



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ DENİZ KABUKLARIYLA
SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ

Yüksek Lisans Tezi

Merve Hatice KOBANOĞLU

Danışman
Prof. Dr. Semra ÇORUH

SAMSUN
2022

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ DENİZ
KABUKLARIYLA SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE
GİDERİMİ**

Yüksek Lisans Tezi

Merve Hatice KOBANOĞLU

Danışman

Prof.Dr. Semra ÇORUH

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından PYO.MUH.1904.22.001 (D6)proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2022

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır

İmza

... / ... / 20...

Merve Hatice KOBANOĞLU

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ DENİZ KABUKLARIYLA SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 23.05.2022 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 15

Tek kaynak oranı : % 2 çıkmıştır.

İmza

... / ... / 20...

Prof.Dr. Semra ÇORUH

ÖZET

DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ DENİZ KABUKLARIYLA SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ

Merve Hatice KOBANOĞLU
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans, Haziran/2022
Danışman: Prof. Dr. Semra ÇORUH

Tekstil endüstrisinde kullanılan spesifik kirletici maddelerden biride sentetik boyar maddelerdir. Tekstil endüstrisi atıksuları, içerdiği boyar maddelerin alıcı ortama doğrudan verilmesiyle insanlara ve çevreye ciddi zararlara sebep olabilmektedir. Toksik boyar maddeler ve metalleri içeren atık suların alıcı su kaynaklarına deşarz edilmeden önce arıtılması gereklidir.

Boyar maddelerin giderilmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntem adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon yöntemi yenilikçi, çevre dostu, düşük maliyetli adsorbentlerin bulunması, kullanıma sunulması büyük önem taşımakta ve çalışmalar yapılmaktadır. Malahit yeşili, ipek, yün, deri, lif, pamuk ve kağıt boyamada yaygın olarak kullanılan bir boyar maddedir. Malahit yeşili çevresel olarak kalıcı, sucul ve karasal hayvanlara toksiktir .

Bu çalışma kapsamında Samsun sahilinde kıyıya vuran doğal bir atık olan, içerisinde canlısı olmayan deniz kabukları toplanmış. Kabuklar küçük parçalara ayırarak doğal halde, kimyasal ve termal olarak aktive ederek malahit yeşili boyar maddesi ile adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Kullanılan boyar maddelerde; konsantrasyon, pH, adsorbent miktarı, karıştırma süresi, adsorbent partikül çapı, temas süresi, sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar saptanmıştır. Bu kabukların sentetik olarak hazırlanmış atıksulardan malahit yeşili boyar maddesini adsorpsiyon ile giderim verimi, adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda elde edilen deneysel veriler bazı kinetik, termodinamik ve izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir. Çalışmamız sonunda doğal deniz kabuklarının, kimyasal olarak aktive edilmiş deniz kabuklarının ve termal olarak aktive edilmiş deniz kabuklarının adsorpsiyon ile Malahit Yeşili boyarmaddesinin sulu çözeltisini gidermek için kullanılabilecek doğal bir adsorbent olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, Malahit Yeşili, Deniz Kabuğu, İzoterm, Kinetik.

ABSTRACT

DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH NATURAL AND MODIFIED SEA SHELL

Merve Hatice KOBANOĞLU
Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Education
Environmental Engineering Department
Master, June/2022
Supervisor: Prof. Dr. Semra ÇORUH

One of the specific pollutants used in the textile industry is synthetic dyes. Textile industry wastewater can cause serious damage to people and the environment by the direct delivery of the dyestuffs it contains to the receiving environment. Waste water containing toxic dyes and metals must be treated before being discharged into receiving water sources.

The most widely used method for the removal of dyestuffs is the adsorption method. It is of great importance to find and use innovative, environmentally friendly, low-cost adsorbents with adsorption method and studies are being carried out. Malachite green is a dye that is widely used in dyeing silk, wool, leather, fiber, cotton and paper. Malachite green is environmentally persistent, toxic to aquatic and terrestrial animals.

Within the scope of this study, seashells, which are a natural waste that washed up on the coast of Samsun, were collected. The shell was cut into small pieces and the adsorption process was carried out with malachite green dye by activating it in its natural state, chemically and thermally. In the dyestuffs used; Parameters such as concentration, pH, amount of adsorbent, mixing time, adsorbent particle diameter, contact time, temperature were examined and optimum conditions were determined. The removal efficiency and adsorption capacity of the malachite green dyestuff from synthetically prepared wastewater by adsorption were investigated. The experimental data obtained in the studies were examined for their compatibility with some kinetic, thermodynamic and isotherm models. At the end of our study, it was understood that natural seashells, chemically activated seashells and thermally activated seashells are a natural adsorbent that can be used to remove the aqueous solution of Malachite Green dye by adsorption.

Keywords: Adsorption, Malachite Green, Sea Shell, Isotherm, Kinetics.

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Akademik eğitim sürecimin yüksek lisans noktasında tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyerek beni destekleyen, önerileriyle ve tecrübeleriyle çalışmalarımı yönlendiren, laboratuvar çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve önerilerini paylaşan danışmanım sayın Prof. Dr. Semra ÇORUH'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her anında yanımda olan, bana güvenen, sonsuz destek ve sevgisini benden esirgemeyen, çalışmalarım sırasında bolca sabreden aileme ve çocuklarıma sonsuz teşekkür ederim.

Merve Hatice KOBANOĞLU

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	15
1.1. Tekstil Endüstrisine Genel Bakış	15
1.1.1. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri	16
1.2. Tekstil Endüstrisi Atık Suları	17
1.2.1. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Genel Karakteri	18
1.2.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Çevreye Yaptığı Etkiler	22
1.2.3. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	22
1.2.4. Tekstil Endüstrisi Atık Suları Arıtma Yöntemleri	23
1.3. Boyar Maddeler	23
1.4. Boyar Maddelerin Özellikleri	24
1.5. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	24
1.5.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	25
1.5.2. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler	26
1.5.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	28
1.6. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması	30
1.6.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	33
1.6.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	35
1.6.3. Adsorpsiyon İzotermi	37
1.6.4. Adsorpsiyon Kinetiği	43
1.6.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	46
2. MATERYAL VE YÖNTEM	48
2.1. Malahit Yeşili	48
2.2. Deniz Kabukları	49
2.2.1. Deniz Kabuklarının Hazırlanması Ve Modifiye Edilmesi	53
2.2.2. Deniz Kabuklarının Karakterizasyonu	54
2.3. Adsorpsiyon Deneyleri	55
2.3.1. Deneylerde Kullanılan Araç Ve Gereçler	56
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	58

3.1. Partikül Çapının Malahit Yeşili Giderimine Etkisi	58
3.2. Adsorbent Madde Miktarının Malahit Yeşili Giderimine Etkisi.....	59
3.3. Temas Süresinin Malahit Yeşili Giderimine Etkisi.....	66
3.4. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	72
3.5. PH'ın Malahit Yeşili Giderimine Etkisi	79
3.6. Sıcaklığın Etkisi	81
3.7. Adsorpsiyon İzotermi.....	83
3.8. Adsorpsiyon Kinetikleri	95
3.9. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	108
4. SONUÇLAR.....	112
KAYNAKÇA	115
ÖZ GEÇMİŞ.....	120

SİMGELER VE KISALTMALAR

R	: Gaz sabiti (8.314 J/molK)
kJ	: Kilojul
k_c	: Denge sabiti
b	: Deneysel sabit
R_L	: Ayırma faktörü
Kf	: Adsorpsiyon kapasitesi
k_1	: Hız sabiti (dak^{-1})
T	: Temas Süresi
k_2	: Hız sabitidir (g/mg.min)
C_o	: Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
q_e	: Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	: Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
X	: Adsorplanan maddenin kütlesi (mg/L)
M	: Adsorplayıcının kütlesi (g/L)
n	: Adsorpsiyon şiddeti
at	: Toth sabiti (dm^3/g)
k_i	: Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.min^2)
C	: Tabakanın kalınlığı hakkında sabit
Ca	: Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
V	: Çözeltinin hacmi (mL)
ΔS	: Standart entropi değişimi (kJ/mol K)
ΔG	: Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
AKM	: Askıda Katı Madde
BET	: Yüzey Alanı
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
COO^-	: Karbonik Asit
DDK	: Doğal Deniz Kabuğu
EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi

KDK	: Kimyasal olarak aktive edilmiş deniz kabuğu
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MY	: Malahit Yeşili
NAOH	: Sodyum Hidroksit
NH ₂	: İkincil Amin
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SO ₃ ⁻	: Sülfirik Asit
TDK	: Termal Deniz Kabuğu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tekstil endüstrisinin çeşitli basamaklarında ana kirleticiler (Bahadır, 2012)	20
Şekil 1.2. Adsorpsiyon mekanizması (Yalvaç, 2018)	31
Şekil 1.3. Kirleticilerin çözültiden adsorbentün gözeneklerine taşınması (Yücel, 2019)	32
Şekil 1.4. Fiziksel Adsorpsiyon ve Kimyasal Adsorpsiyon (Yücel, 2019)	34
Şekil 1.5. Langmuir (B) izotermi adsorplama şekli (Yücel, 2019)	38
Şekil 1.6. Langmuir izoterm modelinin doğrusal grafiği (Akyol, 2020)	40
Şekil 1.7. Freundlich izoterm modelinin doğrusal grafiği (Akyol, 2020)	42
Şekil 1.8. Adsorpsiyon mekanizması (Balıcı, 2007)	43
Şekil 2.1. Malahit Yeşili boyar maddesinin kristalize toz hali ve kimyasal yapısı (Bagheri vd., 2019)	48
Şekil 2.2. Deniz kabuklarının doğal ve kırılmış halleri	49
Şekil 2.3. DDK'nun SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü	51
Şekil 2.4. DDK'nun MY ile adsorpsiyonundan sonraki SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü	51
Şekil 2.5. TDK'nun SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü	51
Şekil 2.6. TDK'nun MY ile adsorpsiyonundan sonraki SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü	52
Şekil 2.7. KDK'nun SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü	52
Şekil 2.8. KDK'nun MY ile adsorpsiyonundan sonraki SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü	52
Şekil 2.9. KDK, TDK, DDK'nun MY ile adsorpsiyonu öncesi ve sonrası görüntüsü	53
Şekil 3.1. Adsorbent çapının verim ve adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 100 mg/L, m: 10 g/L, temas süresi: 120 dk)	59
Şekil 3.2. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi (C_0 : 50 mg/L, temas süresi: 120 dk)	60
Şekil 3.3. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 50 mg/L, temas süresi: 120 dk)	61
Şekil 3.4. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi (C_0 : 150 mg/L, temas süresi: 120 dk)	62
Şekil 3.5. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 150 mg/L, temas süresi: 120 dk)	63
Şekil 3.6. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi (C_0 : 300 mg/L, temas süresi: 120 dk)	64
Şekil 3.7. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 300 mg/L, temas süresi: 120 dk)	65
Şekil 3.8. Temas süresinin giderim verimine etkisi (C_0 : 50 mg/L, m: 10 g/L)	67
Şekil 3.9. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 50 mg/L, m: 10 g/L)	68
Şekil 3.10. Temas süresinin giderim verimine etkisi (C : 150 mg/L, m: 10 g/L)	69
Şekil 3.11. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi (C : 150 mg/L, m: 0,5 g/L)	70
Şekil 3.12. Temas süresinin giderim verimine etkisi (C : 300 mg/L, m: 10 g/L)	71
Şekil 3.13. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi (C : 300 mg/L, m: 10 g/L)	71

Şekil 3.14. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 2 g/L, temas süresi: 120 dk).....	73
Şekil 3.15. Başlangıç MY konsantrasyonunun adsorplama kapasitesine etkisi (m: 2 g/L, temas süresi: 120 dk).....	74
Şekil 3.16. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 10 g/L)	75
Şekil 3.17. Başlangıç MY konsantrasyonunun adsorplama kapasitesine etkisi (m: 10 g/L).....	76
Şekil 3.18. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 20 g/L)	77
Şekil 3.19. Başlangıç MY çözeltisinin konsantrasyonunun adsorplama kapasitesine etkisi (m: 20 g/L)	78
Şekil 3.20. pH' ın giderim verimine etkisi (C ₀ : 50 mg/L, m: 10 g/L, temas süresi: 120 dk)	80
Şekil 3.21. pH'ın adsorplama kapasitesine etkisi (C ₀ : 50 mg/L, m: 10 g/L, temas süresi=120 dk).....	81
Şekil 3.22. Sıcaklığın'ın giderim verimine etkisi (C ₀ : 100 mg/L, m: 10 g/L, temas süresi:120 dk).....	82
Şekil 3.23. Sıcaklığın'ın adsorplama kapasitesine etkisi (C ₀ : 100 mg/L, m=10 g/L, temas süresi: 120 dk)	83
Şekil 3.24. MY sulu çözeltisinin DDK ile adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L DDK, b) 10 g/L DDK, c) 20 g/L DDK	85
Şekil 3.25. MY sulu çözeltisinin DDK ile adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L DDK, b) 10 g/L DDK, c) 20 g/L DDK.....	86
Şekil 3.26. MY sulu çözeltisinin DDK ile adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L DDK, b) 10 g/L DDK, c) 20 g/L DDK	87
Şekil 3.27. MY sulu çözeltisinin TDK ile adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L TDK, b) 10 g/L TDK, c) 20 g/L TDK	88
Şekil 3.28. MY sulu çözeltisinin TDK ile adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L TDK, b) 10 g/L TDK, c) 20 g/L TDK	90
Şekil 3.29. MY sulu çözeltisinin TDK ile adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L TDK, b) 10 g/L TDK, c) 20 g/L TDK	91
Şekil 3.30. MY sulu çözeltisinin KDK ile adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L KDK, b) 10 g/L KDK, c) 20 g/L KDK	92
Şekil 3.31. MY sulu çözeltisinin KDK ile adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L KDK, b) 10 g/L KDK, c) 20 g/L KDK	94
Şekil 3.32. MY sulu çözeltisinin KDK ile adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L KDK, b) 10 g/L KDK, c) 20 g/L KDK	94
Şekil 3.33. MY ile DDK adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C ₀ : 50 mg/L, b) C ₀ : 150 mg/L, c) C ₀ : 300 mg/L	97
Şekil 3.34. MY ile DDK adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C ₀ : 50 mg/L, b) C ₀ : 150 mg/L, c) C ₀ : 300 mg/L	98
Şekil 3.35. MY ile DDK'nun adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği a) C ₀ : 50 mg/L, b) C ₀ : 150 mg/L, c) C ₀ : 300 mg/L	99
Şekil 3.36. MY ile TDK'nun adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C ₀ : 50 mg/L, b) C ₀ : 150 mg/L, c) C ₀ : 300 mg/L	101
Şekil 3.37. MY ile TDK'nun adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C ₀ : 50 mg/L, b) C ₀ : 150 mg/L, c) C ₀ : 300 mg/L	101
Şekil 3.38. MY ile TDK'nun adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği a) C ₀ : 50 mg/L, b) C ₀ : 150 mg/L, c) C ₀ : 300 mg/L	103

Şekil 3.39. MY ile KDK'nun adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L	104
Şekil 3.40. MY ile KDK'nun adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L	105
Şekil 3.41. MY ile KDK'nun adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L	107
Şekil 3.42. TDK'nun MY ile adsorpsiyonuna ait 20°C, 40°C, 70° C 'de termodinamik grafik	109
Şekil 3.43. KDK'nin MY ile adsorpsiyonuna ait 20°C, 40°C, 70° C 'de termodinamik grafik	109
Şekil 3.44. DDK'nun MY ile adsorpsiyonuna ait 20°C, 40°C, 70°C 'de termodinamik grafik	110

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Tekstil endüstri sektöründe atık su oluşturan işlemler (Bahadır, 2012)..	18
Tablo 1.2. Tekstil Atık Sularının Renk Yoğunluğuna Göre Genel Özellikleri (Lin & Peng, 1994)	19
Tablo 1.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Bulunan Kimyasallar (Sevimli, 2000)	20
Tablo 1.4. Tekstil atık sularına uygulanabilecek çeşitli arıtma yöntemleri (Yıldız, 2020)	23
Tablo 1.5. Boyama özelliklerine göre boyalar	24
Tablo 1.6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	35
Tablo 1.7. Langmuir denklemi için R_L değerleri (Yıldız, 2020)	40
Tablo 2.1. Malahit yeşili fizikokimyasal özellikleri	49
Tablo 2.2. EDS analiz sonuçları	53
Tablo 2.3. Deniz kabuklarının boyutlandırılması	54
Tablo 2.4. Kullanılan adsorbentlerin Elementel analiz sonuçları	54
Tablo 2.5. Kullanılan adsorbentlerin BET analiz sonuçları	55
Tablo 3.1. Adsorbent çapının giderim verimine ve adsorplama kapasitesine etkisi	59
Tablo 3.2. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi	60
Tablo 3.3. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi	61
Tablo 3.4. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi	62
Tablo 3.5. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi	63
Tablo 3.6. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi	64
Tablo 3.7. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi	65
Tablo 3.8. Temas süresinin giderim verimine etkisi	67
Tablo 3.9. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi	68
Tablo 3.10. Temas süresinin giderim verimine etkisi (C: 150 mg/L, m: 10 g/L malahit yeşili çözültisi)	69
Tablo 3.11. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi	70
Tablo 3.12. Temas süresinin giderim verimine etkisi	71
Tablo 3.13. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi	72
Tablo 3.14. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi	73
Tablo 3.15. Başlangıç MY konsantrasyonunun adsorplama kapasitesine etkisi	74
Tablo 3.16. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 10 g/L)	75
Tablo 3.17. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 10 g/L)	76
Tablo 3.18. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 20 g/L)	77
Tablo 3.19. Başlangıç MY çözültisinin konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 20 g/L)	78
Tablo 3.20. pH 'ın giderim verimine etkisi	80
Tablo 3.21. pH'ın adsorplama kapasitesine etkisi	81
Tablo 3.22. Sıcaklığın'ın giderim verimine etkisi	82
Tablo 3.23. Sıcaklığın'ın adsorplama kapasitesine etkisi	83
Tablo 3.24. Adsorpsiyon İzoterm denklemleri	84
Tablo 3.25. Malahit Yeşili sulu çözültisinin DDK'nun ile adsorpsiyon izoterm parametreleri	88

Tablo 3.26. Malahit Yeşili sulu çözeltilisinin TDK'nun ile adsorpsiyon izoterm parametreleri	91
Tablo 3.27. Malahit Yeşili sulu çözeltilisinin KDK ile adsorpsiyon izoterm parametreleri	95
Tablo 3.28. Farklı adsorbentlerin MYgiderim kapasitelerinin karşılaştırılması.....	95
Tablo 3.29. Kinetik izoterm model denklemleri.....	96
Tablo 3.30. Malahit Yeşili sulu çözeltilisinin DDK ile adsorpsiyon kinetik izoterm parametreleri	99
Tablo 3.31. Malahit Yeşili sulu çözeltilisinin TDK ile adsorpsiyon kinetik izoterm parametreleri	103
Tablo 3.32. Malahit Yeşili sulu çözeltilisinin KDK ile adsorpsiyon kinetik izoterm parametreleri	107
Tablo 3.33. Adsorpsiyon termodinamiği hesaplama denklemleri	108
Tablo 3.34. DDK, KDK, TDK'nun MY ile Adsorpsiyon sonrası termodinamik parametreler	110

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi, Dünya ekonomisi için önemli sektörlerden birisidir. Türkiye, tekstil sektöründe Avrupa'nın ve Dünya'nın en önemli tekstil tedarikçilerindedir. Endüstriyel üretim ve faaliyetleri insan yaşamı için vazgeçilmezdir, bu faaliyetleri durduramayacağımız için zararlı etkilerin en aza indirilmesi, atık suların geri kazanılması ve tekrar kullanılması, atık suların arandıktan sonra alıcı ortamlara deşarj edilmesi gerekmektedir.

