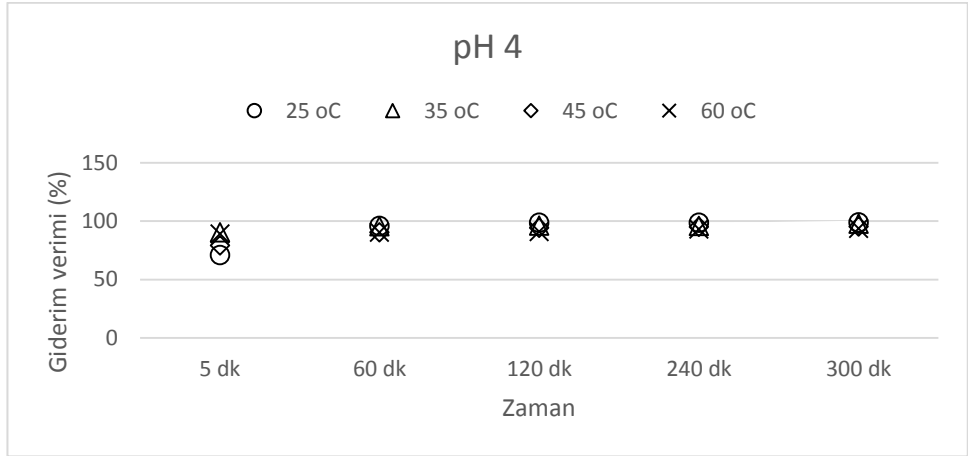


Şekil 4.28. K<sub>0</sub> kili için başlangıçtaki pH 12 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi

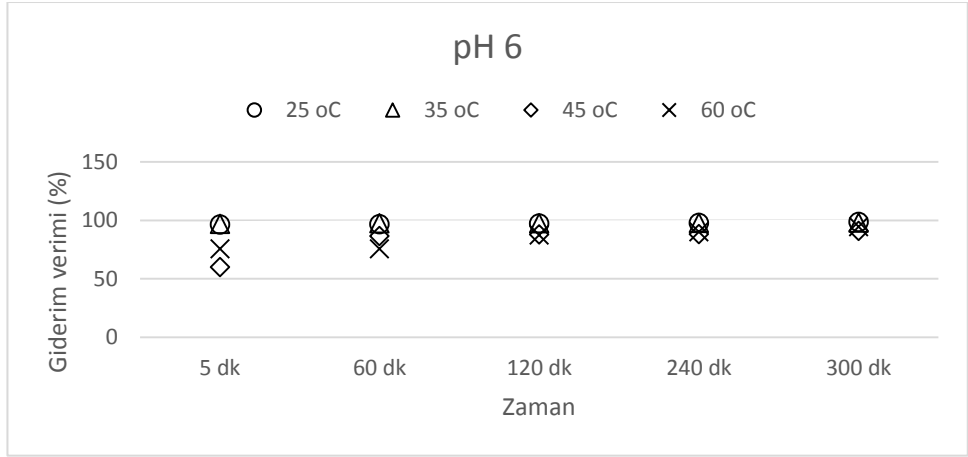
#### 4.3.2. K<sub>1</sub> kili ile yapılan analizlerde temas süresinin etkisi



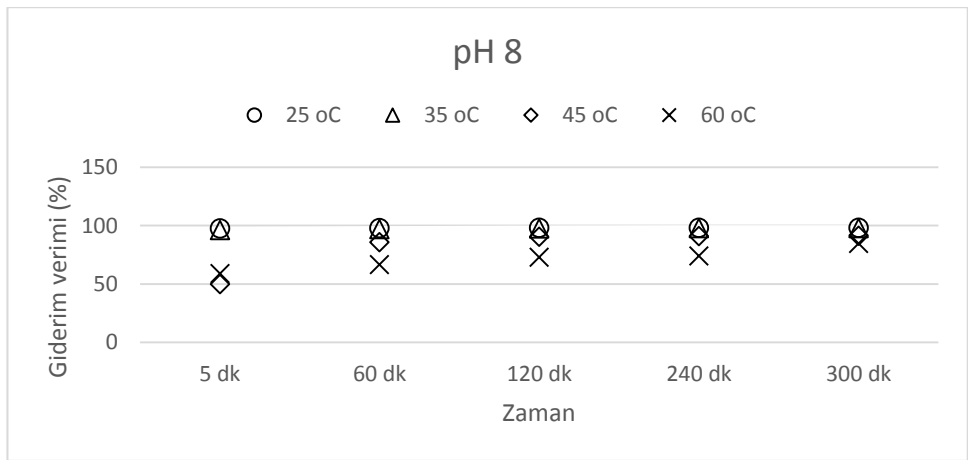
Şekil 4.29. K<sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 2 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi



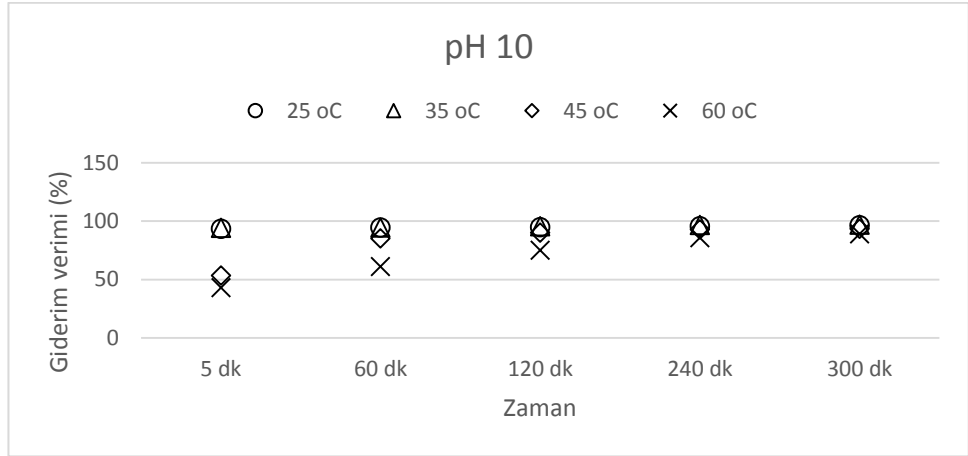
Şekil 4.30. K<sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 4 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi



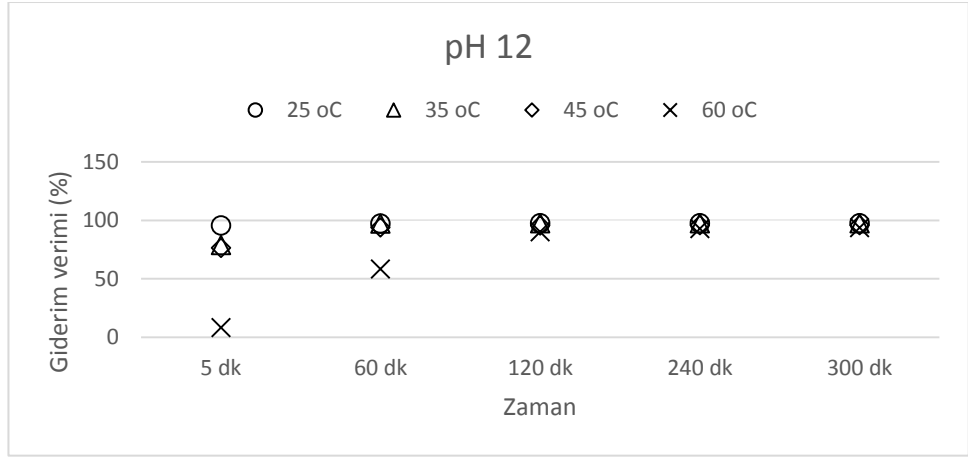
Şekil 4.31. K<sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 6 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi



Şekil 4.32. K<sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 8 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi



Şekil 4.33. K<sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 10 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi

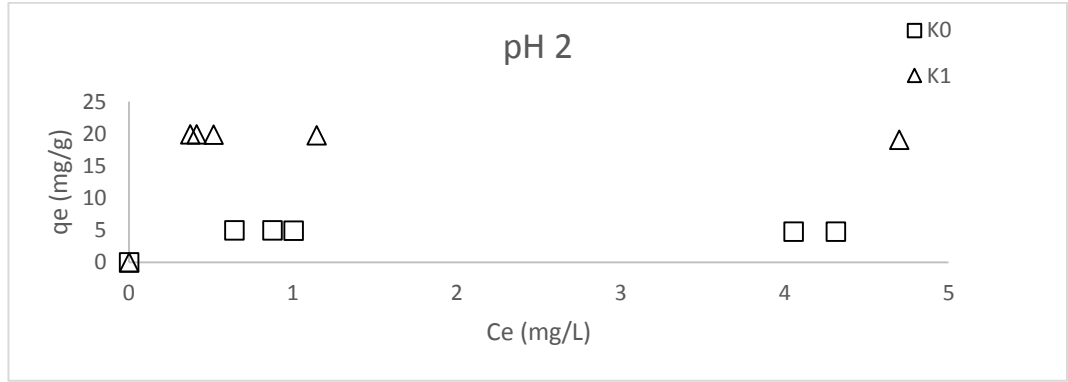


Şekil 4.34. K<sub>1</sub> kili için başlangıçtaki pH 12 olduğunda farklı sıcaklıklardaki temas sürelerinin giderim verimine etkisi