Tekstil endüstrisi atık suları, içerdığı boyar maddelerin alıcı ortama verilmesiyle çevreye önemli zararlar vermektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler doğada yaşanan kimyasal, biyokimyasal veya fotokimyasal bozunmalara karşı direnç gösterirler.

Tekstil atık suların arıtımında kullanılan arıtma teknolojileri koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, nanofiltrasyon membranları, elektrokoagülasyon, ileri oksidasyon süreçleri ve biyolojik süreçlerden oluşmaktadır. Ekonomik ve çevresel faktörler göz önüne alındığında, atık su arıtımı için bu yöntemlerin çoğu uygun maliyetli veya çevre dostu değildir. Adsorpsiyon, endüstriyel atık su arıtımı için atık sudaki organik kirleticilerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması için etkili ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilir. Arıtımın verimliliğinde adsorbentin türü ve özellikleri önemlidir.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde boyamada kullanılan bazik(katyonik) boyar madde olan malahit yeşili ile hazırlanan çözeltilerden deniz kabuğu adsorbenti kullanarak adsorpsiyon ile renk giderimi incelenmiştir.

1.1. Tekstil Endüstrisine Genel Bakış

18. yüzyıldan bu yana tekstil sektörü ülkemizin kalkınmasında ve gelişmesinde önemli katkılarda bulunmuştur. Tekstil endüstrisi, kumaş ve diğer tekstil ürünlerini imal etmek için doğal, sentetik elyafları kullanan bir sanayi dalıdır. Tekstil endüstrisi, doğal ve suni ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya diğer yöntemlerle kumaş, triko ve halı gibi tekstil ürünlerine dönüştürülmesi, iplik ve kumaşların boyanması, baskı ve apre gibi terbiye işlemlerini içermektedir (Bahadır, 2012). Tekstil endüstrisindeki hammadde olarak kullanılan elyaflar farklı uzunluklarda flamanler şeklinde üç grupta incelenir; doğal elyaf, sentetik elyaf, yapay elyaf olmak üzere (Bahadır, 2012).

1.1.1. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri

Tekstil endüstrisinde yapılan işlem ve prosesler, hangi elyafın işlem basamaklarından geçirildiğine bakılmaksızın yaklaşık olarak aynı şekilde üretim aşamasına dahil olurlar. Endüstride kullanılan temel işlemler; haşılama, temizleme ve tutkal alma, ağartma, merserize etme, boyama ve terbiye olarak sıralanabilir (Yıldız, 2020).

İnce kumaşları dokurken çok ince iplikler kullanılır. Ancak bu ince iplik, dokuma sırasında gerilim etkisiyle kopar. Dekstrin ve nişasta ile dayanıklı hale getirir. Bu işleme haşılama denir (Yıldız, 2020). Haşıl maddesi çözgü ipliklerine uygulanır. Haşılama işleminden sonraki atıksuların kimyasal oksijen ihtiyacı ve askıda katı madde miktarı yüksektir (Bahadır, 2012).

Yıkama ve haşıl giderme işlemini, boyama ve apreleme işlemlerine hazırlamak için haşıl giderme işleminden kalan haşıl maddelerinin mekanizmanın devam ettirilmesi için uzaklaştırılması gerekir. Sodyum hidroksit, klor, silikatlar, deterjanlar, sodyum bisülfid, nişastanın hidrolizi için enzimler ve asitler kullanılır. Boyama işlemi yapılmadan önce haşıl maddeleri elyaftan giderilmesi gerekmektedir, giderilmediği takdirde boyama işleminin başarısız olmasına neden olur (Yıldız, 2020). Yıkama ve haşıl giderme işlemi, tekstil atık sularından oluşan toplam kir yükünün yaklaşık yarısını oluşturur. Kullanılan lif tipine atık miktarı bağlıdır. Kullanılan kimyasallar, suyun sıcaklığı ve temas süresi lif tipine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Yıkama, toplam atık su miktarını %30 artırmaktadır (Bahadır, 2012).

Ağartma işleminde kullanılan kimyasallar, pisliklerin ve ipliklerin renginin giderilmesi amacıyla kimyasallar kullanılmaktadır. Ağartma işleminde kullanılan kimyasal ağartıcı maddeler sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksitlerden güçlü oksitleyici maddelerdir (Yıldız, 2020). Tekstil atık sularının BOİ'sinin yaklaşık %5'i ağartma proseslerinden kaynaklanmaktadır (Bahadır, 2012).

Merserizasyon işlemi, tekstil malzeme özelliklerinin geliştirilmesi, değiştirilmesi amacıyla kumaşların veya pamuklu ipliklerin işlenmesi işlemine denir. Pamuklu iplikler düşük sıcaklıklarda sodyum hidroksit çözeltisine batırılır, alkalinitesini gidermek amacıyla çalkalayarak yıkanır. Hidroklorik yada sülfürik asit

kullanımı ile nötralize işlemi yapılır. Böylece atık çıkış suyunda aşırı deşarj engellenir. Merserizasyon işlemiyle maddeye parlaklık kazandırılır (Yıldız, 2020).

Boyama işlemi, kumaşa, ipliğe, life istenilen renkleri vermek için kullanılan bir işlemdir. Boyama işlemi çeşitli kimyasallar ve yeni boyalar eklenerek çeşitli şekillerde gerçekleştirilir. Boyama işlemi elyaflar için yüksek sıcaklıkta bir boya çözeltisi ile yapılmaktadır. Boyama sonrası proseslerde, bazı boyalar, boyar maddeler sürekli boya eriyiği içinde kalır çıkış suyunda da bulunurlar (Yıldız, 2020).

Apreleme işlemi, kumaşın fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştikten sonra tekrar işleme tabi tutulmasıdır. Apreleme işlemi yapılarak kumaşın görünüş, sağlamlık, yumuşaklık, parlaklık ve pürüzsüzlük katılır. Apreleme işlemi için kullanılan kimyasallar; dekstrin kolası ve nişasta, doğal ve sentetik balmumu, amonyum, sentetik reçineler ve çinko klorit, çeşitli özel kimyasallar ve yumuşatıcı kimyasallardır, bu maddelerin kullanılmasının nedeni kumaşın kalitesini artırma, su geçirmeme, küflenmeme ve yanmazlık özellikleri kazandırmak için yapılır (Bahadır, 2012).

1.2. Tekstil Endüstrisi Atık Suları

Tekstil endüstri atık sularında uyulması gereken standartların belirlenmesi, uygun arıtma aşamalarının planlanabilmesi ve arıtma sisteminin seçimi için, atık su karakterinin bilinmesi, proses çeşitliliği ve tesis içi üretim aşamalarının dikkate alınıp bir sınıflandırma yapılması gerekmektedir.

Son zamanlarda kirlenmiş su havzaları temiz suya ulaşımı zorlaştırmaktadır. Tekstil endüstrisi, kâğıt, baskı, demir-çelik, petrol, pestisit, boya, solvent ve eczacılık endüstrilerinde yüksek miktarda su ve organik bazlı kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Aksu, 2005). Her kullanılan kimyasalın doğaya bir şekilde dönüşü olmaktadır. Tekstil endüstrisindeki atık sular yüksek debilerinden ve içeriklerinden dolayı alıcı ortam için olumsuzluklar yaratmakta ve arıtılması gerekmektedir. Üretilen boyaların % 2'si atık sularla karışmakta ve bunun sonucunda da önemli oranda renkli atık su oluşmaktadır. Sudaki renk canlı bitki ve hayvan yaşamını olumsuz olarak etkilemektedir (Aksu, 2005).

Tablo 1.1. Tekstil endüstri sektöründe atık su oluşturan işlemler (Bahadır, 2012)

Alt Katagoriler	İşlemler
Yapağı yıkama	Yıkama, durulama işlemi
Yünlü kumaşın son işlemleri	Boyama, karboniz ve yıkama, ağartma, yıkama, durulama, dinkleme, yıkama
Az su kullanan işlemler	Haşılama işlemi
Dokunmuş kumaş son işlemler	Haşıl sökme, pişirme ve yıkama, merserizasyon – yıkama, ağartma – yıkama, boyama yıkama, baskı, apreleme - ikmal
Örgü kumaş son işlemler	Yıkama, pişirme – ağartma, boyama, baskı, apre – ikmal
Halı üretimi son işlemler	Boyama ve baskı, kurutma, lateks kaplama
Stok elyaf son işlemler	Boyama, ağartma, merserizasyon, yıkama
Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi	Yapıştırma
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	Durulamalar
Koza işleme ve doğal ipek üretimi	Pişirme, ipek çekimi, serisin giderme, ağartma, boyama, yıkama, avivaj, şarj

Tekstil atık suları çoğunlukla grimsi renktedir veya ana renk ile boyanmıştır. Ana kirletici parametreler BOİ₅, KOİ, AKM, gres, toplam krom, fenol ve kükürttür. Atık, kirlilik yoğunluğu ve hacmi açısından uç değerler sergiler; bazen toksik bileşikler de içerebilir.

Atık suyun özelliklerini belirleyen başlıca faktörler;

1. Üretilen elyafın cinsi,
2. Tekstil prosesinin tamamını kapsayan temel işlemler,
3. Proseste kullanılan kimyasallar,
4. Fabrika çalışma kontrollerinin ne ölçüde uygulandığı (Bahadır, 2012)

1.2.1. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Genel Karakteri

Tekstil endüstrisi sektörü üretim aşamasında haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, boyama, presleme ve temizleme işlemlerinde çok fazla su kullanılmaktadır, tekstil atık suyunun debisi bu yüzden yüksektir. Tekstil endüstrisinde üretim aşamasında boyalar ve çeşitli kimyasallar kullanıldığı için

tekstil atık suyunda da kimyasal çok miktarda bulunur. Bu nedenle arıtılması zor olan endüstriyel bir atık sudur. Çeşitli organik maddeler, ağır metaller, çözünmüş tuzlar, renkler ve bulanıklık içeren bu sular, yüksek pH, yüksek sıcaklıkta alıcı ortama verilir ve alıcı ortamın şartlarını tamamıyla değiştirmektedir, bu nedenle alıcı ortama verilmeden bir ön arıtma gerektirmektedir (Bahadır, 2012).

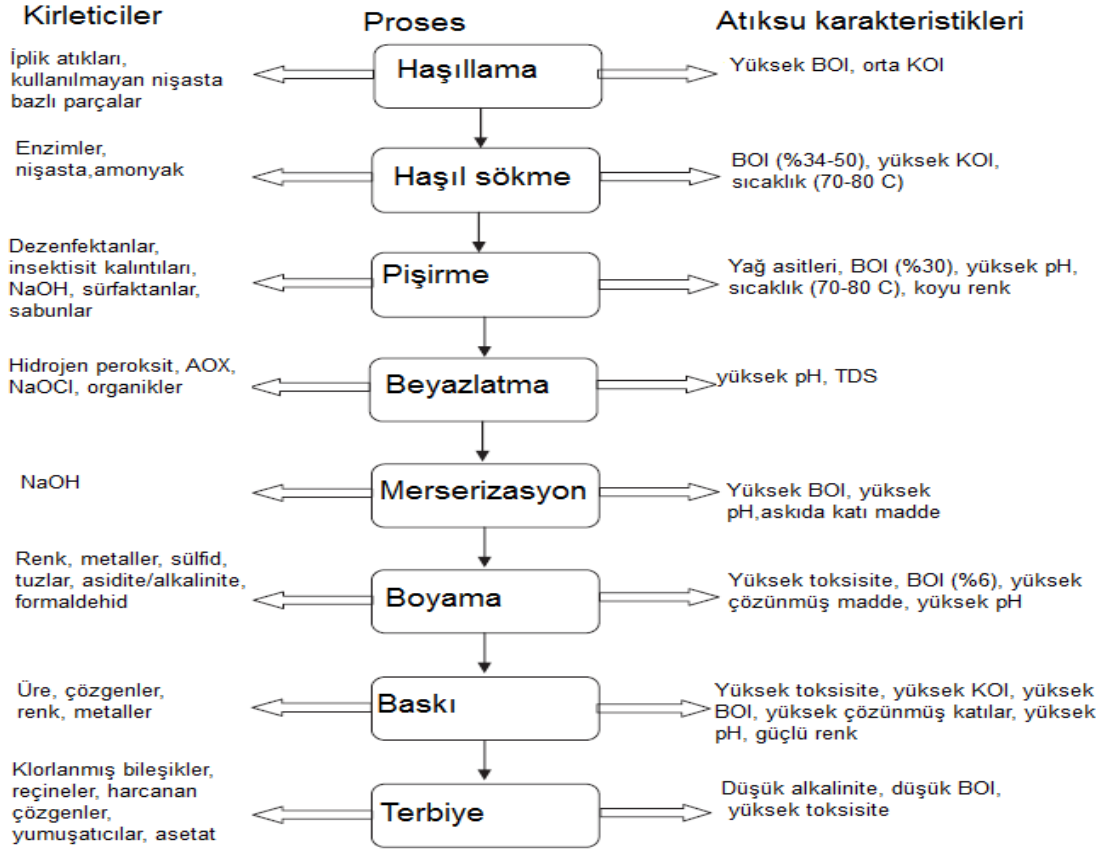
Tekstil Endüstrisi atık sularının içeriği üretim aşamasındaki kullanılan liflere göre değişkenlik gösterir. Tekstil atık suları içeriğinde bazı ağır metaller, kromik asit, arsenik, Na₂S, değişik organik ve inorganik boyar maddeler, tekstil lifleri, yüksek oranda KOİ, BOİ, AKM içerirler. Tekstil endüstrisi atık suları boyalı atık sulardır (Yıldız, 2020). Tekstil Endüstrisinde boyama işlemi sıcak boya çözültüsüyle yapılır boyama işlemlerinden sonra atık suların sıcaklığı yaklaşık 40°C'ye ulaşmaktadır, bu durum ortamda ısıl kirlenmeye yol açar, alıcı ortamın doğal ortam sıcaklığının farklanması, ekolojik yaşam dengesinin ve su kalitesinin bozulması gibi olumsuz etkileri olmaktadır (Yıldız, 2020).

Tekstil atık suları renk yoğunluğu ve KOİ değerlerine göre tekstil atık suları; düşük şiddetli, orta şiddetli ve yüksek şiddetli atık sular olarak üç gruba ayrılır. KOİ değeri 800 mg/L den az olan atık sular düşük şiddetli atık sular, 800-1600 mg/L arasında ise orta şiddetli atık sular ve 1600 mg/L'nin üzerinde yüksek şiddetli atık sular olarak sınıflandırılmaktadır. Tekstil atık suyunun renk yoğunluğu bu sınıflandırmayla orantılıdır, bağlı kirlilik derecesi istisnai durumlara yol açabilmektedir (Lin & Peng, 1994).

Tablo 1.2. Tekstil Atık Sularının Renk Yoğunluğuna Göre Genel Özellikleri (Lin & Peng, 1994)

Tip	BOİ (mg/L)	KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	Sıcaklık (°C)	Yağ (mg/L)	İletkenlik (µS)
Yüksek Şiddetli	500	1500	250	28	50	2900
Orta Şiddetli	270	970	137	28	21	2500
Düşük Şiddetli	100	460	91	31	10	2100

Tekstil endüstrisinin olmazsa olmaz ana basamakları vardır, bu işlemler her tekstil fabrikasında olan işlemlerdir, bu işlemlerden çıkan kirleticiler ve özellikleri Şekil 1.1. de görüldüğü şekilde açıklanmaktadır.



Şekil 1.1. Tekstil endüstrisinin çeşitli basamaklarında ana kirleticiler (Bahadır, 2012)

Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan kimyasalları Tablo 1.3. te görüldüğü şekilde sanayide kullanılan basamağın fonksiyonu ve çıkan kimyasalları sınıflandırabiliriz.

Tablo 1.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Bulunan Kimyasallar (Sevimli, 2000)

Tanımlama	Örnekler	Fonksiyon
Tuzlar	• Sodyum Klorür • Sodyum Sülfat • Magnezyum Sülfat	• Boyanın Elyafa Geçirilmesi • Elyafın Zeta Potansiyelini Nötralize Etmek • Geciktirici
Asitler (Mineral)	• Hidroklorik Asit • Sülfürik Asit • Fosforik Asit • Borik Asit	• PH Kontrolü • Nötralizasyon • Reçine Artıklarının Temizlenmesi • Arta Kalan Boyaların Temizlenmesi
Asitler (Organik)	• Formik Asit	• PH Kontrolü

	<ul style="list-style-type: none"> • Asetik Asit • Oksalik Asit • Sitrik Asit 	<ul style="list-style-type: none"> • Reçine Küründe Katalizör
Alkaliler	<ul style="list-style-type: none"> • Kostik • Soda Külü • Sodyum Bikarbonat • Amonyak • Sodyum Metasilikat • Potasyum Ortosilikat • Sodyum Pirofosfat • Boraks • Disodyum Fosfat 	<ul style="list-style-type: none"> • PH Kontrolü • Reaktif Boyalarla Boyanan Elyafın İçin Aktivatör • Nötralizasyon • Merserizasyon
Tampon Çözeltiler	<ul style="list-style-type: none"> • Monosodyum Fosfat 	<ul style="list-style-type: none"> • PH Kontrolü
Ayraçlar	<ul style="list-style-type: none"> • Etildiamin Tetraasetik Asit 	<ul style="list-style-type: none"> • Kompleks Sertlik Sağlama • Geciktirici • Boyanın Elyafa Uygulamasını Düzenleme
Disperse Olan Ve Yüzey Aktif Maddeler	<ul style="list-style-type: none"> • Anyonik • Katyonik • Non-İyonik 	<ul style="list-style-type: none"> • Dispers Boyalar • Yumuşatıcılar • Boyanın Elyafa Uygulamasını Düzenleme
Oksidanlar	<ul style="list-style-type: none"> • Peroksit • Sodyum Klorit • Sodyum Hipoklorit • Perkarbonat • Perborat • Periyodat • Permanganat • Dikromat 	<ul style="list-style-type: none"> • Arta Kalan Boyaların Çıkarılması
İndirgeyici	<ul style="list-style-type: none"> • Sodyum Hidrosülfid • Bisülfid • Tiyosülfat • Tiyoüre Dioksit 	<ul style="list-style-type: none"> • Vat Ve Sülfür Boyalarının Çözündürülmesi • Arta Kalan Boyaların Giderilmesi
Taşıyıcılar	<ul style="list-style-type: none"> • Fenil Fenoller • Klorlu Benzenler 	<ul style="list-style-type: none"> • Absorpsiyonu Artırıcı
Ağır Metaller	<ul style="list-style-type: none"> • Bakır • Krom • Kobalt 	<ul style="list-style-type: none"> • Boyanın Elyafa Tutunmasını Arttırmak
Bükücü Yağlar	--	<ul style="list-style-type: none"> • Bükme Prosesine İlave Edilir

1.2.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Çevreye Yaptığı Etkiler

Çevre kirliliği, bütün canlı ve cansız varlıkların yaşamlarını etkileyen, telafi edilemeyecek düzeyde niteliklerini bozan, yapısal zararlar veren tehlikeli maddelerin su, hava veya toprağa karışması olayıdır ve çevrenin ekolojik, doğal dengesinin bozulmasıdır (Çiçekçi, 2019).

Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiği kimyasal maddelerin ve boyaların alıcı ortama verilmesiyle çevreye büyük oranda zarar vermektedir. Üretimde kullanılan sentetik boyalar işleme ve imalat işlemleri sırasında kaybolur ve kaybolan bu boyaların birçoğu atık sular ile alıcı ortama verilir. Boyarmaddeler doğada yaşanan kimyasal, biyokimyasal, fotokimyasal bozunmalara karşı direnç gösterir, alıcı ortamlarda kalıcı ve inatçıdır. Sulardaki renk nedeniyle güneş ışığının geçişinin azalması ile çözülmüş oksijen oranında azalma olur ve suda yaşayan canlıların dengesi bozulur. Yüksek alkaliniteye sahip olan organik yüklü atık sular, alıcı ortamların oksijenini bitirerek alıcı ortamda anaerobik bir süreç başlatır. Suyun kokusunu ve rengini değiştirir, fiziksel özelliklerinin bozulmasına neden olur (Çalışkan, 2019).

1.2.3. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

Tekstil endüstrisi atık sularının alıcı ortam deşarj standartları 31.12.2004 tarih ve 25687 sayı ile Resmî Gazetede yürürlüğe giren Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne (SKKY) tabidir. Ayrıca 24/4/2011 tarihinde düzenleme getirilerek renk parametresi eklenmiştir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Tekstil sanayi sektörü; açık elyaf, iplik üretimi ve terbiyesi, dokunmuş kumaş terbiyesi, pamuklu tekstil ve benzerleri, çırçır sanayii, yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri, örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri, halı terbiyesi ve benzerleri, sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

SKKY'ne göre tekstil endüstrisi, yedi alt kategoride incelenmektedir;

1. Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye,
2. Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri,
3. Pamuklu Tekstil ve Benzerleri,

4. Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri,
5. Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri,
6. Halı Terbiyesi ve Benzerleri,
7. Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri (SKKY, 2004).

1.2.4. Tekstil Endüstrisi Atık Suları Arıtma Yöntemleri

Tekstil atık sularının arıtılma yöntemleri fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım yöntemleri olmak üzere dört grupta incelenir. Tekstil atık suyunun arıtma teknolojisi, tekstil bitim prosesindeki işlemler, kullanılan kimyasal maddeler, geri devir ve suyun korunması işlemleri karakterinin bozulmaması için önemlidir (Yıldız, 2020). Tekstil atık sularının arıtılmasının ilk aşamasında sudan kolay ayrılabilen çökebilir katılar, yağ filmleri, kumaş parçacıkları ve diğer hafif bileşikler atık sudan ayrılır. Birincil aşamanın bitiminde atık su büyük oranda organik madde içerir. İkincil arıtma sonunda asılı katı taneciklerin ve biyolojik olarak parçalanabilecek organik maddeler uzaklaştırılır. Arıtmanın üçüncü arıtma aşamasında, ikincil arıtma aşamasından sonra kalan düşük konsantrasyonlardaki organik maddeler ayrıştırılır. Boya içeren atık sulardan rengin giderilmesi için tek bir işlem yoktur. Bu işlemlerin seçimi atık suyun içeriğine göre değişmektedir. Arıtımda kullanılan yöntemler kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemlerdir (Doğan, 2017).

Tablo 1.4. Tekstil atık sularına uygulanabilecek çeşitli arıtma yöntemleri (Yıldız, 2020)

Fiziksel Yöntemler	Kimyasal Yöntemler	Biyolojik Yöntemler	İleri Arıtma Yöntemleri
Adsorpsiyon	Oksidasyon	Aerobik Arıtma	Demineralizasyon
Izgara, elekler	İndirgeme	Aneorobik Arıtma	Adsorpsiyon
Destilasyon	Nötralizasyon		Azot giderme
Isıtma	İyon değiştirme		Dezenfeksiyon
Filtrasyon	Kimyasal arıtma		Karbonizasyon
Çökeltme	Kataliz		Aktif Çamur
Dondurma			İyon değiştirme
Yakma			Kimyasal arıtma

1.3. Boyar Maddeler

Boyalar, kumaş veya lif gibi malzemeleri renklendirmek için kullanılan maddelerdir (Erkan, 2013). Boyama işlemi fiziksel bir işlemdir (Tantekin, 2006). Her

renk veren madde boyar madde değildir. Boyar madde ile boyama, boya ile boyama aynı şey değildir. Renklendirme, genellikle bir süspansiyon veya çözelti şeklinde çeşitli boyama yöntemleriyle yapılır. Boyar madde ile boyanan malzemenin yüzey yapısı kimyasal veya fizikokimyasal olarak değişir. Boyalı yüzeyler yıkama, çizme, silme gibi fiziksel işlemlerle eski hallerini alamazlar (Erkan, 2013).

1.4. Boyar Maddelerin Özellikleri

Renk kazandırmak için geçmişte bitki köklerinden elde edilen doğal geleneksel kök boyalar kullanılırken, günümüzde daha ucuza daha çok boyama kapasiteli kimyasal yapıları boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler sentetik yapıdadır, kimyasal yapıları değiştirilebilir (Arslan, 2004). Sentetik boyalarda, doğal yolla elde edilen boyalardaki solma, renk karışımı yaşanmaz hale getirilir. Sentetik boyalar, doğal boyalara göre daha kolay üretilir, ekonomik olması, yüksek mukavemet ve renk çeşitliliğine sahip olması gibi nedenlerden daha çok kullanılmaktadır. Boyar maddeler oksokrom veya antioksochrom grupların kromojen gruplara bağlanmasıyla oluşur. Boyar maddelerin tekstil endüstrisinde kullanım sebebi renkliliği, elyaf üzerine bağlanabilmesi, dayanıklı olmasıdır (Öçsoy, 2019).

1.5. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar (Erkan, 2013). Genel olarak boyar maddeler boyama özelliklerine göre Tablo 1.5. teki gibi üç grupta incelenebilir (Fu and Viraraghavan, 2002).

Tablo 1.5. Boyama özelliklerine göre boyalar

Boya Adı	Boya Özelliği
1. Katyonik Boyarmaddeler	Bazik Boyarmaddeler Direkt Boyarmaddeler
2. Anyonik Boyarmaddeler	Asit Boyarmaddeler Reaktif Boyarmaddeler
3. İyonik Olmayan Boyarmaddeler	Dispers Boyarmaddeler

1.5.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler katyonik boyar maddeler; alt gurubu bazik boyar maddeler, anyonik boyar maddeler; alt gurubu direkt, asit, reaktif boyarmaddeler, iyonik olmayan boyar maddeler; alt gurubunda; dispers boyarmaddeler olarak sınıflandırılarak incelenir.

1.5.1.1. Katyonik Boyar Maddeler

Katyonik boyar maddeler, sulu çözeltilerde renkli pozitif yüklü katyon ve renksiz negatif yüklü anyon şeklindedir. Boyama işleminin, iyon değişimi reaksiyonu ile oluştuğu düşünülmektedir. Katyonik boyar maddeler ile açıktan koyuya akrilik lifleri bütün tonlarda boyama yapılabilmektedir. Bazik boyar maddeler su ortamlarında yüksek toksisiteye neden olur. Ancak uygun şartlarda boyar maddenin yaklaşık % 99'a yakını boyanarak elyafa geçer (Sevimli, 2000).

1.5.1.2. Bazik Boyar Maddeler

Bazik boyarmaddeler organik bazların hidroklorürleri şeklindedir, katyonik grubu renkli bölümünde taşınır. Pozitif yüklerinde N ve S atomu içerirler. Bu nedenle bazik (proton alan) olarak etki ederler, anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Poliakrilonitril, yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar (Yıldız, 2020). Elyaf ile boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmaddenin katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla birleşerek tuz oluşturur. Bu boyama işlemi artık çok kullanılmamaktadır. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür. Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir (Toprak, 2010).

1.5.1.3. Anyonik Boyar Maddeler

Direkt boyar madde, asit boyar madde, reaktif boyar madde, olmak üzere üçe ayrılır. Suda çözünen gruplardandır bunlar sülfonik ($-SO_3^-$), karboksilik ($-COO^-$) asitlerinin sodyum tuzlarını içerirler (Kule, 2014).

1.5.1.4. Direkt Boyar Maddeler

Suda çözünürlükleri düşük yaş haslıklarına sahiptirler. Uygulaması kolay, parlak renkler için uygun değildir. Direkt boyarmaddeler genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapıları bakımından direkt boyar maddeler ve asit boyarmaddeler arasında bir sınır yoktur. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar (Yıldız, 2020). Ön işlem olmaksızın doğrudan boyama yapılabilmektedir. Suyu karşı

dayanıklılıkları sınırlıdır. Elyafın iç misellerinde hiç bir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler (Aytaç, 2011).

1.5.1.5. Asit Boyar Maddeler

Bu boya uygulamalarının asidik banyolarda (pH: 2-6) yapılması ve organik asitlerin tuzları olması sebebiyle bu adı almıştır. Suda çözünürler, 60-80 C⁰'de, düşük ve nötr pH değerlerinde kullanılır. Yaş haslıkları zayıftır. Asit boyarmaddeler, öncelikle, yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır, kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer, elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir. Özellikle parlak renkler olmak üzere çok fazla renk tonu elde edilir (Yıldız, 2008).

1.5.1.6. Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyalar, selülozik malzemelerle kimyasal olarak reaksiyona girer ve kovalent bağlar oluşturur, bu nedenle yıkamaya dayanıklıdır. Soğuk çözeltilerde dahi boyanabildikleri için enerji tasarrufu sağlarlar. Küçük molekülü bu boyalar yüksek difüzyon hızlarına sahiptir. Bu nedenle boyama işlemi çok kısa sürede gerçekleşir (Yıldız, 2020). Reaktif boyar maddeler parlak yapıları hızlı uygulanabilirliği ve düşük maliyetinden dolayı tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan boyar madde tipidir (Doğan, 2017).

1.5.1.7. İyonik Olmayan Boyar Maddeler

Dispers boyarmaddeler bu guruba dahildir. Yapılarında hem asidik hem bazik guruplar bulundurur.

1.5.1.8. Dispers Boyar maddeler

Boyama işlemi sırasında boya, difüzyon yoluyla dispersiyon ortamından hidrofobik liflere çekilir. Difüzyon boyamada yavaştır. Dispers boyalar ağırlıklı olarak polyester, naylon ve akriliklerin boyanmasında kullanılmaktadır (Yıldız, 2020). Dispers boyar maddeler amino ve hidroksil grubu içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerektiren uygulamaları söz konusudur bu durum düşük sıcaklıktaki dereceleri daha iyi olan boyaların kimyasal reaksiyonlardaki ivmesini azaltmaktadır (Doğan, 2017).

1.5.2. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeler çözünlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak ikiye ayrılmaktadırlar.

1.5.2.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Suda çözünen boyar madde molekülleri en az bir tuz oluşturan grup taşır. Boyar madde sentez işleminde kullanılan başlangıç malzemeleri suda çözünür bir grup içermiyorsa, bu grubun boya grubuna sonradan eklenmesiyle çözünlük sağlanabilir. Tercih edilen yöntem, başlangıç materyalinin boyar madde sentezinde iyonik gruplar içermesidir. Suda çözünen boyalar, tuz oluşturan grupların doğasına göre üç sınıfa ayrılır (Erkurt, 2008).

- Anyonik suda çözünür boyar maddeler: Suda çözünür gruplardır, içeriğinde sülfonik asidin sodyum tuzunu (-SO₃⁻) ve karboksilik asidin bir miktarını (-COO⁻) içermektedir.
- Katyonik suda çözünür boyar maddeler: Molekülde çözünlüğü sağlayan katyonik grup (-NH₂) asit ile tuz olarak bulunmaktadır.
- Zwitter iyonik karakterli boyar maddeler: Moleküllerinde içerik olarak asidik ve katyonik gruplar içermektedir. Bunlar iç tuzları oluşturmaktadır (Doğan, 2017).

1.5.2.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Suda çözünmeyen boyar maddeler çeşitli gruplara ayrılır bunlar;

1. Substratda çözünen boyar maddeler: Suda çok ince süspansiyonlar halinde bulunurlar, sentetik elyafa uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa dahildir. Sudaki çözünlükleri eser miktardadır.
2. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyar maddeleri de denir. Sprey yada lak halinde uygulanır. Vaks, petrol ürünleri, matbaa mürekkebinin renklendirilmesi işlemlerinde kullanılırlar (Nas, 2006).
3. Geçici çözünlüğü olan boyar maddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözüldükten sonra elyafa uygulanırlar. Sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe boyar maddeleri ve kükürt boyar maddeleri bu prensiple uygulanırlar.

4. Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyar maddelerden farklı yapıda bileşiklerdir (Uçar, 2009).

1.5.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

1.5.3.1. Azo Boyar Maddeler

Yapısında bir yada birden fazla azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. Organik boyar maddelerin en önemli sınıfıdır, sayı olarak diğer bütün boyar maddelerin sayısı kadardır. Küpe boyar maddeleri ve kükürt boyarmaddeleri haricinde diğer tüm boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Alifatik gruplar içeren azo boyar maddelerinin renk şiddetleri çok azdır. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri değişiktir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilebilir. Moleküldeki azo grubuna göre adlandırılırlar bunlar; mono-, dis-, tris-, tetrakis- ... azo boyar maddeleri olarak adlandırılırlar. Bu boyar maddeler tekstil, lak-boya, poliografiya, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik elyafların boyanmasında ve diğer sanayii alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Erkurt, 2008).

1.5.3.2. Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler

Nitro boyalar, fenol, naftol, aromatik aminlerin nitro grubu içeren boyar madde çeşitleridir. En eski sentetik boyar maddelerdendir. Bu boyar maddeler yapısında nitro ve sulfo grup içerirler ve bu nedenle asidik özellik göstermekte ve sınıflandırmaya göre asidik boyar madde grubunda yer almaktadırlar. Ticari açıdan çok önemli değildirler, ilk kez ticari olarak kullanılan çeşidi pikrik asittir (Altunay, 2010).

1.5.3.3. Polimetin Boyar Maddeler

Polimetin boyar maddeleri renkli boyar maddelerin arasında büyük bir bölümünü oluşturmaktadırlar. Yapıları mezomer sistem ile anlatılır. Yapısında X ve Y sayıda metin grupları içerirler, konjuge zincirlerle bağlıdır. Bunlardan biri elektron-alıcısı, diğeri elektron-vericisi olarak görev yaparlar. Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyar maddelerini sınıflandırılırlar. q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyar maddeleridir. Metin zincirinin uzunluğuna göre de sınıflandırılırlar. Zincirde n=0 olur ise monometin boyar maddesi, n=1 olursa trimetin, n=2 olursa pentametin boyar maddeleri adı verilmektedir (Erkurt, 2008).

1.5.3.4. Arilmetin Boyar Maddeler

Arilmetin boyar maddeler için genel formül $Ar-X=Ar$ olarak ifade edilmektedir. Bu formülde X, $-CH=$ veya $-N=$ olabilmektedir. Haslıkları yeterli değildir, bu nedenle tekstil alanında nadiren kullanılmakta, tıp ve biyoloji alanında kullanımları vardır (Doğan, 2017).

1.5.3.5. Karbonil Boyar Maddeler

Moleküler yapılarında konjuge bir çift bağ ve iki veya daha fazla konjuge karbonil grubu boyar madde içeren bileşiklere karbonil boyar maddeler denir. İndigo ve antrakinin olmak üzere ikiye ayrılır. Bu bileşiklerin karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sisteminin varlığında dahi uzun dalga boylu adsorpsiyonlar oluşturabilmektedir (Doğan, 2017).

1.5.3.6. Kükürt Boyar Maddeler

1879 yılında pamuk ve keteni boyamak için hammadde olarak üretilmiştir. Suda çözünmezler, bazik ortamlarda indirgeyici maddeler yardımıyla çözülebilirler. Sülfür boyaları, hidrojen bağı ve Van der Waals kuvvetleri yoluyla selüloz liflerine bağlanır. Yapılarında kükürt atomları içeren, genellikle sodyum sülfür çözeltisinde boyanmış bir boya sınıfıdır. Daha çok haki, lacivert, kahverengi ve siyah gibi koyu ve mat renklerde kullanılır. Ucuzdur, klor haslığı zayıftır. Uzun süreli depolamada kumaşın mukavemetini azaltır ve renkleri değişebilir, parlak renkleri yoktur (Doğan, 2017).

1.5.3.7. Direkt Boyar Maddeler

Direkt boyar maddeler sülfonik, ya da karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapıları bakımından direkt boyar maddeler ve asit boyar maddeler arasında sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından sınıflandırılırlar (Aytaç, 2011). Boyar madde çözeltisinden doğrudan çekilirler. Elyafın iç misellerinde depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direk boyar maddeler, sulu çözeltide çift iyon şeklinde bulunurlar. Yaş haslıkları sınırlıdır, boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir (Doğan, 2017).

1.5.3.8. Mordan Boyar Maddeler

Mordan boyar maddeler doğal ve sentetik boyar maddelerden oluşur. Genellikle alüminyum, krom, kobalt, bakır, nikel ve demir tuzlarıyla kuvvetli bir şekilde reaksiyona girebilen ve renkleri metal kompleksler içerirler. Mordan boyar

maddeler içeriğindeki toksik metal tuzları nedeniyle çok az kullanılmaktadır (Doğan, 2017).

1.5.3.9. Küpe Boyar Maddeler

Molekülünde en az iki oksijen atomu içeren renkli bileşiklerdir. Kaba, ince ve çok ince toz durumları mevcuttur. Bu boyalar karbonil grupları içerir ve suda çözünmezler. Sadece indirgenerek suda çözünür hale getirilerek renklendirme amacıyla kullanılırlar. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır (Doğan, 2017).

1.5.3.10. İnkişaf Boyar Maddeler

Tekstil malzemeleri üzerinde çözünmeyen azo boyar maddeler oluşturmak için kullanılan boyar maddelerdir. İnkişaf boyar maddeleri, azoik boyar madde çeşidindedir. Daha az kullanılırlar ve parlak kırmızı tonları için çok popülerdir. Ardından sarı ve siyah gelir bununla birlikte turuncu, kahverengi, menekşe ve diğer renk çeşitleri de oluşturulur (Doğan, 2017).

1.5.3.11. Metal-Kompleks Boyar Maddeler

Bir çeşit asit boyar maddesidir. Asıl renk veren maddenin yanı sıra yapısında krom, nikel veya kobalt metallerinin bir veya daha fazla atomunu içeren büyük moleküllü boyar maddelerdir (Doğan, 2017). Krom kompleksi daha çok yün, poliamit, bakır kompleksi ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir. Ucuzdur, ışık ve yaş haslıkları iyidir, canlı ve parlak değildir. Migrasyon yetenekleri iyi değildir (Nas, 2006).