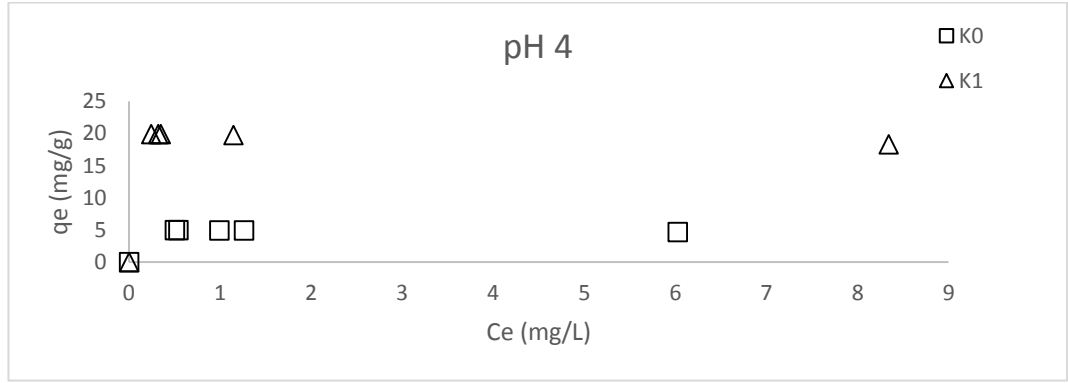
#### 4.4. Adsorpsiyon izotermeleri

##### 4.4.1. 25 °C sıcaklık için adsorpsiyon izotermeleri

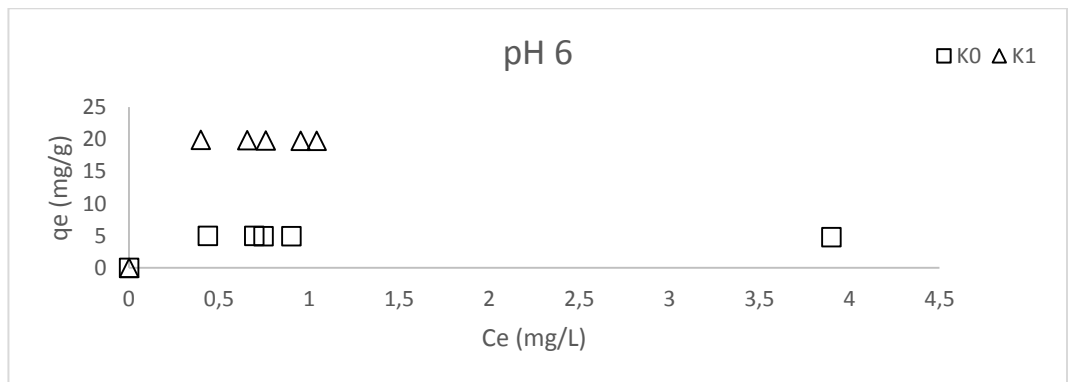
Şekil 4.35 – Şekil 4.40 aralığında K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri için 25 °C sıcaklıktaki tüm başlangıç pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermeleri verilmiştir. Adsorbe edilen adsorbant miktarları incelendiğinde 25 °C adsorpsiyon sıcaklığındaki tüm pH değerlerinde K<sub>1</sub> kili ile daha fazla miktarda adsorpsiyon gerçekleştirildiği görülmektedir.



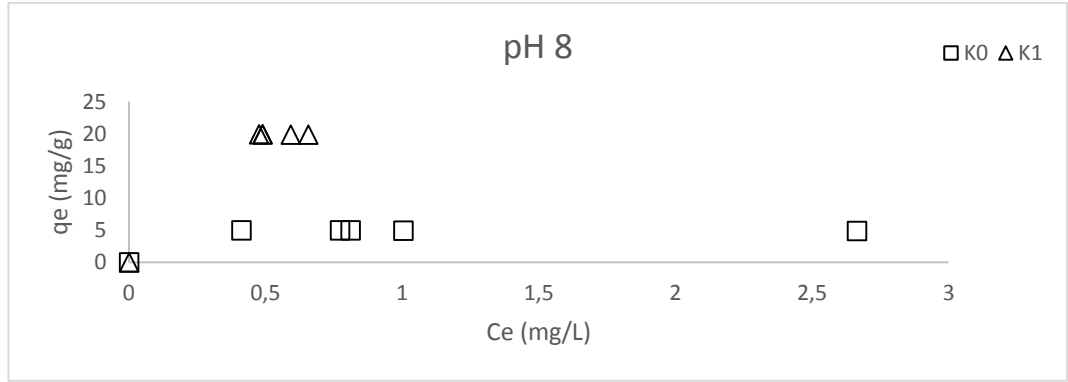
Şekil 4.35. Başlangıç pH'ı 2 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



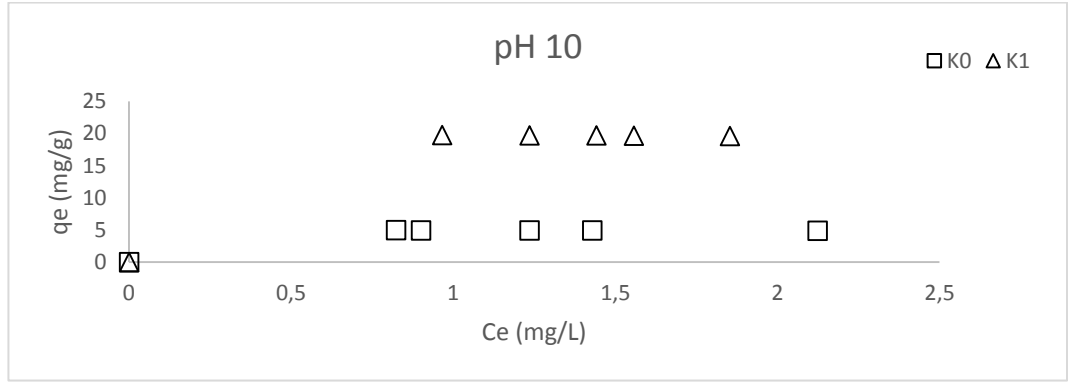
Şekil 4.36. Başlangıç pH'ı 4 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



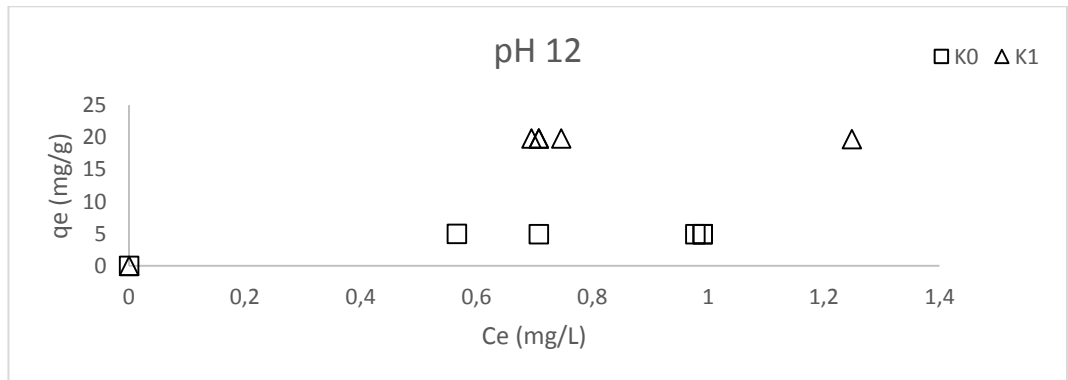
Şekil 4.37. Başlangıç pH'ı 6 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4.38. Başlangıç pH'ı 8 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4.39. Başlangıç pH'ı 10 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4.40. Başlangıç pH'ı 12 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Langmuir eşitliği, adsorpsiyonun çok güçlü homojen yüzeylerde gerçekleştiğini ifade etmektedir. Ancak doğal adsorplayıcı maddelerin yapısında kimyasal olarak bir heterojenlik olduğu için bu durum geçerliliğini kaybetmektedir.

Tablo 4.1'deki  $K_0$  ve  $K_1$  killeri için verilen izoterm ve sabitleri incelendiğinde en yüksek  $R^2$  değeri  $K_0$  kili için pH 12'de ( $R^2=0,98$ ),  $K_1$  kili için ise pH 8 ve pH 12'de ( $R^2=0,99$ ) elde edilmiştir. O halde Langmuir İzotermine  $K_0$  ve  $K_1$  kili için bazik koşullarda daha uygulanabilir olduğunu söylemek mümkündür.  $b$  sabiti, yani adsorbent-adsorbat arasındaki adsorpsiyon enerjisi değerleri incelendiğinde  $K_0$  kili ile gerçekleştirilen analizlerde bu değerler daha yüksek olduğu görülmektedir ve  $b$  değerinin  $2,43 \times 10^{-4} - 13,4 \times 10^{-4}$  L/mg arasında değişkenlik gösterdiği pH arttıkça adsorbent ve adsorbat arasındaki enerjinin azaldığı görülmektedir.  $Q_{max}$ , adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde ise  $K_1$  kilinin adsorpsiyon kapasitesinin  $K_0$  kilinden 17 kata varan oranda fazla olduğunu söylemek mümkündür. pH değişimi ve adsorpsiyon kapasitesi arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır.  $R_L$  değeri Langmuir İzotermi için önemli bir karakteristiktir ve ayırma faktörü olarak kullanılmaktadır.  $R_L$  değerinin iyi bir adsorpsiyon için  $0 < R_L < 1$  arasında olması istenmektedir [43].  $K_0$  ve  $K_1$  kili için tüm pH koşullarında  $R_L$  değerlerinin 0,82-0,95 arasında yani 0 ile 1 aralığında değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon için dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Buna göre yapılan analizlerin Langmuir İzotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.1. 25 °C sıcaklık için Langmuir İzotermi

25 °C	K <sub>0</sub> Kili				K <sub>1</sub> Kili			
	Langmuir İzotermi	Langmuir İzoterm Sabitleri			Langmuir İzotermi	Langmuir İzoterm Sabitleri		
	R <sup>2</sup>	b×10 <sup>-4</sup> (L/mg)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	b×10 <sup>-4</sup> (L/mg)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>
<b>pH 2</b>	0,91	13,4	156	0,82	0,71	0,41	1250	0,95
<b>pH 4</b>	0,65	11,3	185	0,82	0,59	0,47	1111	0,94
<b>pH 6</b>	0,72	7,25	285	0,82	0,92	0,10	5000	0,95
<b>pH 8</b>	0,67	4,09	500	0,83	0,99	0,10	5000	0,95
<b>pH 10</b>	0,91	6,99	294	0,83	0,95	0,46	1111	0,95
<b>pH 12</b>	0,98	2,43	833	0,83	0,99	0,25	2000	0,95