1.5.3.12. Pigment Boyar Maddeler

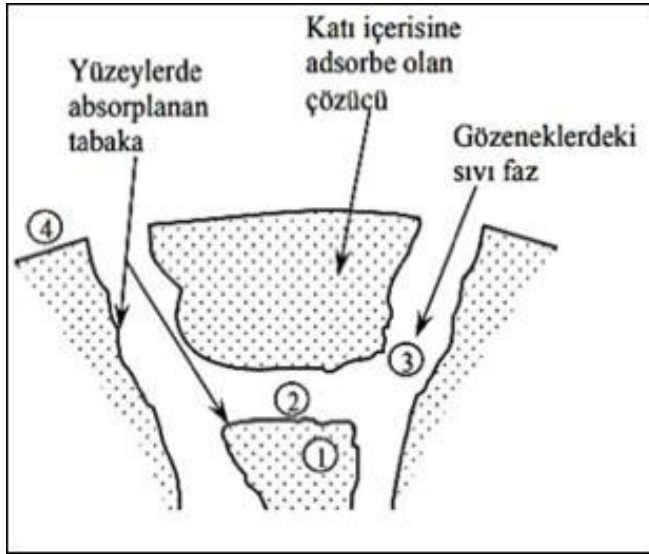
Işık haslıkları orta ve iyi dercededir. Koyu renklerde sürtünme haslığı iyi değildir. Boyar maddelerin özel bir grubu olan pigment boyar maddelerin tekstil elyafa karşı affinitesi yoktur, reçine gibi bağlayıcı bir madde yardımıyla elyafa fikse edilirler. Bunların üstünlüğü elyafın kimyasal bileşimine ve histolojik yapısına bakmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir, önemi baskıda artmaktadır (Karaoğlu, 2007).

1.6. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon teorisi ve mekanizması gazlar için ilk olarak 1773'te Scheele ve daha sonra 1777'de A. Fontana tarafından keşfedildi. 1814'te Saussure ilk

analitik çalışmasını yaptı. 1881'de Kayser adsorpsiyon terimini inceledi (Akyol, 2020).

Adsorpsiyon tanımı, bir fazdaki iyon veya moleküllerin başka bir fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemidir, molekül iyon veya atomların katı yüzeylere bağlanması olarak tanımlanır. Başka bir ifadeyle, adsorpsiyon, kirleticilerin bir yüzey yada yüzey ara kesitinde kirletici maddenin birikmesi ve konsantrasyonunun artması olayıdır. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı veya gaz-katı fazları arasında gerçekleşebilmektedir. Bu iki farklı fazları ayıran yüzeylere "ara yüzey" denir (Doğan, 2017). Katı veya sıvı moleküllere etki eden çekim kuvvetleri dengeli bir şekilde devam eder. Konsantrasyon değişimi artıyorsa pozitif adsorpsiyon, azalıyorsa negatif adsorpsiyon olarak adlandırılır. Genellikle çözücünün adsorplandığı durumlarda negatif adsorpsiyon meydana gelir (Akyol, 2020).



Şekil 1.2. Adsorpsiyon mekanizması (Yalvaç, 2018)

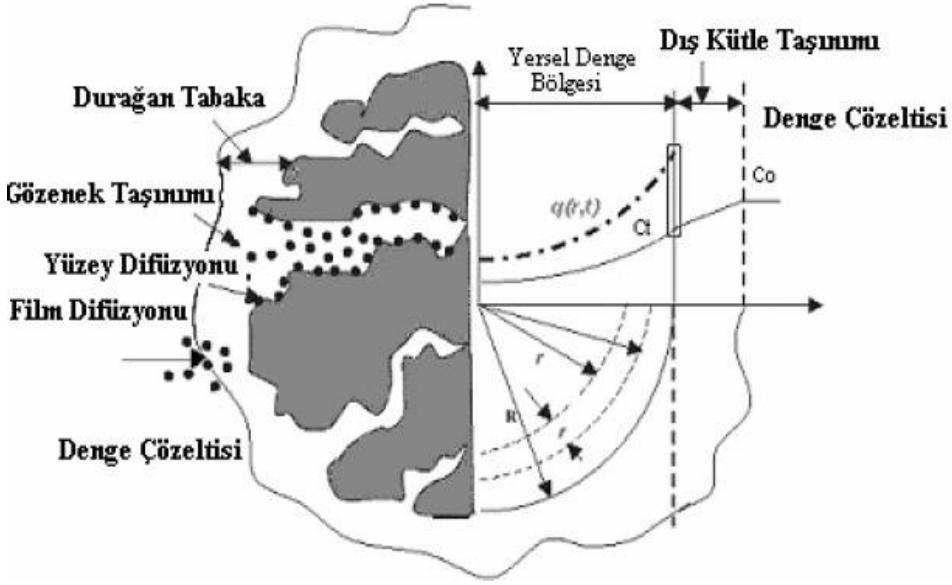
Adsorpsiyon dört aşamada gerçekleşir;

1.Svı katı ara yüzeyine doğru olan difüzyona bulk difüzyon denmektedir.

2.Film difüzyonu meydana gelir ve adsorbentin gözeneklerine doğru ilerleyen adsorbat molekülleri yüzeydeki durağan kısımdan geçerek sıvı, katı ara yüzeye doğru ilerleyerek devam eder.

3.Amaç farklı boyutlardaki gözeneklere adsorplanarak maddelerin taşınması işlemidir bu olay gözenek difüzyonu olarak adlandırılır.

4.Adsorbentin uyumlu boyutlardaki gözeneklerde tutunmasıdır. Adsorpsiyon olayı adsorpsiyonun desorpsiyona eşit olduğu ana kadar devam eder (Yıldız, 2020).



Şekil 1.3. Kirleticilerin çözeltilerden adsorbentin gözeneklerine taşınması (Yücel, 2019)

Adsorbat; adsorplanan maddeye, adsorplayan katı maddeye ise adsorbent veya adsorbent denir (Yıldız, 2020). İyi bir adsorbentin sahip olması gereken bazı özellikler; Ucuz, bol miktarda olması, kolay elde edilebilmesi, tasarımının kolay, kolaylıkla rejenere edilerek tekrar kullanılabilmesi, toksik kirleticilere karşı duyarsız olmaması, yan ürün oluşturmaması, çözücü ile kimyasal reaksiyona girmemesi, fiziksel dayanıklılığının olması, yüksek verim elde edilmesi, bir karışımdan ayrılmak istenen maddelere karşı seçici olmasıdır (Çiçekçi, 2019).

Adsorpsiyon prosesi, sudaki toksik yapıları maddelerin, kararlı yapıları halde bulunan ağır metallerin, endüstriyel atık sularda boya ve renk kirleticilerinin, sulardaki koku ve tat, biyolojik yöntemler ile giderilmeyen pestisit maddelerin, deterjan kalıntılarının sudan giderilmesi için su ve atıksu arıtımında ilk olarak tercih edilen yöntemlerdendir (Akyol, 2020).

Matematiksel olarak ifade edersek adsorpsiyon q_e olarak ifade edilir ve birimi mg/g 'dir. q_e adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi veya dengede adsorplanan madde

miktarı olarak ifade edilir. Adsorpsiyon mekanizmasında sistem dengeye ulaştığı anda, adsorbent maddenin birim kütesinin adsorplandığı madde miktarı, derişim, sıcaklık, basınç ya da denge basıncının bir fonksiyonudur (Akyol, 2020).

Adsorpsiyon işleminin denklemi;

$$Q_e = V (C_0 - C_e) / 100 m, \quad (1.1)$$

Q_e ; Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_0 ; Çözeltinin başlangıç ağır metal konsantrasyonu (mg/L),

C_e ; Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan ağır metal konsantrasyonu (mg/L),

V ; Çözeltinin hacmi (mL),

m ; Adsorbent in ağırlığı (g).

Birçok adsorpsiyon olayında üç farklı tür aynı anda yada ardı ardına görülebilmektedir. Bu sebeple bir adsorpsiyon işlemini tek bir tür ile ele alarak ifade edebilmek zordur.

1.6.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

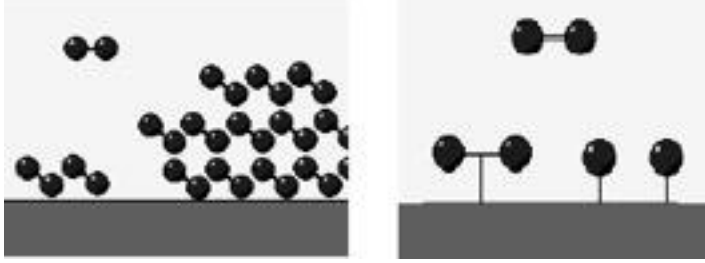
Adsorbent ile adsorplanan madde birbirine zayıf ya da kuvvetli bağlarla bağlanmıştır, bu özellik adsorpsiyon çeşidine bağlıdır. Genel olarak fiziksel, kimyasal ve değiş-tokuş (exchange) adsorpsiyonu olmak üzere üç çeşittir (Mumcu, 2006).

1.6.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon mekanizması moleküller arası düşük çekim kuvvetinden veya Van der Waals çekim gücünden oluşmaktadır. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde herhangi bir yere bağlanmamıştır yüzey üzerinde sürekli hareket halinde bulunmaktadır. Adsorbat adsorbent in yüzeyinde toplanır ve gevşek bir tabaka oluşur ise bu tepkimeye desorpsiyon denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenir ve adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, ama yüzeyi tamamen kaplar, adsorplanan madde katıyı ıslatma özelliğine sahipse ve katı da çok gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir (Çiçek, 2007).

Gevşek halde bulunan adsorbentler kolay bir şekilde diğer fazlara geçişi gözlemlenir. Fiziksel adsorpsiyon, Katı-Katı, Sıvı-Sıvı, Sıvı-Gaz, Katı-Sıvı, Katı-Gaz şeklinde beş farklı tepkimeden oluşmaktadır. En önemli fiziksel adsorpsiyonlar

Katı-Sıvı ve Katı-Gaz tepkimeleridir. Fiziksel adsorpsiyonda denge haline çok hızlı bir şekilde ulaşılabilir. Çevre Mühendisliği uygulamalarında en çok tercih edilen adsorpsiyon tipi fiziksel adsorpsiyondur (Malkoç, 2016).



Şekil 1.4. Fiziksel Adsorpsiyon ve Kimyasal Adsorpsiyon (Yücel, 2019)

1.6.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda tutunma işlemi adsorbent ile adsorplanan arasındaki kimyasal, kovalent bağlar ile gerçekleşir. Moleküller arası kimyasal etkileşim nedeniyle bağlar kuvvetli olduğu için adsorpsiyon tersinmezdir.

Kimyasal adsorpsiyonda yüzeye tutunan partiküller, katı yüzeyi arasında bulunan elektronlar ile yer değiştirir. Fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimleri ile daha kuvvetli bağlar oluşmasını sağlarlar. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlü ve kararlı bir halde olur. Bu tip adsorpsiyon çok az miktarda geri dönüştürülebilmektedir. Tek katmanlı bir yapıya sahiptir. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparıp tutabilmek için çok yüksek seviyede enerji sarf etmek gerekmektedir. Bu nedenle kimyasal olarak adsorbe edilen gazları veya sıvıları ortamdaki uzaklaştırmak zor olacağı için sistemin çok yüksek seviyelerde sıcaklık ile doğru orantılı şekilde ısıtılması gerekmektedir. Kimyasal adsorpsiyon iki şekilde gerçekleşir katı-sıvı ve katı-gaz olmak üzere. Kimyasal adsorpsiyonda elektronik durumlardaki değişiklikler fiziksel yöntemler ile ortadan kaldırılabılır (Akyol, 2020).

Tablo 1.6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Moleküller arası zayıf kuvvetler	Güçlü kovalent bağ
Düşük entalpi: $\Delta H < 20$ kJ/mol	Yüksek entalpi: $\Delta H \sim 400$ kJ/mol
Çok tabakalı adsorpsiyon	Tek tabakalı adsorpsiyon
Düşük sıcaklık (kritik sıcaklıktan)	Yüksek sıcaklık
Düşük aktivasyon enerjisi	Yüksek aktivasyon enerjisi
Tersinir	Tersinmez

1.6.1.3. Değiş-Tokuş (Exchange) Adsorpsiyonu

Değiş-tokuş (exchange) adsorpsiyonu, yüzey ile adsorbent arasındaki elektriksel çekimden kaynaklanır. İyon değişimi bu grupta yer alır. Değiş tokuş adsorpsiyonunda, elektrik yüklerinin zıt olduğu adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü yüksek olan iyonların aynı zamanda küçük çaplı iyonların adsorbe olması tepkimeyi daha kuvvetli hale getirebilir (Mumcu, 2006). Elektrik yükü fazla olan, partikül çapın küçük olduğu iyonlar daha fazla adsorbe olarak tepkimeyi daha kuvvetli hale getirebilir (Akyol, 2020).

1.6.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler, adsorbent yapısı, yüzey alanı ve partikül boyutu, adsorbent çözünürlüğü, adsorbent molekül büyüklüğü, karıştırma hızı, ortam pH değeri, sıcaklık ve temas süresidir (Yıldız, 2020).

1.6.2.1. Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorbentin yüzey alanı, adsorbentin birim ağırlığı başına adsorbe edilen madde miktarı ile belirlenir. Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır ve maksimum adsorpsiyon miktarı yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla granüler yapıya sahip katı adsorbentlerin kullanılması da adsorpsiyon kapasitesini artırır, katı adsorbentler öğütülerek toz haline gelir ve böylece yüzey alanı artırılır, adsorpsiyon miktarı, hızı artmış olur. Adsorpsiyon durumunda adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorbe edilen malzeme miktarı da artar (Çiçekçi, 2019).

1.6.2.2. Adsorbentin Yapısı ve Tanecik Boyutu

Adsorbentin partikül boyutu ne kadar küçük olursa, adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesi o kadar yüksek olur. Bunun nedeni adsorbentin partikül boyutu ne kadar küçük olursa, yüzey alanı artacak bu nedenle adsorpsiyon hızı yüksek olacaktır. Adsorbentin gözenek yapısı, adsorbentin hacmi bünyesindeki miktarı olarak bilinmektedir. Gözeneklilik ne kadar yüksek olursa, adsorpsiyon kapasitesi de o kadar yüksek olur (Çiçekçi, 2019).

1.6.2.3. Adsorbentin Çözünürlüğü ve Molekül Büyüklüğü

Adsorbentin çözünürlüğü ile adsorpsiyon verimliliği arasında ters orantılı bir ilişki vardır. Adsorbentin çözünürlüğü yüksek ise adsorbent ile çözünürlüğün meydana geldiği çözelti arasındaki bağ kuvvetli olmakta ve adsorpsiyon düşük olmaktadır. Su ve atık suların içerdiği bileşikler genellikle iyonik ortamlarda oluşur. Adsorpsiyon yüklü iyonlar için en düşük düzeyde olurken, nötr iyonlar için en yüksek değerlerde gerçekleşebilmektedir (Yıldız, 2020).

Molekül boyutu, adsorbentin moleküler ağırlığı ile ilgilidir, molekülün taşınabilme özelliğinde ve gözeneklere olan difüzyonunda önemli rolü vardır. Adsorpsiyon hızı molekül ağırlığı azaldıkça artar. Aynı adsorbent konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon hızı da artar (Çiçekçi, 2019).

1.6.2.4. Karıştırma Hızı

Genel olarak karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon hızı da artar. Bunun nedeni karıştırma hızı artmasıyla adsorbat ile adsorbent etkileşimi artmakta ve daha yüksek seviyede adsorpsiyon olmaktadır (Yıldız, 2020). Karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu, gözenek difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Genelde düşük karıştırma hız seviyelerinde partikül etrafında bulunan sıvı kalınlığı artış göstermekte ve film difüzyon hızı, adsorpsiyonu sınırlandırmaktadır. Uygun bir hızda karıştırma olursa film difüzyon hızı, hızı etkileyen bir faktör olan gözenek difüzyon noktasına doğru ilerlemektedir (Akyol, 2020).

1.6.2.5. pH

pH hidroksil iyonlarının bir fonksiyonudur. Yüksek pH seviyelerinde adsorbent yüzeyi daha negatif bir duruma gelir ve adsorbatın yüzeyi pozitif yüklü adsorbent ile adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir. Düşük pH 'larda adsorbent yüzeyi pozitif olduğu için ve negatif yüke sahip adsorbent ile adsorpsiyon çok olur.

Adsorpsiyon mekanizmasında yüksek pH değerlerinde katyonik iyonların, düşük pH değerlerinde anyonik iyonların adsorbe olmaları beklenmektedir (Yıldız, 2020).

1.6.2.6. Temas Süresi

Adsorbat ile adsorbent etrafını çevreleyen sıvı film içerisinde bulunan maddenin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon hız seviyesi azalmaktadır (Akyol, 2020). Doygunluk seviyesine ulaşıldığı anda adsorplama olayı dış yüzeyde olmamakta, adsorbentün gözeneklerinde meydana gelmektedir. Adsorpsiyon iç yüzey alanı az olursa, temas süresi artar, adsorpsiyon azalır (Yıldız, 2020).

1.6.2.7. Sıcaklık

Sıcaklık adsorbentlerin ve moleküllerin iyonlaşmasını ve çözünmesini etkiler, porozitesinde farklılıklara yol açabilir. Adsorpsiyon tepkimeleri tepkimenin ekzotermik veya endotermik gerçekleşmesine bağlı olarak sıcaklıkla değişebilir. Adsorpsiyon tepkimeleri genel olarak ekzotermiktir ve sıcaklık düştükçe adsorbentün kapasitesinde, madde miktarı artar. Adsorpsiyonun endotermik olduğu durumda ise, sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak adsorbentün adsorpsiyon kapasitesinde artış meydana gelir. Adsorpsiyon için entalpi değişimleri genel olarak yoğunlaşma ya da kristalleşme düzeyindedir (Yıldız, 2020).

1.6.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta adsorbentlerle adsorbe edilen madde miktarı ile denge basıncı, konsantrasyonu arasındaki ilişkiye denir (Yıldız, 2020). Denge anında adsorplanan gaz moleküllerine miktarına bağlı olarak, denge basıncının, denge sıcaklığının bir fonksiyonudur (Akyol, 2020).

Çözeltiler belirli miktarlarda adsorbent madde ile temas ettiğinde, adsorpsiyon reaksiyonu çözeltideki adsorplanan madde konsantrasyonu ile adsorplayıcı yüzeyine tutunan adsorplayıcı derişimi arasında bir denge anına ulaşılan kadar devam eder.