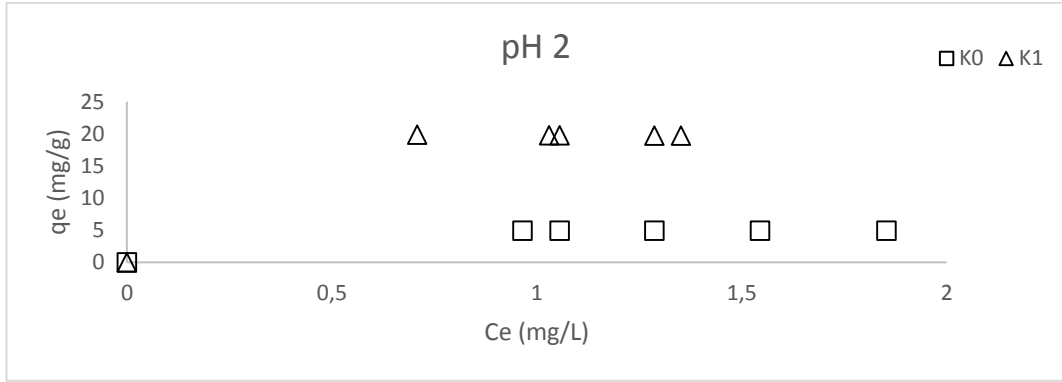
Tablo 4.2 incelendiğinde,  $K_0$  ve  $K_1$  killeri için 25 °C sıcaklıktaki Freundlich İzotermine göre  $K_0$  kili için en yüksek  $R^2$  değeri pH 12’de ( $R^2=0,98$ ),  $K_1$  kili için ise pH 8 ve pH 12’de ( $R^2=0,99$ ) elde edilmiştir. Yani Langmuir İzotermelerinde olduğu gibi Freundlich İzotermeleri için de bazik şartların daha uygun olduğu belirlenmiştir.  $K_f$  Freundlich sabitleri  $K_0$  kili için 4,92-4,95 mg/g arasında,  $K_1$  kili için ise 19,44-19,82 mg/g arasında değişmektedir. “n” sabiti adsorpsiyon yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. n değerinin 1’den büyük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunun kanıtıdır. Ancak n değeri 0 ile 1 arasında olmadığından adsorpsiyonun Freundlich İzotermine uygun olmadığı söylenebilir.

Tablo 4.2. 25 °C sıcaklık için Freundlich İzotermeleri

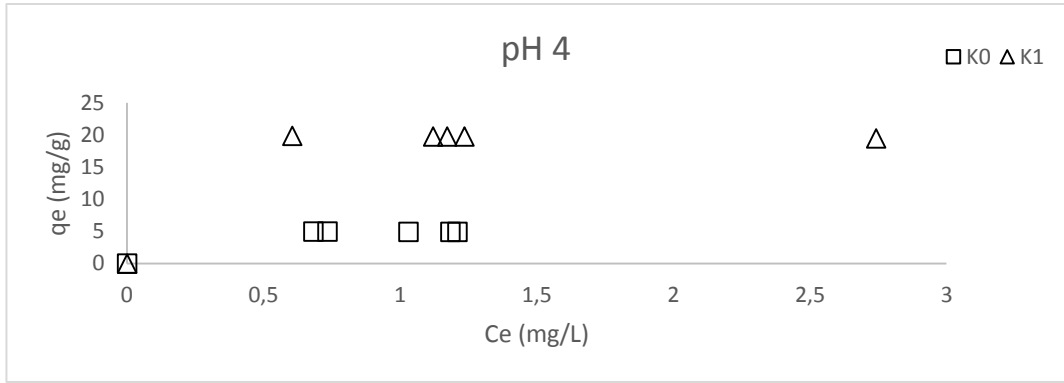
25 °C	K <sub>0</sub> Kili			K <sub>1</sub> Kili		
	Freundlich İzotermi	Freundlich İzoterm Sabitleri		Freundlich İzotermi	Freundlich İzoterm Sabitleri	
		R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)		n	R <sup>2</sup>
pH 2	0,98	4,93	48,07	0,93	19,65	57,47
pH 4	0,90	4,92	42,91	0,92	19,44	41,84
pH 6	0,95	4,92	57,47	0,97	19,80	149,25
pH 8	0,92	4,93	78,12	0,99	19,82	178,57
pH 10	0,97	4,94	72,46	0,98	19,80	72,99
pH 12	0,99	4,95	128,20	0,99	19,79	104,16

#### 4.4.2. 35 °C sıcaklık için adsorpsiyon izotermeleri

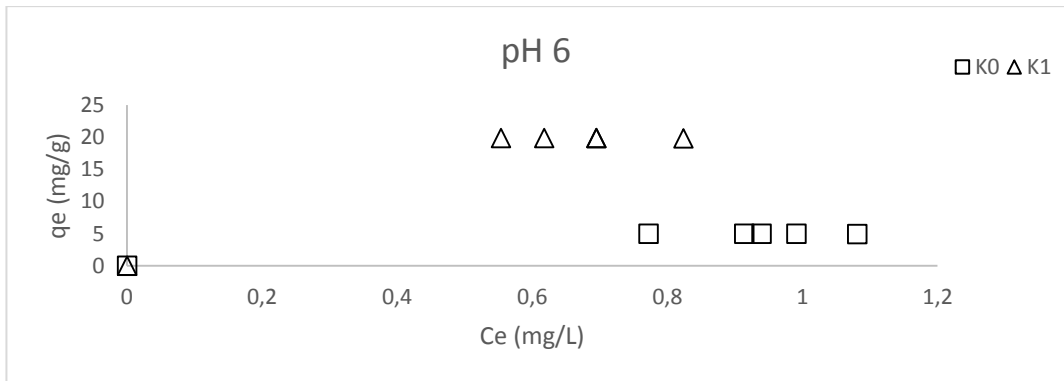
Şekil 4.41-4.46’da  $K_0$  ve  $K_1$  killeri için 35 °C sıcaklıktaki tüm başlangıç pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermeleri verilmiştir.  $K_1$  değerlerinin daha yüksek  $K_0$  değerlerinin ise daha düşük olduğu belirlenmiştir.



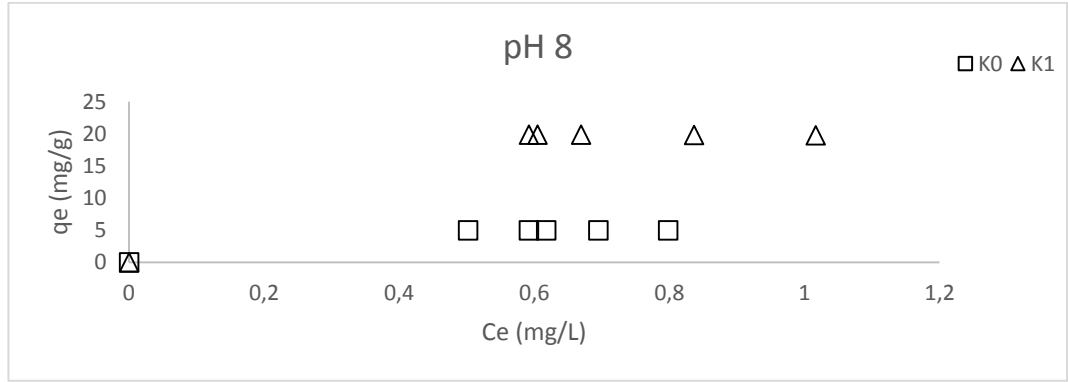
Şekil 4.41. Başlangıç pH'ı 2 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



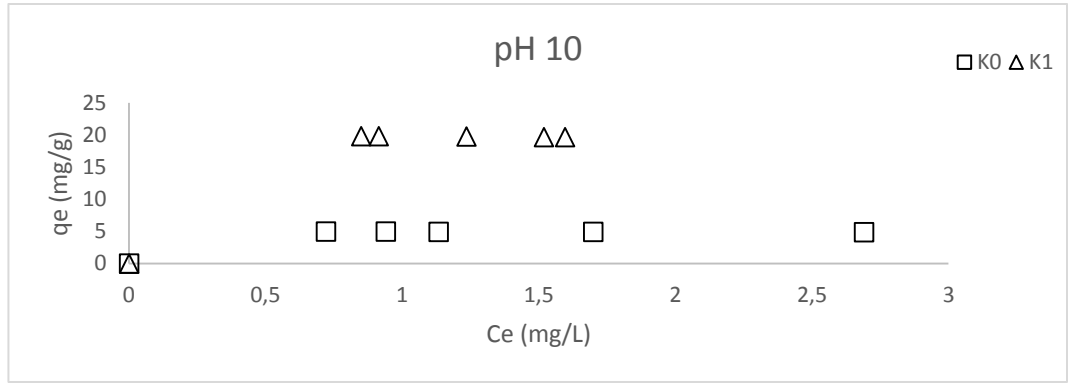
Şekil 4.42. Başlangıç pH'ı 4 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



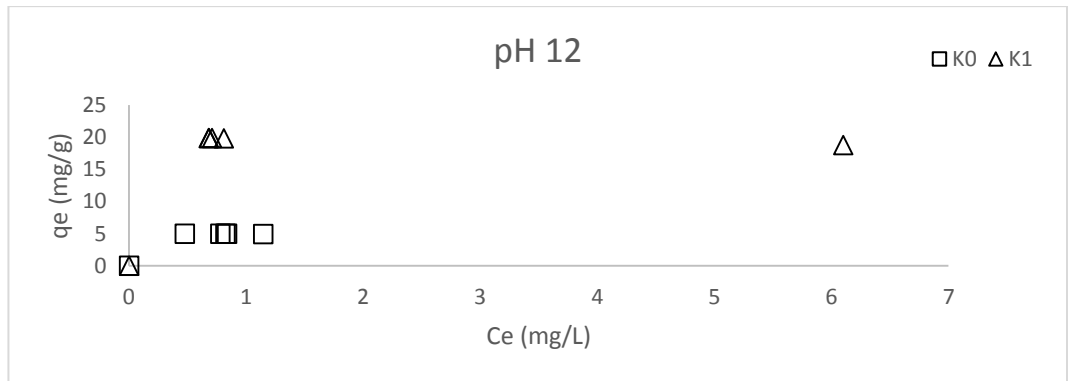
Şekil 4.43. Başlangıç pH'ı 6 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4.44. Başlangıç pH'ı 8 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4.45. Başlangıç pH'ı 10 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4.46. Başlangıç pH'ı 12 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi