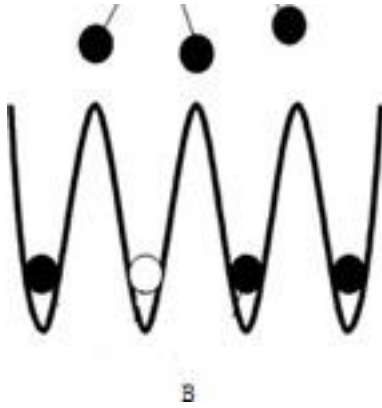
Adsorpsiyon dengeye ulaştıktan sonra, sıvı fazdaki adsorplanan maddenin çözelti konsantrasyonu sabit kalır. Sabit sıcaklıkta bir adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı çözelti konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kabul edilir. Adsorpsiyon dengesini belirlemek için sabit bir sıcaklıkta denge halinde bulunan çözeltide kalan çözünen konsantrasyona karşı, birim adsorbat ağırlığında

adsorbe edilen madde miktarı grafiğe aktarılır ve adsorpsiyon izotermi elde edilir. Bir adsorpsiyonun hangi izoterm ile uyum sağladığını bulmak, deneysel elde edilen verilerin izoterm denklemleriyle anlatılır. Deneysel çalışmalar sonucunda oluşan verilerin doğrusal bir grafik meydana getirmesi izoterm için açıklayıcıdır. Yapılan deneysel hesaplamaların sonucuna göre R^2 'si 1'e yakın olan denklem izotermi bu adsorpsiyon prosesi için en uygun adsorpsiyon izotermi olarak belirlenir. Birden çok izoterm adsorpsiyon için uygunluk gösterebilir (Akyol, 2020).

1.6.3.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeli, 1916'da İrving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için bulunmuştur. Langmuir izoterm modeli tek tabakalı fiziksel adsorpsiyona dayanmaktadır (Yalvaç, 2018).

Langmuir izoterm modeliyle, diğer izoterm modellerine göre katı yüzeylerde meydana gelen tutunmanın fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığına karar verilebilmektedir (Akyol, 2020). Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon, adsorbent başlangıç konsantrasyonu ile beraber doğrusal bir artış gösterir. Maksimum doyma noktasına ulaştığında yüzey tek tabaka ile çevrenmekte ve adsorbe olmuş madde miktarı denge halinde olmaktadır. Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon enerjisi sabittir (Akyol, 2020).



Şekil 1.5. Langmuir (B) izotermi adsorplama şekli (Yücel, 2019)

Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon işlemi yüzeyde tek tabaka halinde meydana gelir. Maksimum adsorpsiyona, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyon işlemidir.

- Adsorpsiyon işlemi bölgeseldir, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.

- Adsorpsiyonun entalpi değeri yüzey kaplamasından bağımsızdır.
- Adsorpsiyon işlemi, katı yüzey üzerindeki bütün noktalarda aynı adsorpsiyon aktivitesini gösterir.
- Adsorplanan maddenin miktarı adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorbent işleminin yüzeyi homojen halde bulunur.
- Gaz fazı molekülleri yüzeydeki adsorpsiyon merkezine adsorbe edilir (Akyol, 2020).

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1.2)$$

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g),

X : Adsorplanan maddenin kütlesi (mg/L),

M : Adsorplayıcının kütlesi (g/L),

C_e : Çözünenin denge konsantrasyonu (mg/L),

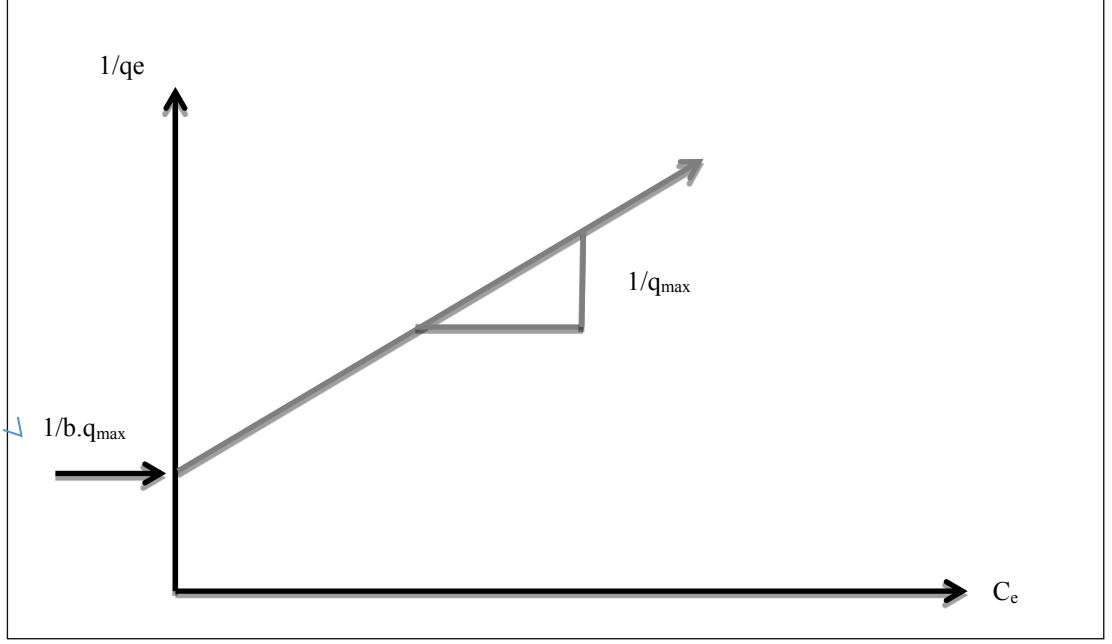
b : Langmuir sabiti (L/mg),

q_{max} : Adsorplayıcının birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek (tek tabaka halinde) adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade eder.

Denklemin doğrusallaştırılmış hali aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad (1.3)$$

Şekil 1.6.'da ise bu ifade grafiksel olarak gösterilmiştir. C_e değerine karşılık C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilir q_{max} ve b sabitleri bulunur. Grafiğin eğimi q_{max} sabitini vermekte, doğrunun y eksenini kestiği nokta ise b sabitini vermektir.



Şekil 1.6. Langmuir izoterm modelinin doğrusal grafiği (Akyol, 2020)

Langmuir adsorpsiyon izotermi uygulanırken temel özellikleri ayırma faktörü (R_L) b değerine göre hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{(1+C_0)} \quad (1.4)$$

Tablo 1.7’de Langmuir izotermde adsorpsiyon mekanizmasının olup olmadığını belirten R_L değer aralığı verilmektedir. R_L 0-1 arasında bir değer ise adsorpsiyon mekanizması gerçekleşmektedir.

Tablo 1.7. Langmuir denklemi için R_L değerleri (Yıldız, 2020)

R_L Değeri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Uygun Olmayan
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

1.6.3.2. Freundlich İzoterm Modeli

1926’da Freundlich adsorpsiyon mekanizmasını anlatmak için ampirik bir formül geliştirdi. Freundlich izoterm modelinde Langmuir izoterminden fikir alınarak, bazı varsayım ve gelişmeler matematiksel olarak ifade edilmiştir. Adsorbent yüzeyinin heterojen olması ve adsorbe edilen moleküller arasındaki

etkileşim, farklı sistemlerin uygunluğunu engeller. Bu bariz durum Langmuir izoterm modelinde birçok çeşitli sapmalara neden olmaktadır (Yıldız, 2020).

Adsorplanan madde miktarı ile denge değerleri arasındaki ilişki gösterildiği şekildedir;

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

q_e : Denge anından adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e : Denge derişimi (mg/L),

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi,

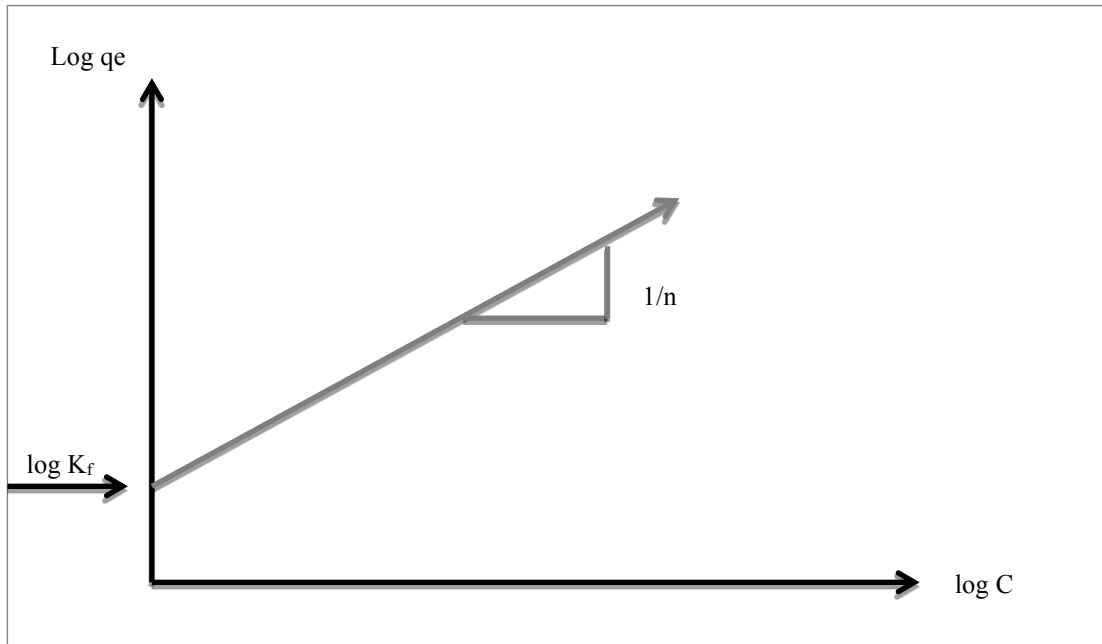
n : Adsorpsiyon şiddetini ($n > 1$) ifade etmektedir.

Denklemden çekeceğimiz K_f değeri adsorbentın adsorplama yeteneğini, n değeri ise adsorplanan maddenin adsorplama kapasitesi ile orantılıdır.

Freundlich İzoterm denkleminin doğrusallaştırılmış hali;

$$\log(q_e) = \log K_f \frac{1}{n} (\log C_e) \quad (1.6)$$

Şekil 1.7.'de ise bu denklemin grafiksel hali gösterilmektedir. $\log(C_e)$ - $\log(q_e)$ çizilen grafiğin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından ise $\log K_f$ hesaplanabilmektedir.



Şekil 1.7. Freundlich izoterm modelinin doğrusal grafiği (Akyol, 2020)

$1/n$ heterojenite göstergesidir ve 0-1 arasında değer almaktadır. Yüzey ne kadar heterojen olursa $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olmaktadır. K_f ve n parametreleri sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir. K_f ve n değerlerinin büyük olması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir (Akyol, 2020).

1.6.3.3. Temkin İzoterm Modeli

Moleküllerin homojen bir şekilde adsorbat üzerinde dağılımını ve adsorpsiyon enerjisinin lineer bir şekilde farklılık gösterdiğini ifade eden izoterm modelidir. Temkin izoterm modeli iki değişkenli olan bir izoterm modelidir. Bu izoterm modelinde adsorpsiyon ısısındaki azalmanın Freundlich izotermindeki gibi değil, doğrusal bir şekilde ilerlediği kabul edilir. Adsorbat- adsorbent arasındaki ilişki, nedenini açıkça göstermektedir. Çok düşük veya yüksek konsantrasyonlar dikkate alınmadığında tüm moleküllerin adsorpsiyon sıcaklığında lineer olarak azalma görülmektedir (Akyol, 2020).

Temkin izoterm modelini ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \cdot \ln(A_T \cdot C_e) \quad (1.7)$$

eşitliği doğrusallaştırılır ve eşitlikte $(RT)/b_T = K_t$ şeklinde ifade edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$q_e = K_t \cdot \ln(A_T) + K_t \cdot \ln C_e \quad (1.8)$$

Bu eşitlikte;

RT : gaz sabiti (J/mol^{°K}),

T : sıcaklık (°K),

b_T : Temkin sabiti(kJ/mol),

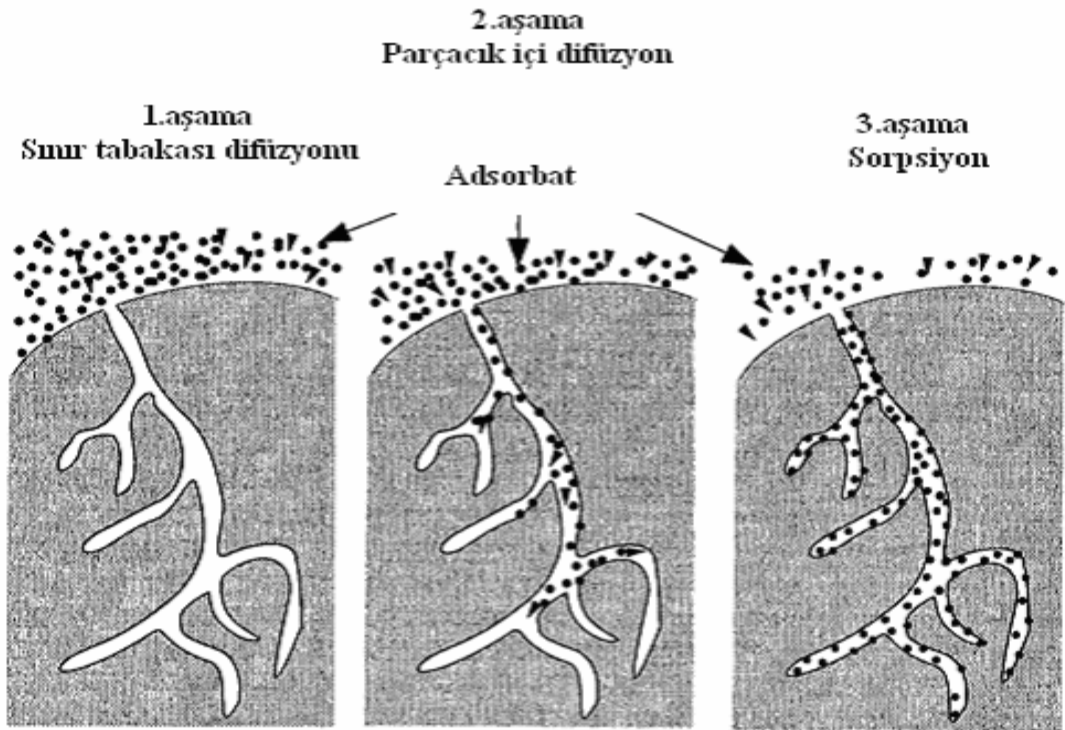
A_T : Maksimum bağlama enerjisine karşılık denge bağlama sabiti(L/mol),

$\ln(C_e)$ 'ye karşılık q_e grafiği doğrusal olarak çizilir, grafiğin eğiminden K_f , y eksenini kestiği noktadan ise $\ln(A_T)$ değişkeni hesaplanır.

1.6.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon reaksiyonunun gerçekleştirileceği sistemler için adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon işleminin hızını etkileyen adsorpsiyon adımlarını belirlemek için adsorpsiyon kinetiğine ihtiyaç vardır. Adsorpsiyon işlemi, çözültideki adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması için 4 basamak vardır (Çiçekçi, 2019);

1. Gaz veya sıvı fazda bulunmakta olan adsorbat molekülleri, adsorbent etrafını çevreleyen bir film tabakası oluşturmaktadır. Sıvı faz ile etkileşime girdikten sonra film tabakasının kalınlığı azalır, etkileşim durumunda bir miktar karıştırma olacağından bu adım göz ardı edilir .
2. Adsorbat, adsorbentin film tabakasından adsorbentin porlarına doğru ilerlemektedir.
3. Tanecik difüzyonu için adsorbat adsorbentin porlarına doğru harekete geçer ve adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son basamak sorbsiyon ise adsorbat, adsorbentin gözenek yüzeylerine tutunması işlemidir (Yıldız, 2020).



Şekil 1.8. Adsorpsiyon mekanizması (Balcı, 2007)

Adsorbentin bulunduğu en hareketsiz faz adsorpsiyonun hızını belirleyen birinci basamaktır. Akışkanların hareket ettirilmesi durumunda, yüzey tabakası kalınlığının arttığı gözlenmektedir. Bu durumda adsorpsiyon hızı artış göstermektedir. 4.basamakta adsorpsiyon hızını belirlemek zordur hız belirlenemez. 1.basamakta iyi bir karıştırma sonucunda adsorpsiyon hızı, ikinci ve üçüncü basamaklar tarafından belirlenir. İkinci basamak adsorpsiyon hızının ilk dakikalarında, üçüncü basamak ise daha uzun süreye dayalı bir tepkime gerçekleştiği için adsorpsiyonun hızını belirleyen basamak üçüncü basamak olarak kabul edilmektedir (Akyol, 2020). Kinetik modeller zamanla ilişkilidir. İncelediğimizde genelde aşağıdaki modellerin sıvı Adsorpsiyon araştırmalarında uygulandığı görülmektedir.

1. Birinci Derece Kinetik Modeli
2. Pseudo (Yalancı) Birinci Derece Kinetik Modeli (Lagergren Denklemi)
3. İkinci Derece Kinetik Modeli
4. Pseudo (Yalancı) İkinci Derece Kinetik Modeli
5. İntra Partikül Difüzyon Modeli (Yıldız, 2020)

1.6.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

1898'de Lagergren tarafından bulunmuştur. Bu denklemde katı-sıvı sistemlerdeki adsorbentin kapasitesine bağlı olarak adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan yalancı birinci derece kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1.9)$$

Eşitlik $t=0$ olduğunda $q=0$ ve $t=t$ de $q=q_t$ sınır değerleriyle ifade edildiğinde Birinci derece Lagergren eşitliği;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) \cdot t \quad (1.10)$$

Burada;

q_t : t zamanında adsorbentin gramı başına adsorbe edilen madde miktarı (mg/g),

q_e : Denge anında adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g),

k_1 : Yalancı-birinci dereceden hız sabiti (dak⁻¹),

t : Temas süresi (dk),

t 'ye karşılık $\log(q_e - q_t)$ grafiği doğrusal olarak çizilir ve grafiğin eğiminden hız sabiti k_1 hesaplanır. Elde edilen grafiğin kesişim noktası ise teorik q_e değerini verir (Bozkan, 2012).

1.6.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

1995 yılında Ho ve McKey tarafından bulunmuştur. Kimyasal adsorpsiyon varsayımına dayanır. Bu modelde hızın, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olarak değişim gerçekleştiğini, adsorbat konsantrasyonun hız denkleminde etkisi olmadığını göstermektedir. Adsorpsiyon işlemi adsorbat ve adsorbent arasında oluşan elektron değişimi veya paylaşımı yolu ile gerçekleşmektedir (Akyol, 2020).

Adsorbent kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.11)$$

Eşitlik, $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t$ olduğunda $q=q_t$ sınır koşullarına göre uyarlandığında;

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.12)$$

Burada;

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dak),

q_e : Denge anında birim adsorbent başına düşen adsorplanan madde miktarı(mg/g),

q_t : adsorbentin gram başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

t 'ye karşılık t/q_t grafiği çizilir. Doğrunun eğiminden q_e değeri, kesişim değerinden ise hız sabiti k_2 değeri hesaplanır ve başlangıç adsorpsiyon hızı hesaplanır.

$$h = k_2(q_e)^2 \quad (1.13)$$

Burada;

h: Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dk) olarak ifade edilir.

1.6.4.3. İntra partikül (Partikül İçi) Difüzyon Kinetik Model

Bu model kademeli denge basamaklarında adsorpsiyon hızındaki değişimleri göstermek için ortaya çıkan bir hız modelidir, Weber ve Morris tarafından bulunmuştur. Bu model adsorpsiyon işlemi sırasında hangi mekanizmanın daha etkili olduğunu anlatabilmek için kullanılmaktadır (Akyol, 2020).