Tablo 4.3'teki K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri için verilen izoterm ve sabitleri incelendiğinde en yüksek R<sup>2</sup> değeri K<sub>0</sub> kili için pH 4 ve 6'da (R<sup>2</sup>=0,98), K<sub>1</sub> kili için ise pH 6, 8 ve 10'da (R<sup>2</sup>=0,98) elde edilmiştir. O halde Langmuir İzotermine K<sub>0</sub> kili için asidik koşullarda daha uygulanabilir olduğunu söylemek mümkündür. b sabiti, yani adsorbent-adsorbat

arasındaki adsorpsiyon enerjisi değerleri incelendiğinde  $K_0$  kili ile gerçekleştirilen analizlerde bu değerlerin daha yüksek olduğu görülmektedir ve  $b$  değerinin  $1,62 \times 10^{-4} - 7,42 \times 10^{-4}$  L/mg arasında değişkenlik gösterdiği görülmektedir.  $Q_{max}$ , adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde ise  $K_1$  kilinin adsorpsiyon kapasitesinin genel olarak  $K_0$  kilinden fazla olduğunu söylemek mümkündür. pH değişimi ve adsorpsiyon kapasitesi arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır.  $K_0$  ve  $K_1$  kili için tüm pH koşullarında  $R_L$  değerlerinin 0,82-0,95 arasında yani 0 ile 1 aralığında değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon için dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Buna göre yapılan analizlerin Langmuir İzotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.3. 35 °C sıcaklık için Langmuir İzotermi

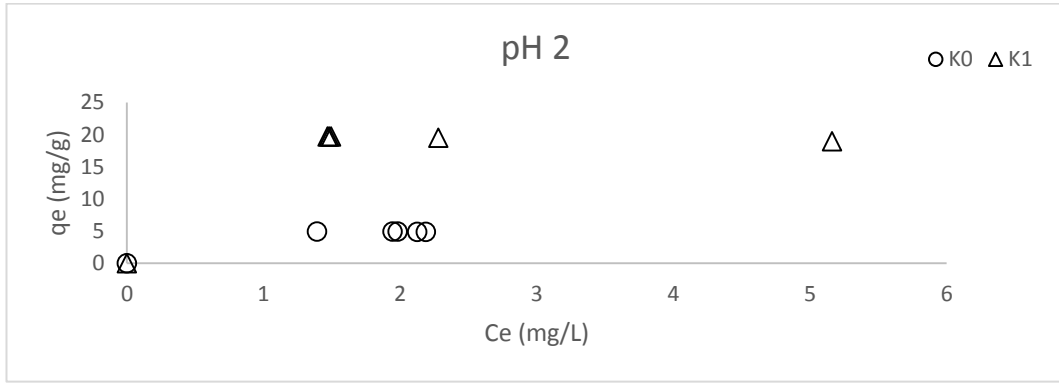
35 °C	K <sub>0</sub> Kili				K <sub>1</sub> Kili			
	Langmuir İzotermi	Langmuir İzoterm Sabitleri			Langmuir İzotermi	Langmuir İzoterm Sabitleri		
	R <sup>2</sup>	$b \times 10^{-4}$ (L/mg)	$Q_{max}$ (mg/g)	$R_L$	R <sup>2</sup>	$b \times 10^{-4}$ (L/mg)	$Q_{max}$ (mg/g)	$R_L$
<b>pH 2</b>	0,96	7,42	277	0,82	0,96	5,00	2000	0,95
<b>pH 4</b>	0,98	3,46	588	0,83	0,73	0,41	1250	0,95
<b>pH 6</b>	0,98	3,46	588	0,83	0,98	0,10	5000	0,95
<b>pH 8</b>	0,97	1,62	1250	0,83	0,98	0,15	3333	0,95
<b>pH 10</b>	0,86	7,84	263	0,83	0,98	0,35	1428	0,95
<b>pH 12</b>	0,90	2,03	1000	0,83	0,97	1,23	434	0,95

Tablo 4.4 incelendiğinde,  $K_0$  ve  $K_1$  killeri için 35 °C sıcaklıktaki Freundlich İzotermine göre  $K_0$  kili için en yüksek  $R^2$  değeri pH 2, 4, 6 ve 8’de ( $R^2=0,99$ ),  $K_1$  kili için ise pH 6, 8, 10 ve 12’de ( $R^2=0,99$ ) elde edilmiştir. Dolayısıyla  $K_0$  kili için asidik şartların,  $K_1$  kili için ise bazik şartların uygun olduğunu söylemek mümkündür.  $K_f$  Freundlich sabitleri  $K_0$  kili için 4,94-4,95 mg/g arasında,  $K_1$  kili için ise 19,78-19,81 mg/g arasında değişmektedir. “n” sabiti adsorpsiyon yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. n değerinin 1’den büyük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunun kanıtıdır. Ancak n değeri 0 ile 1 arasında olmadığından adsorpsiyonun Freundlich İzotermine uygun olmadığı söylenebilir.

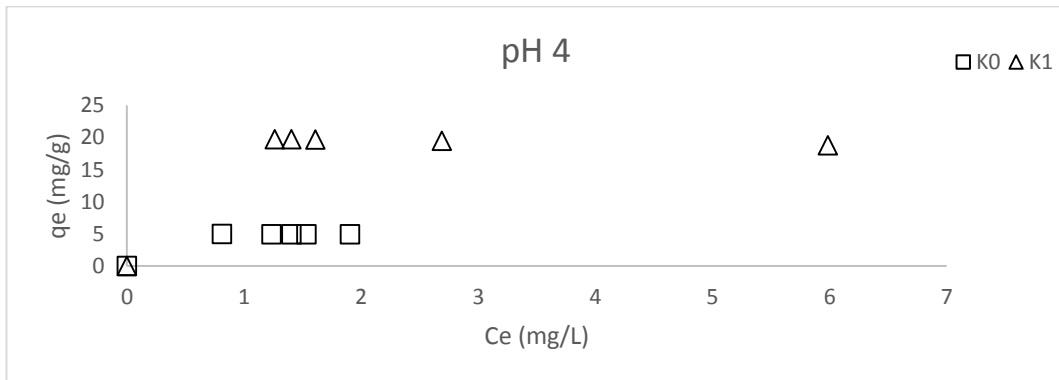
Tablo 4.4. 35 °C sıcaklık için Freundlich İzotermi

35 °C	K <sub>0</sub> Kili			K <sub>1</sub> Kili		
	Freundlich İzotermi	Freundlich İzoterm Sabitleri		Freundlich İzotermi	Freundlich İzoterm Sabitleri	
		R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)		n	R <sup>2</sup>
pH 2	0,99	4,95	72,99	0,98	19,79	100
pH 4	0,99	4,94	107,52	0,93	19,78	68
pH 6	0,99	4,95	108,69	0,99	19,81	147,05
pH 8	0,99	4,95	156,25	0,99	19,80	128,20
pH 10	0,96	4,94	65,78	0,99	19,79	84,03
pH 12	0,97	4,95	133,33	0,99	19,68	38,61

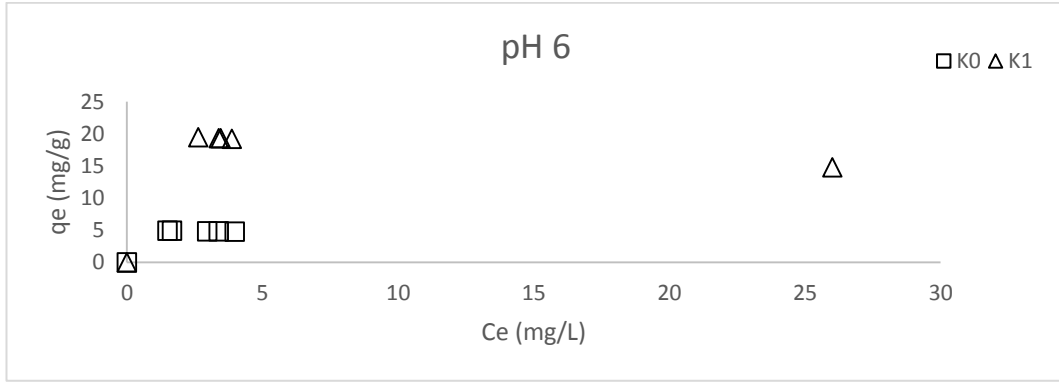
#### 4.4.3. 45 °C sıcaklık için adsorpsiyon izotermi



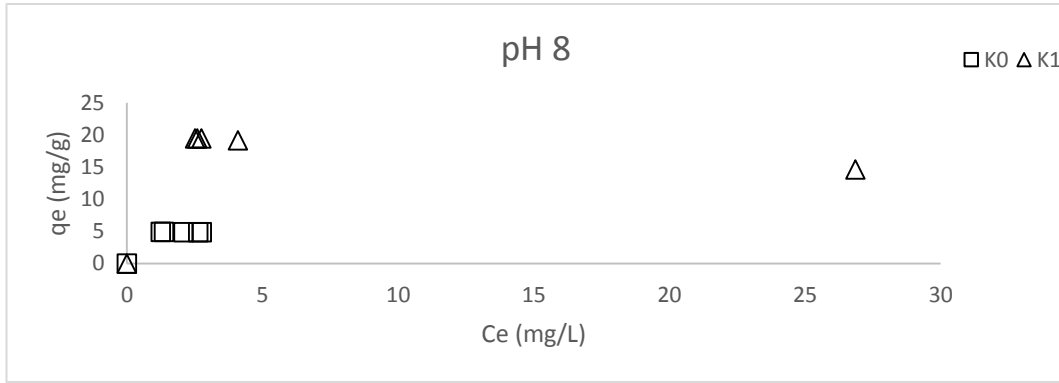
Şekil 4. 47. Başlangıç pH'ı 2 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



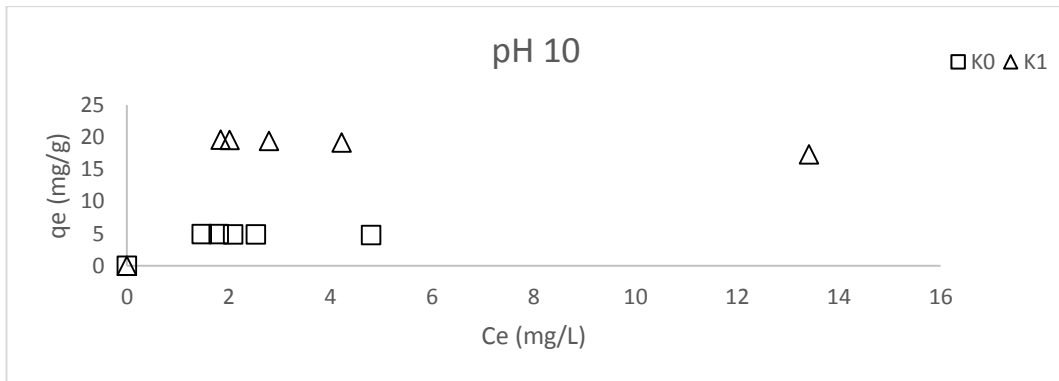
Şekil 4.48. Başlangıç pH'ı 4 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



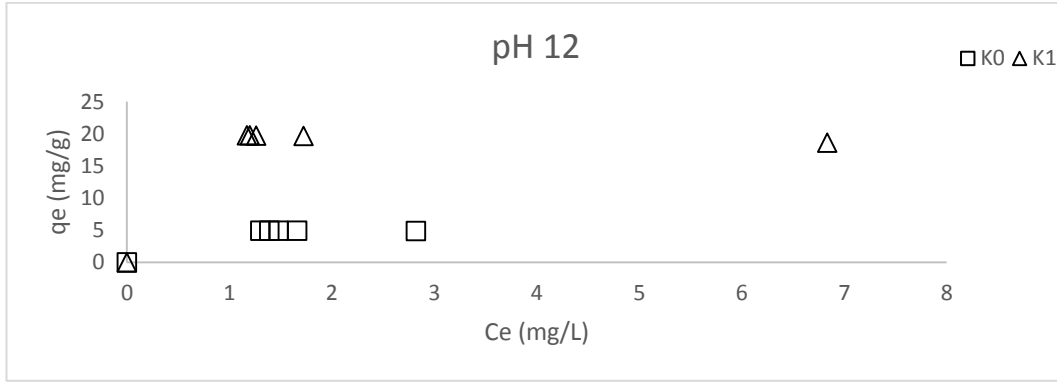
Şekil 4.49. Başlangıç pH'ı 6 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4. 50. Başlangıç pH'ı 8 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4.51. Başlangıç pH'ı 10 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4.52. Başlangıç pH'ı 12 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi

Tablo 4.5'teki K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri için verilen izoterm ve sabitleri incelendiğinde en yüksek R<sup>2</sup> değeri K<sub>0</sub> kili için pH 2'de (R<sup>2</sup>=0,98), K<sub>1</sub> kili için ise pH 2'de (R<sup>2</sup>=0,92) elde edilmiştir. O halde Langmuir İzoterminin 45 °C sıcaklıkta hem K<sub>0</sub> hem de K<sub>1</sub> kili için asidik koşullarda daha uygulanabilir olduğunu söylemek mümkündür. b sabiti, yani adsorbent-adsorbat arasındaki adsorpsiyon enerjisi değerleri incelendiğinde K<sub>0</sub> kili ve K<sub>1</sub> kili için benzer değerler elde edilmiştir.

Tablo 4.5. 45 °C sıcaklık için Langmuir İzotermi.

45 °C	K <sub>0</sub> Kili				K <sub>1</sub> Kili			
	Langmuir İzotermi	Langmuir İzoterm Sabitleri			Langmuir İzotermi	Langmuir İzoterm Sabitleri		
	R <sup>2</sup>	b × 10 <sup>-4</sup> (L/mg)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	b × 10 <sup>-4</sup> (L/mg)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>
<b>pH 2</b>	0,98	12,6	164	0,82	0,92	2,02	263	0,95
<b>pH 4</b>	0,92	5,94	344	0,83	0,85	7,79	263	0,95
<b>pH 6</b>	0,96	25	84	0,82	0,89	35,8	19	0,93
<b>pH 8</b>	0,97	14,6	142	0,82	0,86	32,4	21	0,93
<b>pH 10</b>	0,88	31,8	66	0,82	0,76	7,49	76	0,94
<b>pH 12</b>	0,96	16,5	126	0,82	0,91	2,32	232	0,94

Q<sub>max</sub>, adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde ise K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> kilinin benzer sonuçlar verdiği K<sub>0</sub> kilinin adsorpsiyon kapasitesinin 66-344 mg/g ve K<sub>1</sub> kilinin adsorpsiyon kapasitesinin ise 19-263 mg/g arasında değişim gösterdiği gözlenmiştir. pH değişimi ve adsorpsiyon kapasitesi arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> kili için tüm pH



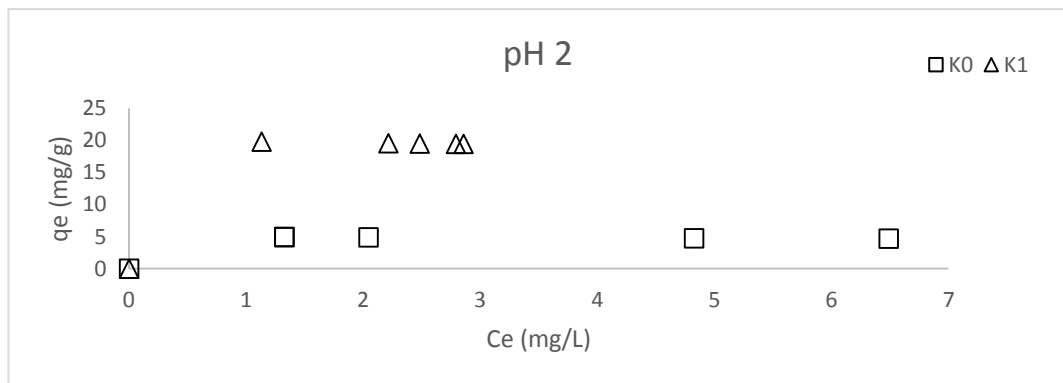
koşullarında  $R_L$  değerlerinin 0,82-0,95 arasında yani 0 ile 1 aralığında değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon için dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Buna göre yapılan analizlerin Langmuir İzotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.6 incelendiğinde,  $K_0$  ve  $K_1$  killeri için 45 °C sıcaklıktaki Freundlich İzotermine göre  $K_0$  kili için en yüksek  $R^2$  değeri pH 2, 8 ve 12’de ( $R^2=0,99$ ),  $K_1$  kili için ise pH 2, 6, 12’de ( $R^2=0,98$ ) elde edilmiştir.  $K_f$  Freundlich sabitleri  $K_0$  kili için 4,94-4,99 mg/g arasında,  $K_1$  kili için ise 19,91-22,48 mg/g arasında değişmektedir.  $n$  değerinin 1’den büyük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunun kanıtıdır. Ancak  $n$  değeri 0 ile 1 arasında olmadığından adsorpsiyonun Freundlich İzotermine uygun olmadığı söylenebilir.

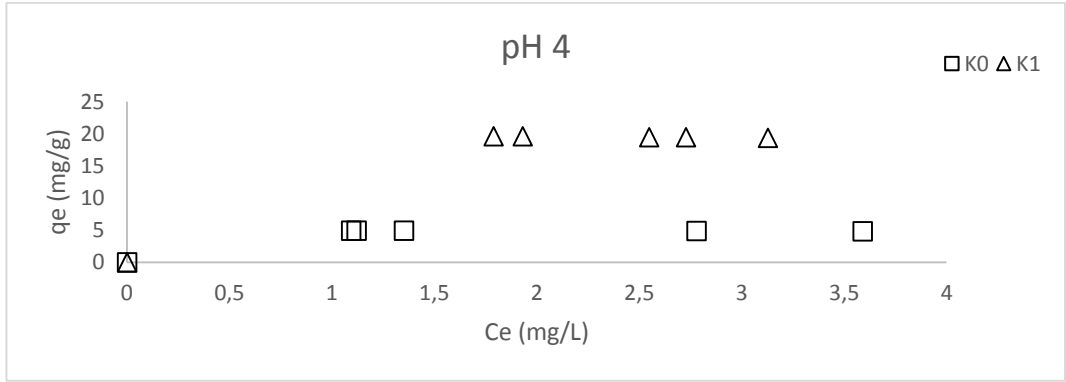
Tablo 4.6. 45 °C sıcaklık için Freundlich İzotermi

45 °C	$K_0$ Kili			$K_1$ Kili		
	Freundlich İzotermi	Freundlich İzoterm Sabitleri		Freundlich İzotermi	Freundlich İzoterm Sabitleri	
		$R^2$	$K_f$ (mg/g)		$n$	$R^2$
pH 2	0,99	4,95	56,81	0,98	19,95	33,22
pH 4	0,97	4,94	78,74	0,96	19,95	31,84
pH 6	0,98	4,97	39,5	0,98	22,48	7,85
pH 8	0,99	4,96	51,81	0,97	22,12	8,07
pH 10	0,97	4,99	33,55	0,94	20,62	15,64
pH 12	0,99	4,96	48,78	0,98	19,91	29,41

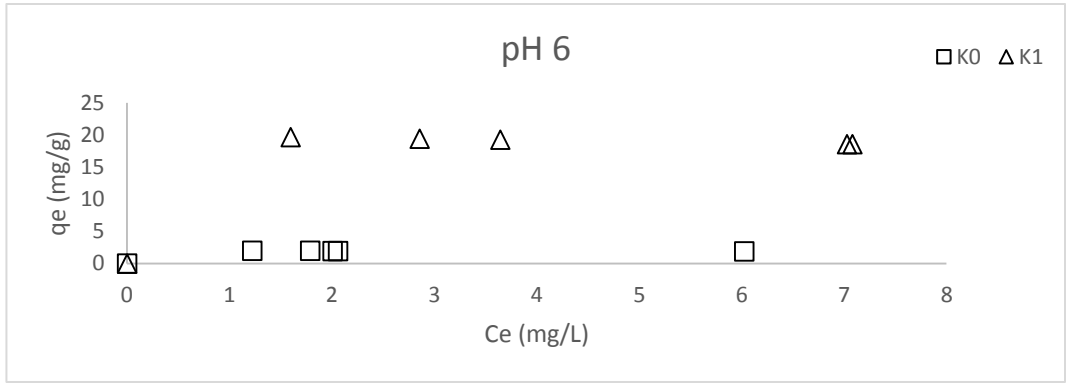
#### 4.4.4. 60 °C sıcaklık için adsorpsiyon izotermi