Partikül içi difüzyon modeli:

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (1.14)$$

Burada;

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_{int} : molekül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dak^{1/2}),

C : sınır tabaka kalınlığı (sabit),

$t^{1/2}$ değerine karşılık q_t grafiği çizilir, grafiğin eğiminden hız sabiti k hesaplanır. Grafiğin kesişim noktası ise C sabitini vermektedir. Grafik üç basamaktan meydana gelir. Birinci basamak, doğrusal değişim noktasını göstermektedir. İkinci basamakta kademeli olarak adsorpsiyon olmaktadır. Bu basamakta molekül içi yayınma hızı sınırlanır. Son basamakta ise, adsorpsiyon işlemi denge halindedir. Deneysel veriler sonucunda adsorpsiyon prosesine en uygun izoterm modeli ve adsorpsiyon kinetiğinin derecesi grafikler yardımıyla bulunur.

1.6.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon mekanizmasının kendiliğinden gerçekleşme durumunun değerlendirilebilmesi için termodinamik özelliklerin incelenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon termodinamik özellikleri, adsorpsiyon mekanizmasının kendiliğinden olabileceğini anlatan parametre ΔG° ile gösterilen Gibbs serbest enerji değişimidir. Bununla beraber, standart entalpi değişimi ve entropi değişimleri gibi termodinamik faktörlerin hesaplanması, sürecin ΔG° değerinin belirlenmesi ve dolayısıyla adsorpsiyon süreci hakkında daha fazla bilgi sahibi olunabilmesi açısından fayda sağlar (Doğan, 2017).

Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlikler kullanılmaktadır;

$$K_d = q_e / C_e \quad (1.15)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \quad (1.16)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.17)$$

$$\ln K_d = - \Delta G^\circ / RT = \Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (1.18)$$

Burada;

ΔG° : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol⁻¹),

ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ mol⁻¹),

ΔS° : Standart entropi değişimi (kJ mol⁻¹K),

R : İdeal gaz sabiti (8.314 J/molK),

T : Mutlak sıcaklık (K),

K_d: Adsorbentin afinitesini ifade eden dağılım katsayısı,

q_e : Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e : Denge anında çözelti içerisinde kalan madde konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

İstemli olan kimyasal reaksiyonlarda ve diğer birtakım fizikokimyasal olaylarda ΔG° negatif değerlidir ve serbest enerji değeri azalır. Denge durumu ve tersinir reaksiyonlarda serbest enerji değişiklik göstermez, ΔG° sıfırdır. ΔG° 'nin pozitif değerde olması serbest enerjinin yükseleceği reaksiyonun zıt yönde ilerlediğini açıklar (Çiçekçi, 2019).

ΔH° 'nin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu ve ΔG° 'nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. ΔS° 'nin negatif değer alması ise çözünen-çözelti yani adsorbent-sıvı faz arayüz adsorplanan konsantrasyonunda azalmayı ifade etmekte ve katı faz üzerindeki adsorplanma konsantrasyonunun arttığını gösterir. ΔS° 'nin pozitif olması adsorbent-çözelti ara yüzeyindeki birleşme oranının arttığına işaret eder (Yalvaç, 2018).

Tablo 2.1. Malahit yeşili fizikokimyasal özellikleri

Özelliği	Açıklaması
Sınıflandırma numarası	42.000
Molekül formülü	$C_{23}H_{25}N_2Cl$
Bilimsel adı	Malachite Green
Formu	Kromatik Yeşil
Suda çözünürlüğü (mg/l)	-25°C'de $4,10^4$
λ max	617nm
Molekül ağırlığı	$364.92 \text{ g.mol}^{-1}$
Sınıfı- kullanımı	Triarilmetan-Boyar Madde

2.2. Deniz Kabukları



Şekil 2.2. Deniz kabuklarının doğal ve kırılmış halleri

Yumuşak deniz canlılarının vücutlarını koruyan dış iskeletini oluşturan sert katmanlı yapıya deniz kabuğu denir. Yumuşakçaların vücutları deniz kabukları varlığında devamlı yumuşak kalır canlının salgılamış olduğu hormonlar ile bu kabuk yapısını oluşturur. Kalsiyum, kabuğun yapısındaki ana malzemedir. Kabuk yapısı gereği üç tabakadan oluşur. Dıştaki tabaka kalsiyum içermezken, orta tabaka

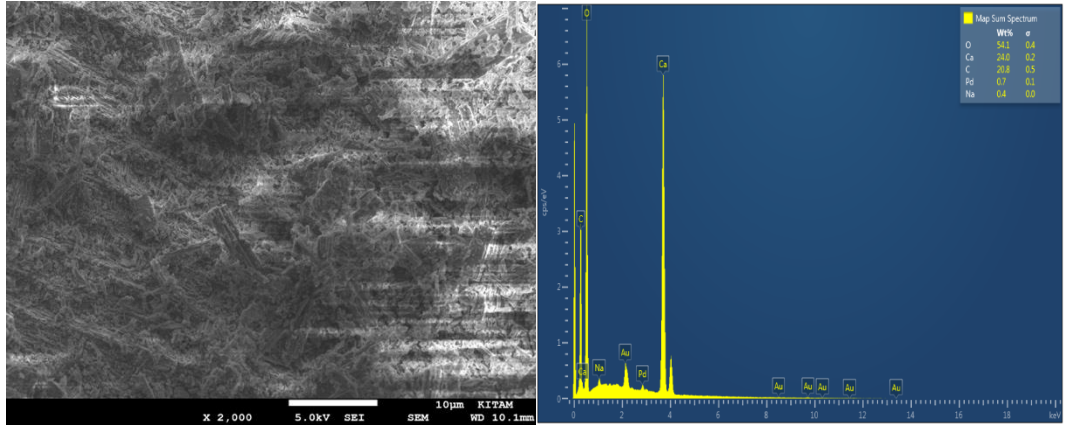
kalsiyum karbonat içerir ve deniz kabuğunun yapısında %95 oranında kalsiyum karbonat bulunmaktadır. Geriye kalan %5'lik kısım ise yaklaşık 30 farklı protein içeren organik bir malzemedir oluşmaktadır. Bu organik malzemeler kabuğun dayanıklı olmasını sağlar. İçteki tabaka ise bazı kabuklu canlılarda bulunan sedefi içermektedir. Farklı şekil ve büyüklüklerde olmasına rağmen aslında iki tip kabuklu canlı türleri vardır bunlar; tek kabuklu canlılar ve çift kabuklu canlılardır. Karada yaşayan kabuklu canlılar tek kabukludur. Örneğin salyangoz tek kabuklu bir canlıdır. Denizde yaşayan kabuklu canlılar ise hem tek hem de çift kabuklu canlılardır. Midye çift kabuklu canlılara örnektir (Tübitak, 2012)

Deniz kabuklarını birçok kullanım alanı vardır. En çok kullanıldığı alanlar kireçtaşının üretiminde, yol yapımı için gerekli olan malzemelerde ve bazı kimyasal işlemlerdir. Ayrıca süs eşyası ve müzik aleti olarak da kullanılmaktadır. Yapısındaki kalsiyumu hem tarım sektöründe toprağın ihtiyacını karşılamak için hem de sağlık sektöründe özellikle insanların element gereksinimini sağlamak için kullanılmaktadır (Tübitak, 2012)

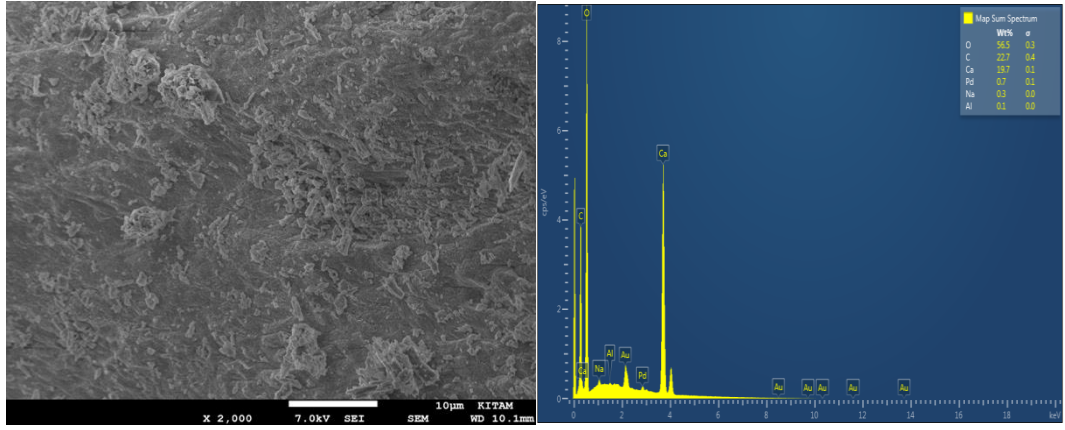
EDS, numunelerin elemental analizinde veya kimyasal karakterizasyonunda kullanılır. Her bir elementin atomik yapısının elektromanyetik emisyon spektrumunda farklı tepe noktaları olarak görünmesidir. Numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması ile malzemeyi analiz etmeye yardımcı olur.

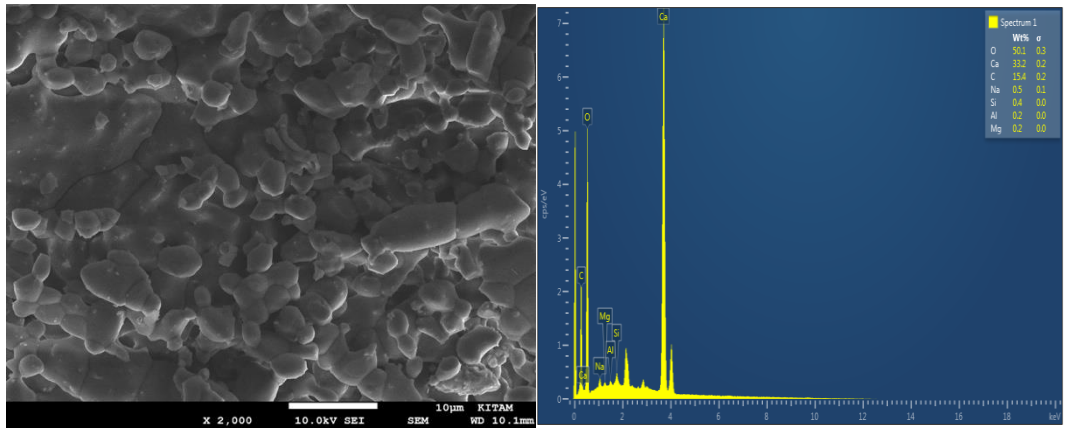
Adsorbent olarak kullanılan doğal deniz kabuğu, termal deniz kabuğu ve kimyasal deniz kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası SEM ve EDS görüntüleri çekilmiştir. Şekil 2.3. DDK'nun SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü, Şekil 2.4. DDK'nun MY ile adsorpsiyonundan sonraki SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü, Şekil 2.5. TDK'nun SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü, Şekil 2.6. TDK'nun MY ile adsorpsiyonundan sonraki SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü, Şekil 2.7. KDK'nun SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü, Şekil 2.8. KDK'nun MY ile adsorpsiyonundan sonraki SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü resim ile gösterildi.



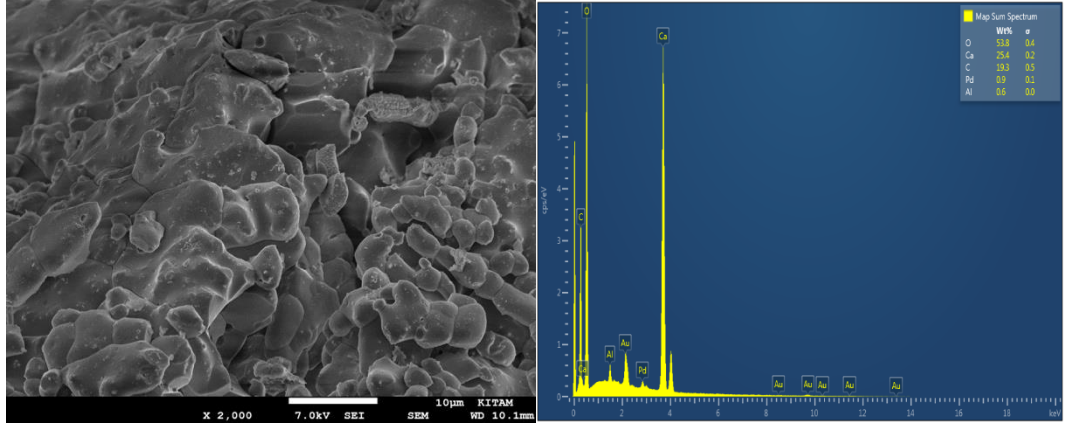
Şekil 2.3. DDK'nun SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü



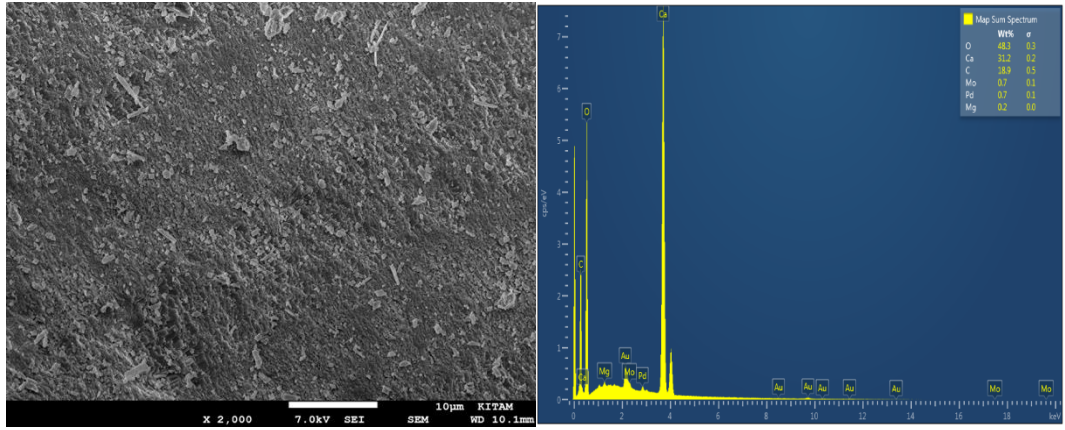
Şekil 2.4. DDK'nun MY ile adsorpsiyonundan sonraki SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü



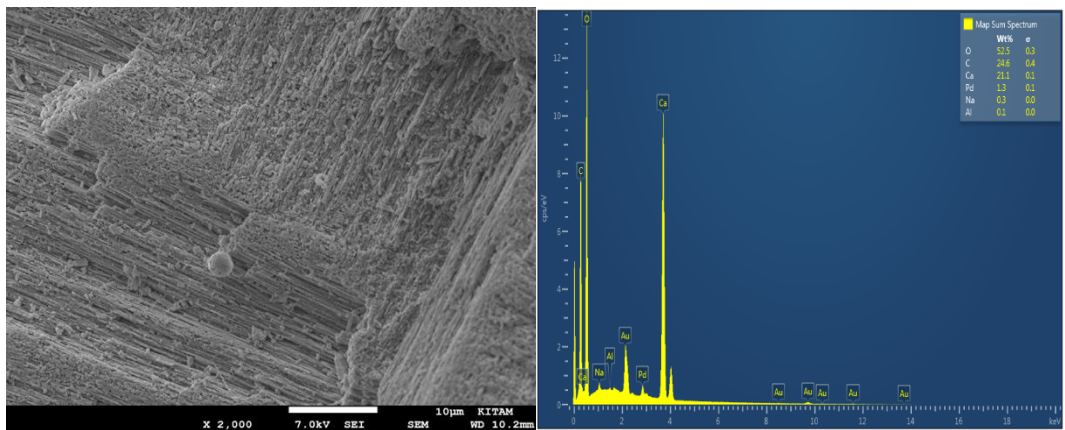
Şekil 2.5 TDK'nun SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü



Şekil 2.6. TDK'nun MY ile adsorpsiyonundan sonraki SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü



Şekil 2.7. KDK'nun SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü



Şekil 2.8. KDK'nun MY ile adsorpsiyonundan sonraki SEM iç yapı görüntüsü ve EDS spektrum görüntüsü

SEM iç yapı görüntülerinde adsorpsiyon öncesindeki görüntülerinde gözenekli bir

yapı mevcuttur. Adsorpsiyon sonrasındaki görüntülerinde ise gözeneklerin yapı değiştirip MY ile kaplandığı küçük geometrik beyaz yapılar olarak görülmektedir. Bu görüntü bize boyar madde adsorpsiyonun gerçekleştiğini SEM fotoğrafları üzerinde açıklanmıştır.

EDS analiz sonuçlarına göre Tablo 2.2.'ye göre analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 2.2. EDS analiz sonuçları

Adsorbent	C(%)	O(%)	Na(%)	Al(%)	Pd(%)	Ca(%)	Mo(%)	Mg(%)	Si(%)
DDK	20,8	54,1	0,4	-	0,7	24,0	-	-	-
DDK arıtım sonrası	22,7	56,5	0,3	0,1	0,7	19,7	-	-	-
KDK	18,9	48,3	-	-	0,7	31,2	0,7	0,2	-
KDK arıtım sonrası	24,6	52,5	0,3	0,1	1,3	21,1	-	-	-
TDK	15,4	50,1	0,5	0,20,2	-	33,2	-	-	0,4
TDK arıtım sonrası	19,3	53,8	-	0,6	0,9	25,4	-	-	-

2.2.1. Deniz Kabuklarının Hazırlanması Ve Modifiye Edilmesi



Şekil 2.9. KDK, TDK, DDK'nun MY ile adsorpsiyonu öncesi ve sonrası görüntüsü

Deneylerde kullanılmak üzere deniz kabukları Samsun Atakum sahilinden toplandı, deneylerde kullanılmak için temizlenerek hazırlandı. İlk olarak distile su ile

yıkandı, etüvde 80° C’de kurutuldu, kırıcıda kırılarak toz haline getirildi. Deniz kabukları farklı boyutlarda eleklerden elenerek tanecik çaplarına göre ayrıldı, Tablo 2.3. de çaplarına göre mesh ve mm olarak verilmiştir.

Tablo 2.3. Deniz kabuklarının boyutlandırılması

Deniz Kabukları Partikül Çapı(Mesh)	Deniz Kabukları Partikül Çapı (mm)
-8+10	2,2
-10+16	2,0
-16+30	1,18
-30+40	1,60
-40+50	0,425
-50+100	0,30
-100+200	0,150
-200+270	0,075

Deniz kabukları küçük parçalara ayrıldıktan sonra, çalışma üç farklı adsorbent kullanımından oluşmaktadır. Birinci adsorbent için deniz kabukları doğal halde kullanıldı. Bu kabuklara kısaca DDK denildi. İkinci adsorbent için deniz kabukları termal ısı fırınında 5 °C/dk 600 °C’de 4 saat fırınlandıktan sonra kademeli olarak soğutuldu, bu işlemle deniz kabuğu termal olarak modifiye edildi (kalsinasyon) termal olarak modifiye edilen kabuklara TDK olarak adlandırıldı (Pena-Rodriguez vd.,2013). Üçüncü adsorbent olarak deniz kabuklarını 1L distile suya 50 g/L NaOH, 1L distile suya 10 g/L H₂SO₄ ilave edip balon jøjede karıştırıldı sonra içerisine 200 g/L deniz kabuğu ilave edildi, cam erlenlerde 24 saat karıştırıldıktan sonra, distile su ile deniz kabukları yıkandı filtre kağıdı ile deniz kabukları süzdürülüp 80°C de etüvde kurutuldu, deniz kabukları kimyasal olarak modifiye edildi, bu kabuklar KDK olarak adlandırılmıştır(Zaaba vd .,2016). Çalışmalarda kullanılmak üzere 3 farklı adsorbent elde edilmiştir. Bunlar KDK, TDK, DDK adsorbentleridir.