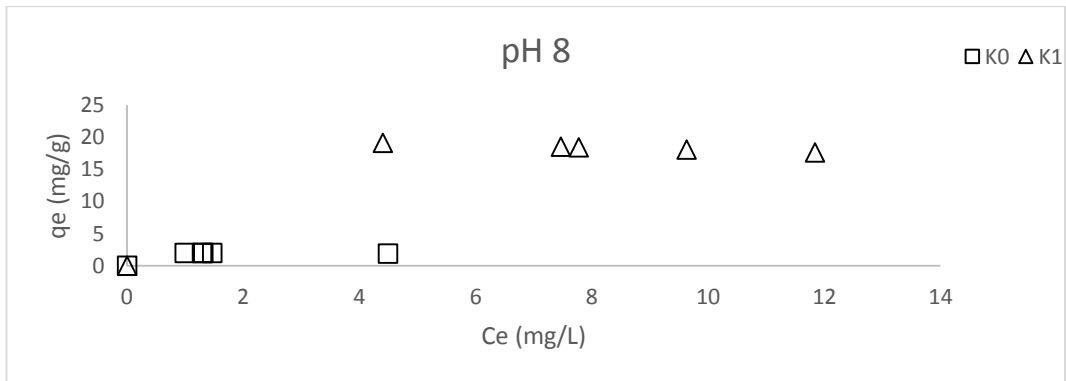
Şekil 4.53. Başlangıç pH’ı 2 olduğunda  $K_0$  ve  $K_1$  killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



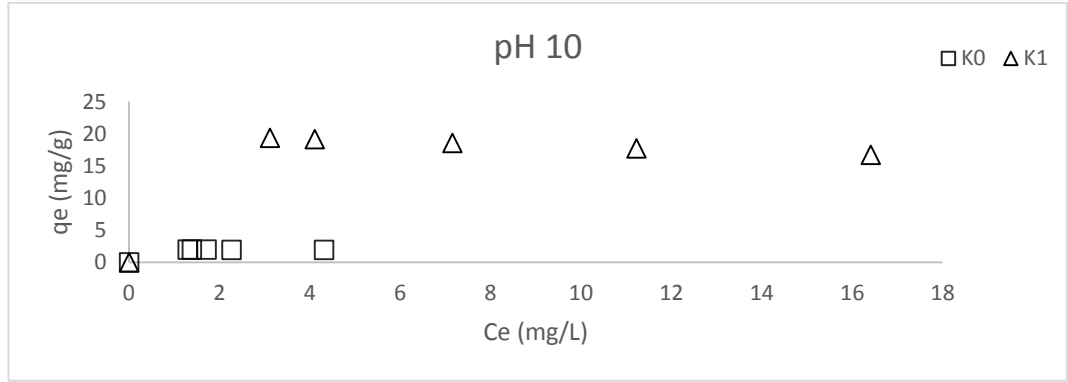
Şekil 4.54. Başlangıç pH'ı 4 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



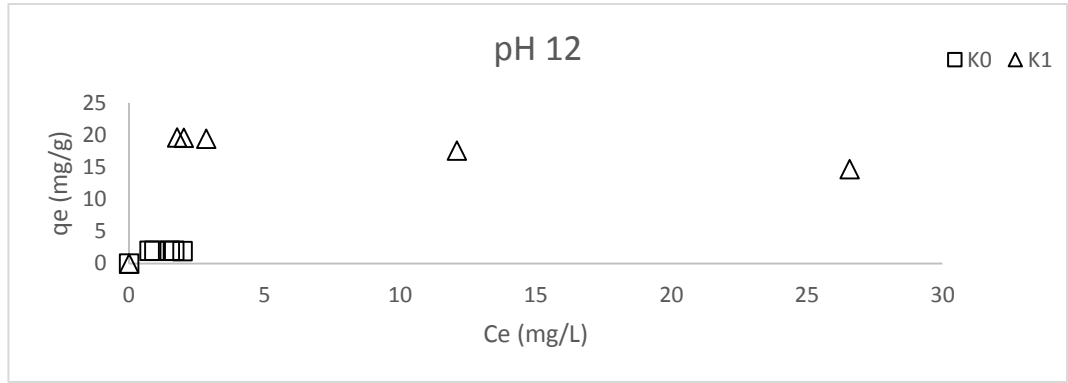
Şekil 4.55. Başlangıç pH'ı 6 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4.56. Başlangıç pH'ı 12 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4. 57. Başlangıç pH'ı 10 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi



Şekil 4. 58. Başlangıç pH'ı 12 olduğunda K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri ile adsorplanan madde miktarının değişimi

Tablo 4.7'deki K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri için verilen izoterm ve sabitleri incelendiğinde en yüksek R<sup>2</sup> değeri K<sub>0</sub> kili için pH 4 ve pH 12'de (R<sup>2</sup>=0,95), K<sub>1</sub> kili için ise pH 4'te (R<sup>2</sup>=0,98) elde edilmiştir. O halde Langmuir İzoterminin 45 °C sıcaklıkta K<sub>1</sub> kili için asidik koşullarda daha uygulanabilir olduğunu söylemek mümkündür. b sabiti, yani adsorbent-adsorbat arasındaki adsorpsiyon enerjisi değerleri incelendiğinde K<sub>0</sub> kilinden elde edilen adsorpsiyon enerjisinin K<sub>1</sub> kilinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Q<sub>max</sub>, adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde K<sub>1</sub> kilinin genel olarak asidik şartlarda K<sub>0</sub> kilinden daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Bazik şartlarda ise tam tersi bir durum söz konusudur. K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> kili için tüm pH koşullarında R<sub>L</sub> değerlerinin 0,65-0,95 arasında yani 0 ile 1 aralığında değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon için dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Buna göre yapılan analizlerin Langmuir İzotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.7. 60 °C sıcaklık için Langmuir İzotermi

60 °C	K <sub>0</sub> Kili				K <sub>1</sub> Kili			
	Langmuir İzotermi	Langmuir İzoterm Sabitleri			Langmuir İzotermi	Langmuir İzoterm Sabitleri		
	R <sup>2</sup>	b × 10 <sup>-4</sup> (L/mg)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	b × 10 <sup>-4</sup> (L/mg)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>
pH 2	0,89	35,7	60	0,82	0,96	0,83	625	0,95
pH 4	0,95	16,3	128	0,82	0,98	1,47	357	0,95
pH 6	0,80	210	24	0,65	0,81	3,36	161	0,94
pH 8	0,89	130	39	0,65	0,88	16,3	35	0,94
pH 10	0,89	150	35	0,65	0,80	16,5	36	0,94
pH 12	0,95	37,7	136	0,66	0,70	16,7	38	0,94

Tablo 4.8 incelendiğinde, K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killeri için 60 °C sıcaklıktaki Freundlich İzotermine göre K<sub>0</sub> kili için en yüksek R<sup>2</sup> değeri pH 4, 8 ve 12’de (R<sup>2</sup>=0,98), K<sub>1</sub> kili için ise pH 2’de (R<sup>2</sup>=0,98) elde edilmiştir. K<sub>f</sub> Freundlich sabitleri K<sub>0</sub> kili için 1,97-4,98 mg/g arasında, K<sub>1</sub> kili için ise 19,82-21,62 mg/g arasında değişmektedir. n değerinin 1’den büyük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunun kanıtıdır. Ancak n değeri 0 ile 1 arasında olmadığından adsorpsiyonun Freundlich İzotermine uygun olmadığı söylenebilir.

Tablo 4.8. 60 °C sıcaklık için Freundlich İzotermi

60 °C	K <sub>0</sub> Kili			K <sub>1</sub> Kili		
	Freundlich İzotermi	Freundlich İzoterm Sabitleri		Freundlich İzotermi	Freundlich İzoterm Sabitleri	
	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)	n	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)	n
pH 2	0,97	4,98	30,86	0,98	19,82	53,76
pH 4	0,98	4,95	47,84	0,99	19,92	41,32
pH 6	0,96	1,99	30,12	0,95	20,17	24,69
pH 8	0,98	1,98	39,68	0,96	21,62	12,51
pH 10	0,97	1,99	38,61	0,94	21,62	11,64
pH 12	0,98	1,97	79,36	0,90	21,21	10,11

Tüm bulgular değerlendirildiğinde, K<sub>1</sub> kilinin tüm şartlarda daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi ultrases ile kil materyalinin modifiye edilmesi olarak açıklanabilir. Çünkü ultrasese maruz bırakılan adsorbentlerin yüzey difüzyonunu arttırdığı çalışmalarda tespit edilmiş [80] ve birçok çalışmada ultrases ile modifikasyonun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı sonucuna varılmıştır [29,47-48]. Dolayısıyla K<sub>0</sub> kili için kullanılan adsorbent miktarı fazla olsa da yüzey alanının fazla olması değil ultrases ile modifikasyonun, etkin yüzey alanını arttırarak daha etkili bir adsorplama kapasitesi sağladığını söylemek mümkündür [78]. Adsorbent olarak kullanılacak maddelere ultrases ile modifikasyon uygulanacak olursa modifikasyon esnasında oluşan kavitasyon sebebiyle az miktardaki adsorbent ile bile yüksek oranda adsorpsiyon kapasitesi elde etmenin mümkün olduğu ispatlanmıştır [81].

## 5. BÖLÜM

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada Nevşehir İli Avanos İlçesi'nden temin edilen ham kil ( $K_0$ ) ve ses dalgası ile modifiye edilen modifiye kil ( $K_1$ ) kullanılmıştır. Boyarmadde olarak ise Maxilon Golden Yellow EC GL 400 kullanılmıştır. Boyarmaddenin sulu çözeltiden giderimi için fiziksel arıtım metotlarından biri olan adsorpsiyon metodu tercih edilmiştir. Çünkü adsorpsiyon metodu evsel, endüstriyel ve diğer amaçlar için suda çözünen ve çözünmeyen organik, inorganik ve biyolojik kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılan en ekonomik ve tehlikeli yan ürün ortaya çıkarmayan bir metottur.

Adsorpsiyon deneyleri farklı sıcaklık, farklı temas süreleri ve farklı pH'larda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre  $K_0$  ve  $K_1$  killeri için en verimli adsorpsiyonun tüm koşullarda 300. dakikada elde edildiği temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durumda, temas süresi arttıkça renk gideriminin arttığını ve çalışmanın kesikli yerine sürekli gerçekleştirilerek gün bazında irdelenmesi ile daha yüksek renk gideriminin sağlanabileceğini söylemek mümkündür.

pH, boyarmadde ile adsorbent arasındaki yüzey etkileşimi hakkında bilgi vermektedir. Adsorpsiyon sıcaklığındaki artışın pH 2 ve pH 4'te olumsuz bir etki oluşturduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla pH 2 ve pH 4 olduğunda boyarmadde ve kil arasındaki etkileşim zayıf kalmıştır demek mümkündür. Bunun sebebi, düşük pH koşullarında  $H^+$  iyonlarının yüzeyel etki alanındaki boşlukları kaplaması ve MGY 400'ün yakalanma kapasitesini engellemesi olarak açıklanabilir.  $K_0$  kili ve  $K_1$  kili ile renk giderimi için en uygun sıcaklığın pH 2, 4, 6 ve 8 değerleri için 25 °C olduğu, pH 10 ve 12 değerleri için ise 35 °C olduğu tespit edilmiştir. Birçok çalışma, bazik çözelti ve doğal sıcaklık koşullarında daha iyi bir adsorpsiyon meydana geldiğini göstermektedir. Ham ve modifiye killerin normal sıcaklık şartlarında daha verimli bir adsorpsiyon sağlaması, adsorpsiyon sıcaklığını arttırmak için dışarıdan bir enerjiye gereksinim duyulmaması açısından bir avantajdır.

Adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde  $K_1$  kilinin tüm şartlarda daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi ultrases ile kil materyalinin modifiye edilmesi olarak açıklanabilir. Çünkü ultrasese maruz bırakılan adsorbentlerin

yüzeý difüzyonunu arttırdığı çalışmalarda tespit edilmiş ve birçok çalışmada ultrases ile modifikasyonun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla K<sub>0</sub> kili için kullanılan adsorbent miktarı fazla olsa da yüzeý alanının fazla olması değil ultrases ile modifikasyonun, etkin yüzeý alanını arttırarak daha etkili bir adsorplama kapasitesi sağladığını söylemek mümkündür. Ultrases metodu ile modifikasyon uygulandığında adsorpsiyon için uygulanması gereken adsorbent miktarı azalacak, adsorpsiyon analizinin maliyeti bu sayede azalacaktır. Büyük hacimdeki renkli atıksuların arıtılmasında bu durum bir avantaj sağlamaktadır.

Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk analizleri yapıldığında adsorpsiyon çalışmalarının Langmuir İzotermi'ne daha uygun olduğu belirlenmiştir. pH arttıkça adsorbent ve adsorbat arasındaki enerjinin azaldığı, 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarda adsorbent ve adsorbat arasındaki enerjinin daha yüksek olduğu, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon sınıfına girdiği, her iki kil türü için de adsorpsiyonun gerçekteşmesi için dışarıdan enerjiye gereksinim olmadığı tespit edilmiştir.

Araştırma bulguları neticesinde kullanılan kilin kation değişim kapasitesi (6 meq/100 g – Amonyum Asetat Metodu), çözelti başlangıç pH'ı (7,06-7,18) ve adsorpsiyon eğrileri göz önüne alındığında, kullanılan kilin Kaolinit kilinin kırmızı formu olduğu tahmin edilmektedir.

Bütün sonuçlar değerlendirildiğinde, ham kil ve modifiye kil için doğal ortam sıcaklıklarının uygun olduğu ayrıca adsorplama yapacak yüzeý alanını arttırmak için adsorbent miktarının fazla olmasının ultrases ile modifikasyondan daha az etkili olduğu tespit edilmiştir.

Renk giderimi adsorpsiyonunda sıcaklığın arttırılması, yüksek kapasiteli renk içeren atıksularda yüksek maliyet anlamına gelmektedir. Ancak adsorbent olarak kullanmış olduğumuz K<sub>0</sub> ve K<sub>1</sub> killerinin 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarda daha yüksek renk giderimi sağlaması, bu dezavantajı ortadan kaldırmaktadır. Bununla birlikte adsorbente ultrases ile modifikasyon uygulanacak olursa modifikasyon esnasında oluşan kavitasyon sebebiyle az miktardaki adsorbent ile bile yüksek oranda adsorpsiyon kapasitesi elde etmenin mümkün olduğu ispatlanmıştır. Ayrıca analizlere göre normal şartlardaki 25 °C sıcaklıkta bile en verimli renk giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, hem analiz esnasında

adsorpsiyon için kullanılacak enerji gereksinimi olmayışı açısından hem de kullanılacak adsorbent miktarı açısından büyük bir avantaj söz konusudur.

Boyarmadde kullanılan sektörlerde, özellikle tekstil endüstrilerinde meydana gelen atıksuyun en verimli şekilde geri dönüştürülerek kullanılması ve geri dönüştürülemeyen atıksuların ise çevreye zarar vermeden çevreci bertaraf yöntemleri kullanılarak arıtılması son derece önemlidir. Bir diğer önemli olan konu ise arıtım yöntemi seçilirken maliyeti göz önünde bulundurmadır.

Sonuç olarak Nevşehir İli Avanos İlçesi'nden temin edilen ve ultrasonik ses dalgası ile modifiye edilen kil malzemesi kullanılarak doğal ortam sıcaklıklarında, sürekli bir sistem ile temas süresi arttırılıp renk içeren atıksuların düşük maliyetli arıtımını sağlamak ve doğal ortama deşarj edilmesi ekosistem açısından mümkün ve uygulanabiliridir.



## KAYNAKLAR

- [1] Karabıçak, M., Armağan, R., “Çevre Sorunlarının Ortaya Çıkış Süreci, Çevre Yönetiminin Temelleri ve Ekonomik Etkileri”, *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi* 9(2):203–228, 2004.
- [2] What are the Causes of Water Pollution?, <http://all-about-water-filters.com/causes-of-water-pollution/>, Tem. 2018.
- [3] Dhodapkar, R., Rao, N.N., Pande, S.P., ve Kaul, S.N., “Removal of basic dyes from aqueous medium using a novel polymer: Jalshakti”, *Bioresource Technology* 97(7):877–885, 2006, doi:10.1016/j.biortech.2005.04.033.
- [4] Malakootian, M. ve Fatehizadeh, A., “Color removal from water by coagulation / caustic Soda and Lime”, *Iran J Environ Health Sci Engi* 7(3):267–272, 2010.
- [5] Water Color (Water Properties), USGS Water Science School, <https://water.usgs.gov/edu/color.html>, Tem. 2018.
- [6] Vajnhandl, S. ve Valh, J.V., The status of water reuse in European textile sector, *Journal of Environmental Management*, 2014, doi:10.1016/j.jenvman.2014.03.014.
- [7] Tyrone L. Vigo, “Textile Processing and Properties: Preparation, Dyeing, Finishing, and Performance”, Elsevier, Amsterdam, 1994, doi:10.1177/004051759506500712.
- [8] Sarayu, K. ve Sandhya, S., Current technologies for biological treatment of textile wastewater-A review, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2012, doi:10.1007/s12010-012-9716-6.
- [9] Silva, L.G.M., Moreira, F.C., Souza, A.A.U., Souza, S.M.A.G.U., Boaventura, R.A.R., ve Vilar, V.J.P., “Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry”, *Journal of Cleaner Production* 198:430–442, 2018, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2018.07.001.
- [10] Chapter-1 Introduction of Textile Industry,

[http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/76713/12/12\\_chapter\\_1.pdf](http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/76713/12/12_chapter_1.pdf), 2010.

- [11] Environmental, Health, and Safety Guidelines Textile Manufacturing Environmental, Health, and Safety Guidelines for Textile Manufacturing, 2007.
- [12] Maria Drumond Chequer, F., Augusto Rodrigues de Oliveira, G., Raquel Anastácio Ferraz, E., Carvalho Cardoso, J., Valnice Boldrin Zanoni, M., ve Palma de Oliveira, D., “Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact”, 2013, doi:10.5772/53659.
- [13] Koch, R. ve Nordmeyer, J.H., “Textile Printing”, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000, doi:10.1002/14356007.a26\_489.
- [14] Shabbir, A., “textile finishing - PDF Free Download”, <https://edoc.pub/textile-finishing-2-pdf-free.html>, Tem. 2019.
- [15] Ebewele, R.O., “Polymer Science and Technology”, CRC Press, New York, ISBN 978-1-4200-5780-5, 2000.
- [16] Erkal Kabay, N., “Yeni o, o’-dihidroksi azo Boyarmaddelerinin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [17] Uçar, B., “Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi”, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [18] Greenpeace, “Chemicals Substitution in Textile Industry: Implementing Chemical Policies Into the Textile Supply Chain”, *Greenpeace*, 25 March, 2013.
- [19] Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H., ve Walker, G.M., “Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon”, *Dyes and Pigments*, 2008, doi:10.1016/j.dyepig.2007.03.001.
- [20] Chen, H., “Recent advances in azo dye degrading enzyme research.”, *Current*

*protein & peptide science* 7(2):101–11, 2006.

- [21] Alaya, M.N., Hourieh, M.A., Youssef, A.M., ve El-Sejarah, F., “Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation”, *Adsorption Science and Technology*, 2000, doi:10.1260/0263617001493251.
- [22] Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., ve Mer’eb, M., “Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents”, *Advances in Environmental Research*, 2002, doi:10.1016/S1093-0191(01)00079-X.
- [23] Mostafa, M., “Waste water treatment in textile Industries - the concept and current removal technologies”, *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences (JBES)*, 2015.
- [24] Schäfer, A.J., Fane, A.G., ve Waite, T.D., “Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters”, *Desalination*, 2000, doi:10.1016/S0011-9164(00)90020-1.
- [25] Kocaer, F.O; Alkan, U., “Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* 7(1):47–55, 2002.
- [26] Hubicki, Z. ve Koodynsk, D., “Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods”, *Ion Exchange Technologies*, 2012, doi:10.5772/51040.
- [27] Öztürk, B., “Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Kombine Atık Su Arıtma Tesisi Atık Sularına Uygulanabilirliği”, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [28] Kimyasal Koagülasyon ve Flokülasyon (Jar Testi), <https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/LI6EPME1-kimyasal-koagulasyon-ve-flokulasyonjar-testi.pdf>, 2016.
- [29] Bulut, F.B., “Tekstil Endüstrisinde Atıksuların Entegre Membran Arıtma Sistemi ile Arıtımı ve Geri Kullanımı”, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Yüksek Lisans Tezi, 2011.