2.2.2. Deniz Kabuklarının Karakterizasyonu

Kullanılan adsorbentlerin DDK, KDK, TDK’nun Elementel analiz sonuçları Tablo 2.4. ve BET analiz sonuçları Tablo 2.5. te verilmiştir.

Tablo 2.4. Kullanılan adsorbentlerin Elementel analiz sonuçları

Elementel Analizi	DDK(%)	TDK(%)	KDK(%)
Nitrojen	-0.10220	-0.18221	-0.14030
Karbon	10.212	9.7838	10.668
Hidrojen	-0.04757	-0.08425	-0.02238
Sülfür	0.16668	-0.11053	0.02029

Elementel analiz cihazı yakma tekniği ile çalışmaktadır. Ağırlığı bilinen adsorbentler yüksek derecelerde yakıldıktan sonra, ilk verilen adsorbentin içerisindeki elementin yüzdesi ile yakıldıktan sonra açığa çıkan elementin kütece yüzdesi oranlanır. Tablo 2.4.'te elementel analiz sonucunda element yüzdeleri verilmektedir.

Tablo 2.5. Kullanılan adsorbentlerin BET analiz sonuçları

BET Analizi	DDK	TDK	KDK
Eğim	13581.966 1/g	15541.239 1/g	7411.976 1/g
Tutulma Kapasitesi	5.597e+01 1/g	3.507e+01 1/g	1.936e+02 1/g
Korelasyon Katsayısı	0.998889 (r)	0.999233	0.997977
C Sabiti	243.661	444.147	39.280
Yüzey Alanı	0.255 m ² /g	0.224 m ² /g	0.458 m ² /g
Toplam Gözenek Hacmi	3.547e-03 cc	2.858e-02 cc/g for	3.452e-03 cc/g for
Daha Küçük Gözenekler	2142.1 Å (Radius)	1554.6 Å (Radius)	2233.0 Å (Radius)
P/P ₀	0.99551	0.99380	0.99570
Ortalama Gözenek Hacmi	2.77790e+02 Å	2.55685e+03 Å	1.50797e+02 Å

BET analiz yöntemi fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Tablo 2.5. 'te DDK, KDK, TDK 'nun bet analiz sonuçları görülmektedir.

2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri kesikli çalışan sistemde sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Kalibrasyon çalışması yapılmış. Toz kristalize halde 1 g/L malahit yeşili, distile su ile karıştırıldı, balon jodede 1 L ye tamamlanarak 1000 mg/L' lik boyar madde stok çözeltisi hazırlandı. Deneylerde kullanılmak üzere stok çözeltiden 50 mg/L, 100

mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 500 mg/L, 800 mg/L, 1000 mg/L konsantrasyonlarda standart çözeltiler stok çözeltiden distile su ile seyreltilerek hazırlandı. Yapılan deneylerde 50 mL hacminde boya çözeltileri kullanıldı. Hassas terazide belirli gramlarda tartımlar yapıldı. Ön çalışmalar sonrasında optimum adsorbent miktarı, adsorbent çapı, pH, sıcaklık, konsantrasyon, karıştırma süreleri belirlendi. 200 rpm çalkalama hızında numuneler 2 saat karıştırıldı. Belirli sürelerden sonra erlenlerden numune alınıp santrifüj tüplerine konuldu. Renk ölçümü yapılmadan önce bulanıklığın giderilmesi için 7000 rpm'de 10 dakika süreyle santrifüjlendi. Spektrofotometrede malahit yeşili boyar maddesi ile yapılan çalışmalarda 617 nm'de absorbans değerleri ölçüldü. Deniz kabuğu ile malahit yeşili adsorpsiyonuna çözeltiler konsantrasyonu, adsorbent çapı, adsorbent miktarı, sıcaklık, pH ve çalkalama süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi. Boya çözeltilerinin başlangıç pH değerini ayarlamak için 0,1 N H₂SO₄ ve 0,1 N HCl çözeltileri kullanıldı. Yapılan çalışmalar oda sıcaklığında yapılmıştır.

2.3.1. Deneylerde Kullanılan Araç Ve Gereçler

1. Deneylerde kullanılmak üzere deniz kabukları SF-180 universal pulverizer parçalayıcıda kırılarak küçük parçalar haline getirildi.
2. Küçük parçalara ayrılan deniz kabukları farklı boyutlarda eleklerle eleyerek çaplarına göre ayrıldı.
3. Sentetik sulu çözeltiler hazırlamak için toz kristalize Malahit Yeşili boyasını ve adsorbent deniz kabuklarını, NaOH kimyasal maddesini tartmak için Radwag PS 750.R2.H hassas terazi kullanıldı.
4. Hazırlanan çözeltiler Innova 2000 Platform karıştırıcı ve Stuart Orbital (ss11) karıştırıcıda karıştırıldı.
5. Sulu çözeltilerin başlangıçta ve arıtım sonrası pH ölçümlerini Ohaus ST 300 pH-g portatif pH metre ile ölçüm yapıldı ve pH dengelendi.
6. Çözeltiler Sartorius Sigma 3-16p santrifüj cihazında santrifüjlendi.
7. Boya analizleri Thermo Scientific Aquamate spektrofotometre cihazı ile yapıldı.

8. Deniz kabuklarını kalsine etmek üzere Protherm marka elektrikli fırında fırımlandı.

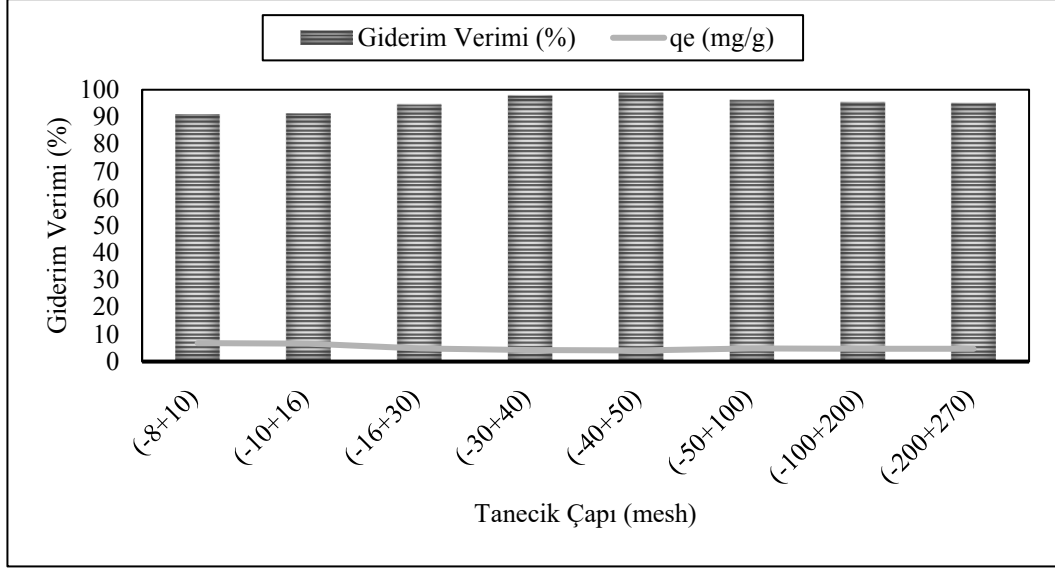
9. Isıtmalı karıştırıcı olarak Julaba SW22 karıştırıcı kullanıldı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada bazik bir boyar madde olan malahit yeşili sulu çözeltisinin adsorpsiyon işlemiyle doğal deniz kabuğu, kimyasal deniz kabuğu ve termal deniz kabuğu ile renk giderimleri incelendi. Çalışmada sulu çözeltinin partikül çapının etkisi, konsantrasyonunun etkisi, adsorbent madde miktarının etkisi, temas süresinin etkisi, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelendi ve çalışmada adsorpsiyon izoterm çalışmaları, kinetik izoterm çalışmaları, termodinamik parametreler incelendi. Deniz kabukları ile yapılan farklı deneysel çalışmalarda da iyi bir adsorbent madde olduğu, yüksek verim alındığı tespit edilmiştir (Özsoy, 2019).

3.1. Partikül Çapının Malahit Yeşili Giderimine Etkisi

MY'nin deniz kabuklarıyla adsorpsiyon giderim çalışmalarında adsorbentın partikül çapı adsorpsiyon hızını etkilediği. Adsorplama hızının parçacık boyutu azaldıkça, artmakta olduğu gözlenmiştir (Yıldız, 2020). Adsorpsiyon işleminde adsorbentın çapı küçüldükçe yüzey alanı artar böylece adsorplanan miktar artmaktadır (Dalkılıç, 2015). İçerisinde canlısı olmayan deniz kabukları küçük parçalara ayrıldıktan sonra, farklı boyutlarda eleklerden geçirildi -8+10, -10+16, -16+30, -30+40, -40+50, -50+100, -100+200, -200+270 mesh partikül çapında ayrıldı. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L olan sentetik malahit yeşili çözeltisine 10'ar g/L DDK eklendi, 120 dk karıştırma süresinde 200 rpm hızında karıştırıldı, 7000 rpm hızında 10 dk santrifüjde adsorbentın boya ile teması sağlandı. Adsorpsiyon işlemi sonucunda adsorbent çapına göre giderim verimleri ve adsorplama kapasiteleri Şekil 3.1.'de gösterildi. Şekil 3.1.'de giderim verimine, tanecik çapı grafiğinden verim ve adsorplama kapasiteleri incelendi.



Şekil 3.1. Adsorbent çapının verim ve adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 100 mg/L, m :10 g/L , temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.1. Adsorbent çapının giderim verimine ve adsorplama kapasitesine etkisi

Adsorbent Çapı (mesh)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
-8+10	90,84	6,79
-10+16	91,09	6,56
-16+30	94,39	4,87
-30+40	97,69	4,20
-40+50	98,78	4,10
-50+100	96,15	4,80
-100+200	95,28	4,76
-200+270	94,89	4,75

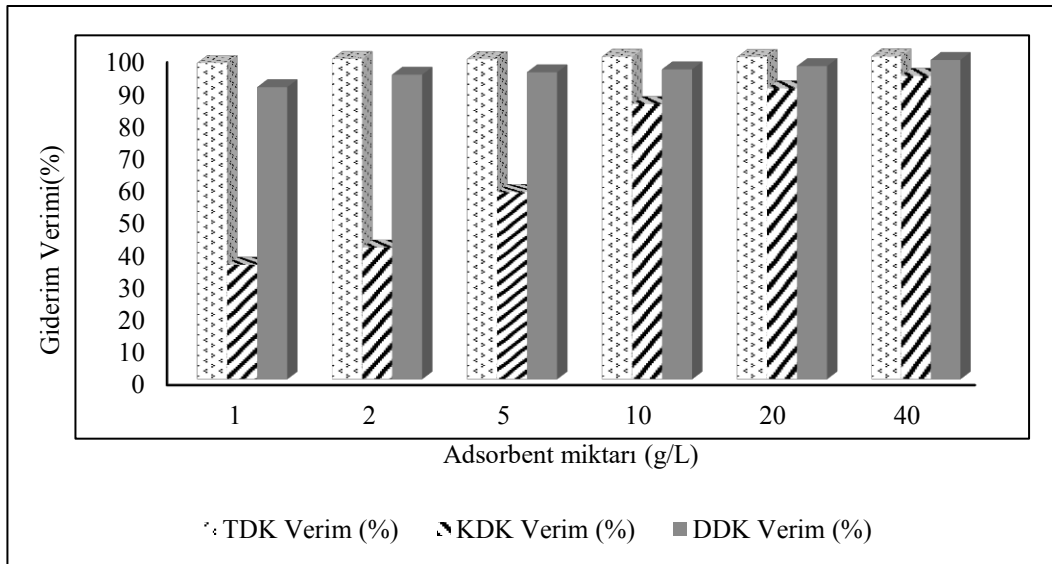
Şekil 3.1. ve Tablo 3.1. de görüldüğü üzere en yüksek verim değerinin % 98,78 -40+50 mesh büyüklüğünde doğal deniz kabuğunda (DDK) olmaktadır. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentin çapı küçüldükçe yüzey alanı artacağından, adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Çalışmamızda kullanılan deniz kabuğu boyutu -40+50 mesh büyüklüğündedir.

3.2. Adsorbent Madde Miktarının Malahit Yeşili Giderimine Etkisi

Başlangıç konsantrasyon değeri 50 mg/L, 150 mg/L, 300 mg/L olan sulu malahit yeşili çözeltisi 40, 20, 10, 5, 2, 1 g/L doğal deniz kabuğu (DDK), termal deniz kabuğu (TDK) ve kimyasal olarak aktive edilen deniz kabukları (KDK) -40+50

mesh büyüklüğünde adsorbentler ile 200 rpm de 120 dk, 7000 rpm hızında 10 dk karıştırıldı giderim verimleri ve adsorplama kapasiteleri incelendi.

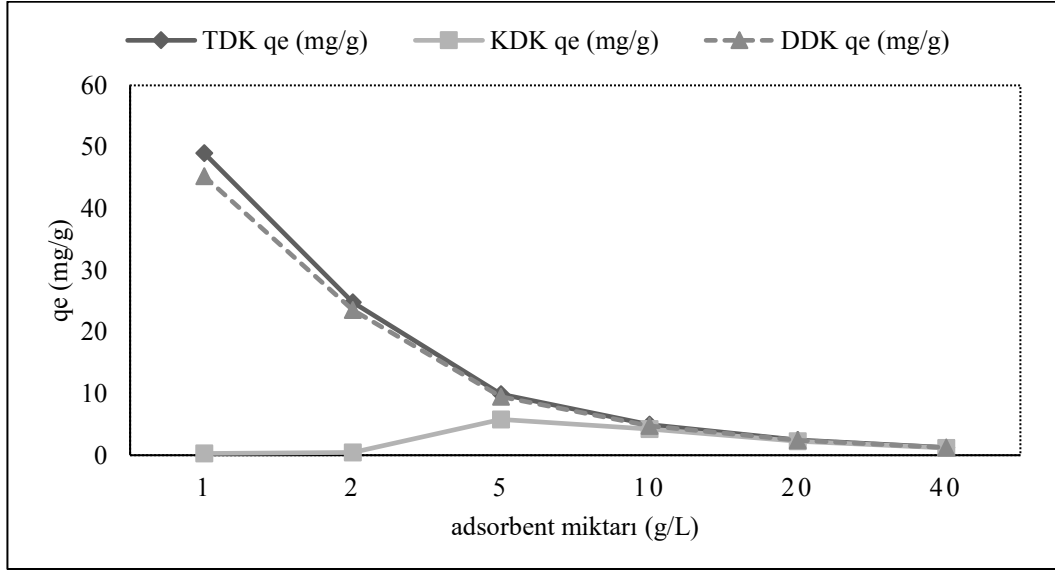
Şekil 3.2. ve Tablo 3.2.'de verim değerlerinin adsorbent madde miktarına göre değişimleri verildi. Şekil 3.3. ve Tablo 3.3.'de q_e adsorplama kapasiteleri verildi. Başlangıçta 50 mg/L konsantrasyonunda, 50 mL hacmindeki çözeltinin 40, 20, 10, 5, 2, 1 g/L doğal deniz kabuğu (DDK), termal deniz kabuğu (TDK) ve kimyasal olarak aktive edilen deniz kabukları (KDK) ile adsorbsiyon işlemine tabi tutuldu ve giderim verimi, adsorplama kapasiteleri incelendi. DDK için % 98,01 max verim, KDK için % 93,99 max verim, TDK için % 99,99 max verim değeri elde edilmiştir. Verim arttıkça adsorplama kapasiteleri azalmıştır.



Şekil 3.2. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi (C_0 : 50 mg/L, temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.2. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi

m (g/L)	TDK Verim (%)	KDK Verim (%)	DDK Verim (%)
1	97,98	35,57	90,50
2	99,21	40,86	94,34
5	99,15	58,09	95,09
10	99,87	85,25	96,00
20	99,79	90,13	97,00
40	99,99	93,99	98,91

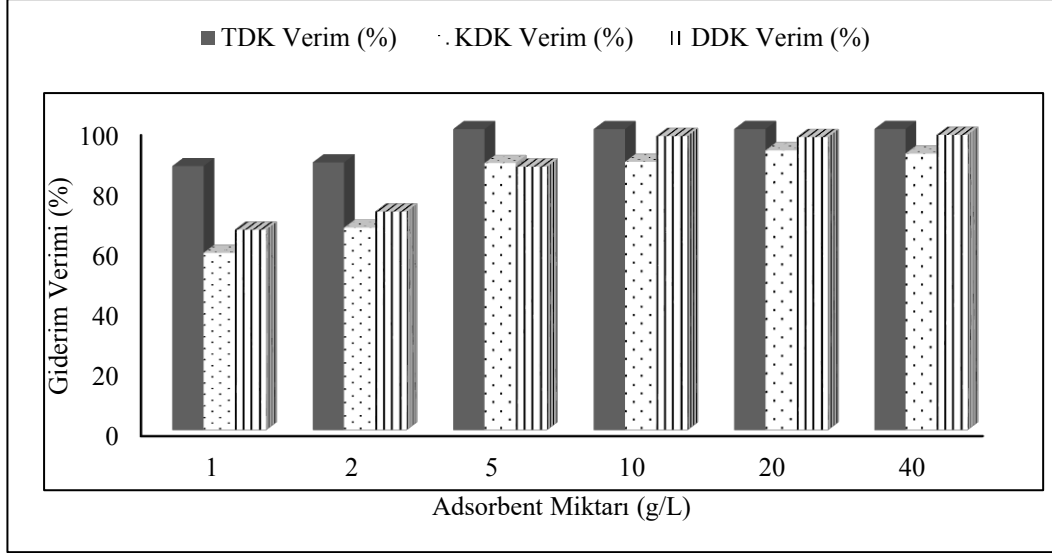


Şekil 3.3. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 50 mg/L, temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.3. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi

m (g/L)	TDK q_e (mg/g)	KDK q_e (mg/g)	DDK q_e (mg/g)
1	48,99	0,28	45,24
2	24,80	0,46	23,58
5	9,91	5,80	9,50
10	4,99	4,26	4,78
20	2,49	2,25	2,42
40	1,25	1,17	1,23

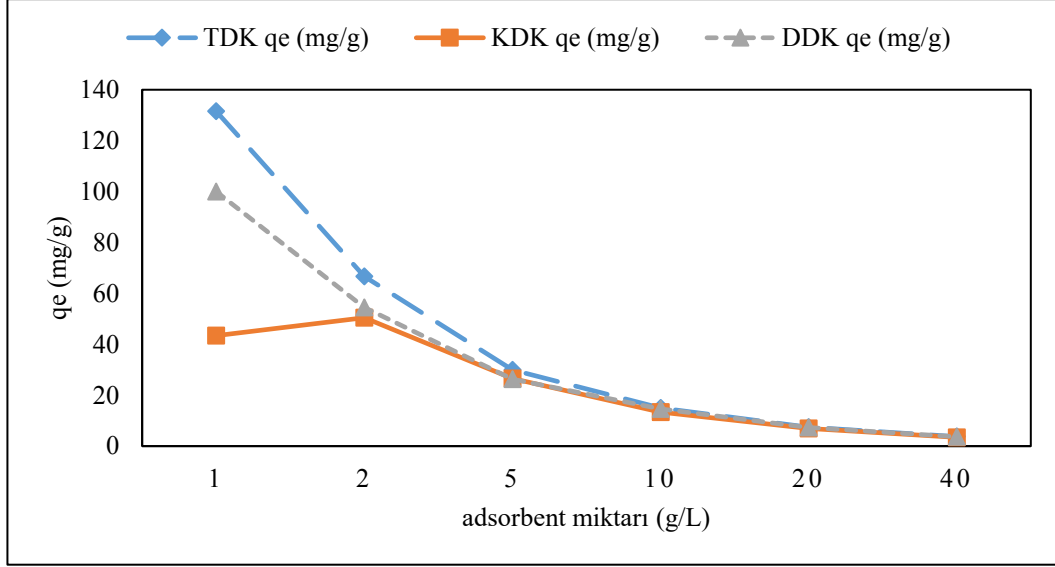
Şekil 3.4. ve Tablo 3.4.'da verim değerlerinin adsorbent madde miktarı ile değişimleri verildi. Şekil 3.5. ve Tablo 3.5.'de q_e adsorplama kapasitelerinin değişimi verildi. Başlangıçta 150 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL hacmindeki çözeltinin 40, 20, 10, 5, 2, 1 g/L doğal deniz kabuğu (DDK), termal deniz kabuğu (TDK) ve kimyasal olarak aktive edilen deniz kabukları (KDK) ile adsorpsiyon işlemi sonrası ve giderim verimi, adsorplama kapasitesindeki değişimler incelendi. DDK için % 99,03 max verim, KDK için % 92,89 max verim, TDK için % 99,98 max verim değeri elde edilmiştir. Verim arttıkça adsorplama kapasiteleri azalmıştır.