- [30] Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N., “Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi”, *Cilt* 11(1), 2006.
- [31] Tanyol, M., “Removal of Remazol Brilliant Blue R from aqueous solutions using raw and modified bentonite”, *Kafkas University Journal of Science* 9(1):46–52, 2016.
- [32] Ghribi, A. ve Bagane, M., “Kinetic modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions using Tunisian clay”, *IREC2015 The Sixth International Renewable Energy Congress*, IEEE, ISBN 978-1-4799-7947-9: 1–4, 2015, doi:10.1109/IREC.2015.7110940.
- [33] Jing, G., Sun, Z., Ye, P., Wei, S., ve Liang, Y., “Clays for heterogeneous photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes: a review”, *Water Practice and Technology* 12(2):432–443, 2017, doi:10.2166/wpt.2017.046.
- [34] Liu, P. ve Zhang, L., “Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents”, *Separation and Purification Technology* 58(1):32–39, 2007, doi:10.1016/j.seppur.2007.07.007.
- [35] Abdi, J., Vossoughi, M., Mahmoodi, N.M., ve Alemzadeh, I., “Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal”, *Chemical Engineering Journal*, 2017, doi:10.1016/j.cej.2017.06.054.
- [36] Sánchez-Martín, M.J., Dorado, M.C., Hoyo, C. del, ve Rodríguez-Cruz, M.S., “Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays”, *Journal of Hazardous Materials* 150(1):115–123, 2008, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.093.
- [37] Kayacan, S., “Removal of dye materials from aqueous solutions by adsorption on coals and cokes”, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [38] Adsorpsiyon İzotermi, <https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/LI6EPME6->

adsorpsiyon-IzotermI.pdf, 2016.

- [39] Kıvanç, B., “Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi”, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [40] Orbak, İ., “Aktif Karbon ile Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2009.
- [41] Breitbach, M. ve Bathen, D., “Influence of ultrasound on adsorption processes.”, *Ultrasonics sonochemistry*, 2001.
- [42] Freundlich Adsorption Isotherm | Chemistry Learning, <http://www.chemistrylearning.com/freundlich-adsorption-isotherm/>, May. 2019.
- [43] Supporting Information: Adsorption isotherm study, <http://www.rsc.org/suppdata/c5/ra/c5ra13004b/c5ra13004b1.pdf>, 2015.
- [44] Uyar, G., “A Low-Cost Adsorbent For Dye Removal: Methylene Blue Removal By Alginate-Montmorillonite Hybride Beads”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [45] Kılıç, E., “Preparation of Chitosan-Zeolite Composites For Adsorption of Textile Dyes and Analyses of Adsorption Kinetics”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [46] Doğan, G., “Doğal ve Modifiye Edilmiş Adsorbentler Kullanarak Katyonik Boyarmaddelerin Atıksulardan Gideriminin İncelenmesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [47] Sağır, M., “Kadmiumun Killer Üzerinde Adsorpsiyonu”, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [48] Şenol, H., “Boyarmadde ve Ağırmetallerin Bentonit ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [49] Anirudhan, T.S. ve Ramachandran, M., “Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and

- competitive adsorption isotherm”, *Process Safety and Environmental Protection* 95:215–225, 2015, doi:10.1016/j.psep.2015.03.003.
- [50] Guo, J., Chen, S., Liu, L., Li, B., Yang, P., Zhang, L., ve Feng, Y., “Adsorption of dye from wastewater using chitosan-CTAB modified bentonites”, *Journal of Colloid and Interface Science* 382(1):61–66, 2012, doi:10.1016/j.jcis.2012.05.044.
- [51] Bentahar, S., Dbik, A., Khomri, M. El, Messaoudi, N. El, ve Lacherai, A., “Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic”, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(6):5921–5932, 2017, doi:10.1016/j.jece.2017.11.003.
- [52] Makhoukhi, B., Djab, M., ve Amine Didi, M., “Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions”, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(2):1384–1392, 2015, doi:10.1016/j.jece.2014.12.012.
- [53] Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., Albani, A. El, ve Barka, N., “Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics”, *Water Resources and Industry* 9:16–29, 2015, doi:10.1016/j.wri.2014.11.001.
- [54] Ngulube, T., Gumbo, J.R., Masindi, V., ve Maity, A., “An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review”, *Journal of Environmental Management* 191:35–57, 2017, doi:10.1016/j.jenvman.2016.12.031.
- [55] Huang, Z., Li, Y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., Li, Z., Gao, L., ve Zhang, Y., “Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater”, *Materials Chemistry and Physics* 202:266–276, 2017, doi:10.1016/j.matchemphys.2017.09.028.
- [56] Alguacil, F.J., Alcaraz, L., García-Díaz, I., ve López, F.A., “Removal of Pb<sup>2+</sup> in wastewater via adsorption onto an activated carbon produced from winemaking waste”, *Metals*, 2018, doi:10.3390/met8090697.
- [57] Kalipci, E. ve Namal, O.O., “Removal of cr(VI) using a novel adsorbent

- modification. Ultrasonic method with apricot kernel shells”, *Environment Protection Engineering*, 2018, doi:10.5277/epe.180306.
- [58] Hasan Karimi, M., Reza Mahdavinia, G., Massoumi, B., Baghban, A., ve Saraei, M., “Ionically crosslinked magnetic chitosan/ $\kappa$ -carrageenan bioadsorbents for removal of anionic eriochrome black-T”, *Article in International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.02.102.
- [59] Jaafar, A. ve Boussaoud, A., “Disappearance of basic yellow 28 from aqueous solution by Fenton’s reagent”, *Journal of Materials and Environmental Science*, 2014.
- [60] Duc, D.S., Bin, N., ve Trang, T.T.H., “Adsorption of basic yellow 28 in aqueous solution by activated carbon”, *Asian Journal of Chemistry*, 2013.
- [61] Cansız, V., “Sızıntı sularındaki mikrobiyal aktivitenin ve metal iyonlarının killi zeminlerde adsorpsiyon yöntemiyle arıtımı”, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [62] Adeyemo, A.A., Adeoye, I.O., ve Bello, O.S., “Adsorption of dyes using different types of clay: a review”, *Applied Water Science*, 2017, doi:10.1007/s13201-015-0322-y.
- [63] Ouardi, M. El, Qourzal, S., Alahiane, S., Assabbane, A., ve Douch, J., “Effective Removal of Nitrates Ions from Aqueous Solution Using New Clay as Potential Low-Cost Adsorbent”, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2015, doi:10.4236/jeas.2015.54015.
- [64] Kalipci, E., “Adsorption of cadmium (II) by using clays modified with ultrasound”, *International Journal of Global Warming* 18(2):155–172, 2019, doi:10.1504/IJGW.2019.100315.
- [65] Kalipci, E., “Removal of methylene blue from aqueous solutions with natural olive pomace modified with ultrasounds and acid”, *Environment Protection Engineering* 42(3):5–17, 2016, doi:10.5277/epe160301.
- [66] Agarwal, M. ve Singh, K., “Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review”, 2017, doi:10.2166/wrd.2016.104.

- [67] Hamdaoui, O., “Removal of cadmium from aqueous medium under ultrasound assistance using olive leaves as sorbent”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48(6):1157–1166, 2009, doi:10.1016/j.cep.2009.04.002.
- [68] Danková, Z., Mockovčiaková, A., ve Dolinská, S., “Influence of ultrasound irradiation on cadmium cations adsorption by montmorillonite”, *Desalination and Water Treatment* 52(28–30):5462–5469, 2014, doi:10.1080/19443994.2013.814006.
- [69] Kalipci, E., Sahinkaya, S., Dortkol, M., ve Aras, S., “Decolorization of basic textile dyes using a novel adsorbent modification method: Ultrasonic-acid modification”, *International Journal of Environmental Research*, 2016, doi:10.22059/ijer.2016.56885.
- [70] Sonawane, S., Chaudhari, P., Ghodke, S., Ambade, S., Gulig, S., Mirikar, A., ve Bane, A., “Combined effect of ultrasound and nanoclay on adsorption of phenol”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, doi:10.1016/j.ultsonch.2008.03.006.
- [71] Breitbach, M., Bathen, D., ve Schmidt-Traub, H., “Effect of Ultrasound on Adsorption and Desorption Processes”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, doi:10.1021/ie030333f.
- [72] Şayan, E. ve Esra Edecan, M., “An optimization study using response surface methods on the decolorization of Reactive Blue 19 from aqueous solution by ultrasound”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, doi:10.1016/j.ultsonch.2007.07.009.
- [73] Eren, Z., Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review, *Journal of Environmental Management*, 2012, doi:10.1016/j.jenvman.2012.03.028.
- [74] Karaboyacı, M., “Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu”, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2010.
- [75] Senthilkumaar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi, K., ve Subbhuraam, C. V., “Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium



- studies”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, doi:10.1016/j.jcis.2004.09.027.
- [76] Johnson, B.B., “Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite”, *Environmental Science & Technology* 24(1):112–118, 1990, doi:10.1021/es00071a014.
- [77] Netpradit, S., Thiravetyan, P., ve Towprayoon, S., “Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes”, *Journal of Colloid and Interface Science* 270(2):255–261, 2004, doi:10.1016/j.jcis.2003.08.073.
- [78] Lima, D.R., Klein, L., ve Dotto, G.L., “Application of ultrasound modified corn straw as adsorbent for malachite green removal from synthetic and real effluents”, *Environmental Science and Pollution Research* 24(26):21484–21495, 2017, doi:10.1007/s11356-017-9802-y.
- [79] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., Tifouti, L., ve Pétrier, C., “Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon.”, *Ultrasonics sonochemistry*, 2003.
- [80] Schueller, B.S. ve Yang, R.T., “Ultrasound enhanced adsorption and desorption of phenol on activated carbon and polymeric resin”, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 2001.
- [81] Okitsu, K., Ashokkumar, M., ve Grieser, F., “Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency”, *The Journal of Physical Chemistry B* 109(44):20673–20675, 2005, doi:10.1021/jp0549374.

## ÖZGEÇMİŞ

Ezgi GÜNEŞ GÜRDAL, 24 Temmuz 1989'da İstanbul'da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da, Lise eğitimini Bahçelievler Lisesi'nde (Y.D.A.) tamamlamıştır. 2008 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Gıda Teknolojisi Bölümü'nden mezun olduktan sonra 2015 yılında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü' nü bitirerek Kimyager ünvanını almıştır.