Şekil 3.4. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi (C_0 : 150 mg/L, temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.4. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi

m (g/L)	TDK Verim (%)	KDK Verim (%)	DDK Verim (%)
1	87,69	58,90	66,60
2	88,91	67,26	72,62
5	99,92	88,70	87,51
10	99,93	89,08	97,64
20	99,95	92,89	97,29
40	99,98	91,81	98,03

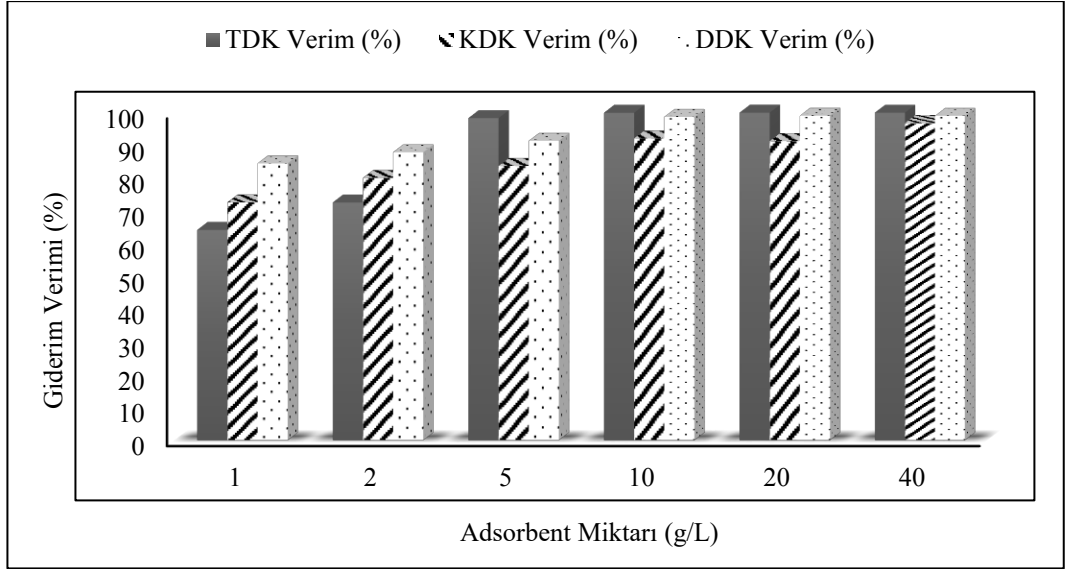


Şekil 3.5. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 150 mg/L, temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.5. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi

m (g/L)	TDK q _e (mg/g)	KDK q _e (mg/g)	DDK q _e (mg/g)
1	131,53	43,35	99,98
2	66,68	50,44	54,46
5	29,98	26,61	26,25
10	14,99	13,36	14,64
20	7,49	6,96	7,29
40	3,75	3,44	3,67

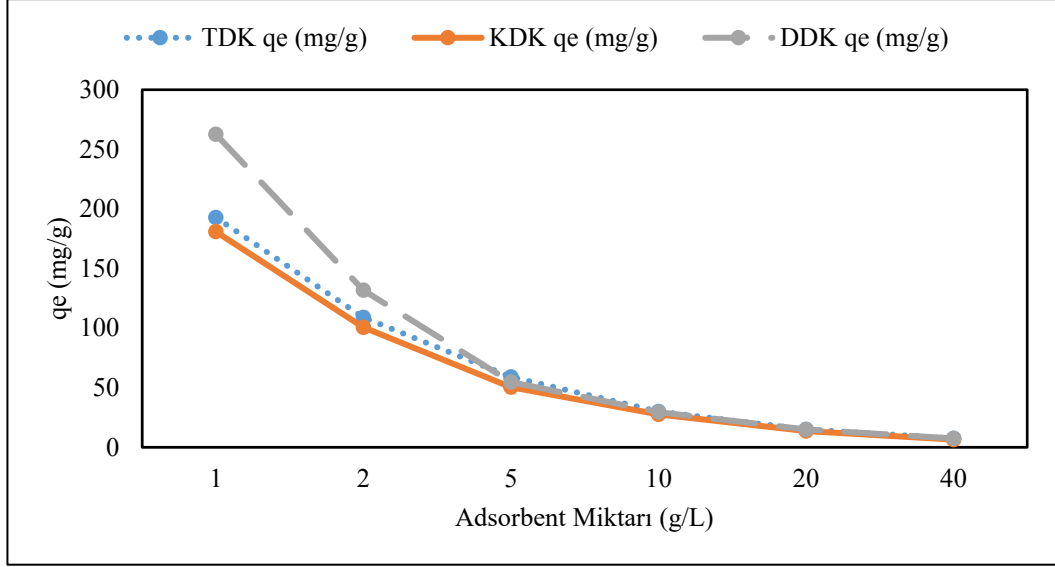
Şekil 3.6. ve Tablo 3.6.'da verimin adsorbent madde miktarı ile değişim değerleri verilmiştir. Şekil 3.7. ve Tablo 3.7.'de q_e adsorplama kapasiteleri verilmiştir. 50 mL hacmindeki başlangıçta 300 mg/L konsantrasyonundaki çözeltinin 40, 20, 10, 5, 2, 1 g/L doğal deniz kabuğu (DDK), termal deniz kabuğu (TDK) ve kimyasal olarak aktive edilen deniz kabukları (KDK) ile adsorpsiyon işlemine tabi tutuldu ve giderim verimi, adsorplama kapasiteleri incelendi. DDK için % 98,99 max verim, KDK için % 96,83 max verim, TDK için % 99,98 max verim değeri elde edilmiştir. Verim arttıkça adsorplama kapasiteleri azalmıştır.



Şekil 3.6. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi (C_0 : 300 mg/L, temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.6. Adsorbent madde miktarının giderim verimine etkisi

m (g/L)	TDK Verim (%)	KDK Verim (%)	DDK Verim (%)
1	64,27	72,67	84,51
2	72,62	80,12	87,90
5	98,31	83,75	91,38
10	99,92	92,13	98,66
20	99,96	91,31	99,04
40	99,98	96,83	98,99



Şekil 3.7. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 300 mg/L, temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.7. Adsorbent madde miktarının adsorplama kapasitesine etkisi

m (g/L)	TDK q_e (mg/g)	KDK q_e (mg/g)	DDK q_e (mg/g)
1	192,83	180,87	262,54
2	108,93	100,65	131,85
5	58,99	50,45	54,83
10	29,98	27,64	29,60
20	14,99	13,67	14,86
40	7,49	6,44	7,42

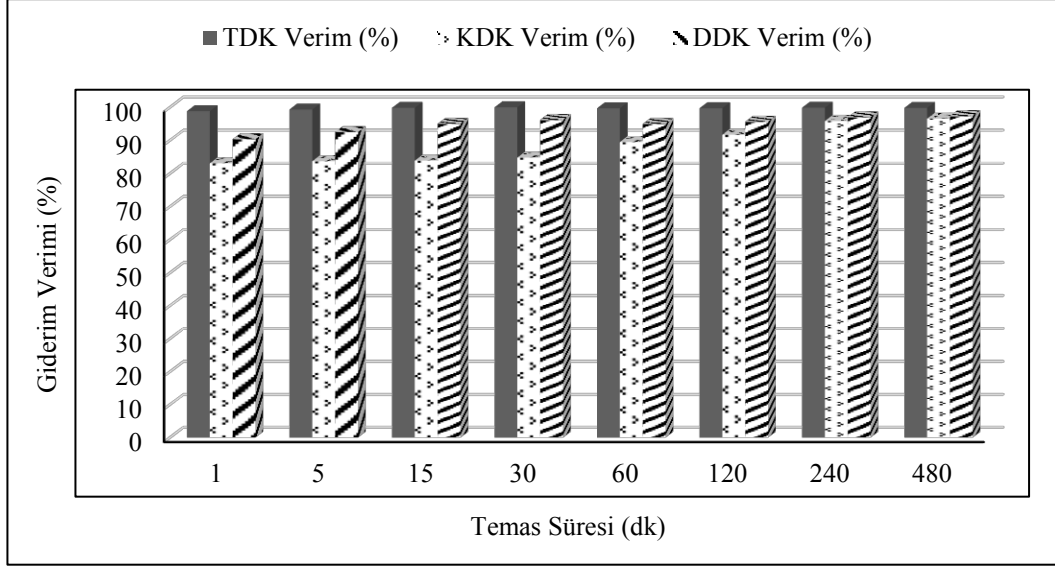
Adsorbent madde miktarı arttıkça verim arttı, kullanılan adsorbent madde miktarını çok fazla arttırmak adsorpsiyon veriminde çok büyük artışlar göstermemiştir. Adsorpsiyon veriminde ki artışın azalmaya başladığı nokta optimum adsorbent miktarı olarak kabul edildi. Adsorbent miktarının artması ile birlikte verim değerlerinde artış gözlenmektedir. Artan adsorbent miktarı ile adsorbent gramı başına adsorplanan boyar madde miktarının azalması birim adsorpsiyon ile açıklanabilir. MY ile HV adsorbenti ile yapılan bir çalışmada adsorbent madde miktarı olarak 2, 3, 4 g/L boya miktarı kullanılmıştır 1 saat boyunca 400 rpm de karıştırılmış, adsorbent madde miktarı arttıkça uzaklaşan boyanın yüzdeside artmıştır (Mumcu, 2006). Adsorbent miktarı arttıkça aslında adsorplanan boyar madde miktarı

artmakta fakat adsorbent birim başına hesaplandığı zaman, birim adsorpsiyon daha az artmaktadır. DDK, KDK, TDK için verim yüksek seyretmektedir, artan konsantrasyon ve madde miktarı miktarı ile de verim artış göstermiştir. En yüksek verim değerleri her üç adsorbent içinde 40 g/L de elde edilmektedir ama optimum adsorbent miktarı 10 g/L alınmıştır.

3.3. Temas Süresinin Malahit Yeşili Giderimine Etkisi

Malahit yeşili sulu çözeltisinin 50, 150, 300 mg/L konsantrasyonlarında, farklı sürelerde, deniz kabuklarının doğal ve modifiye edilmiş hallerinin adsorbent olarak kullanıldığı deneysel çalışmalarda temas süresinin adsorplama kapasitesine ve adsorpsiyon verimi üzerinde etkinliği araştırılmıştır.

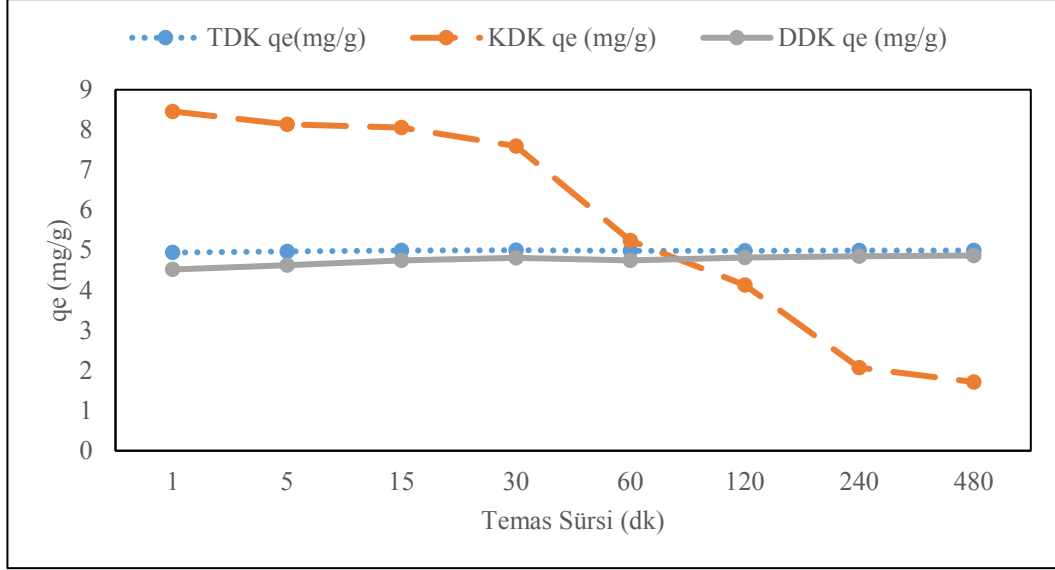
Şekil 3. 8. ve Tablo 3. 8.'de verim değerlerinin adsorbentin temas süresiyle değişimi incelenerek gösterilmiştir. Şekil 3.9. ve Tablo 3.9.'da adsorplama kapasitelerinin temas süresi ile değişimi incelendi. Başlangıç 50 mg/L konsantrasyonunda, 50 mL hacmindeki 10 g/L deniz kabuğunun 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk süresince karıştırıldı 10 dk 7000 rpm de santrifüjlendi ve adsorpsiyon değerleri ölçüldü. Doğal deniz kabuğu (DDK), kimyasal olarak aktive edilen deniz kabuğu (KDK) ve termal olarak aktive edilen deniz kabukları (TDK) için gösterdikleri giderim verimleri, adsorplama kapasiteleri grafiklere bakarak incelendi. DDK için % 97,33 max verim, KDK için % 96,57 max verim, TDK için % 99,86 max verim değeri elde edildi. Verim değeri hep yüksek seyretti ve değerleri arasında çok küçük değişimler gösterdiği için q_e değerleride yakın değerlerde görülmektedir.



Şekil 3.8. Temas süresinin giderim verimine etkisi (C_0 : 50 mg/L, m: 10 g/L)

Tablo 3.8. Temas süresinin giderim verimine etkisi

Süre (dk)	TDK Verim (%)	KDK Verim (%)	DDK Verim (%)
1	98,82	83,08	90,35
5	99,33	83,72	92,51
15	99,82	83,88	94,98
30	99,80	84,81	96,18
60	99,68	89,53	94,96
120	99,71	91,73	95,63
240	99,86	95,86	96,97
480	99,79	96,57	97,33



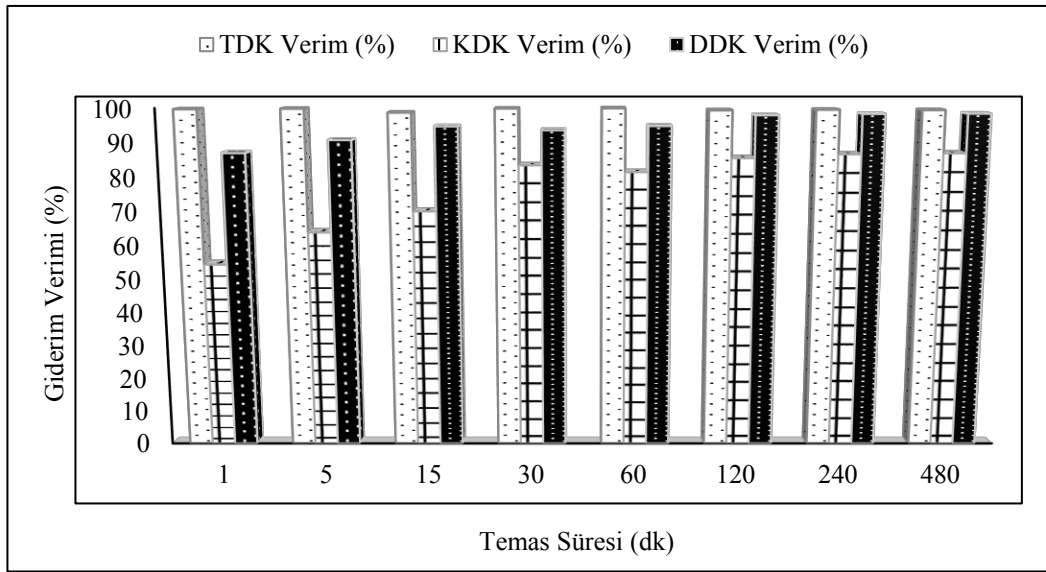
Şekil 3.9. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi (C₀: 50 mg/L, m: 10 g/L)

Tablo 3.9. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi

Süre (dk)	TDK q _e (mg/g)	KDK q _e (mg/g)	DDK q _e (mg/g)
1	4,94	8,46	4,52
5	4,97	8,13	4,62
15	4,99	8,06	4,75
30	5,00	7,59	4,81
60	4,98	5,23	4,75
120	4,98	4,13	4,82
240	4,99	2,07	4,85
480	4,99	1,71	4,87

Şekil 3. 10. Ve tablo 3. 10.'da verim değerlerinin adsorbent madde miktarı ile değişimleri gösterilmiştir. Şekil 3. 11. ve Tablo 3.11.'da adsorpsiyon kapasitelerinin temas süresi ile değişimleri gösterilmiştir. Başlangıçta 150 mg/L konsantasyonunda, 50 mL hacmindeki 10 g/L deniz kabuğunun 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk süresince karıştırıldı, 10 dk 7000 rpm de santrifüjlendi ve adsorpsiyon değerleri ölçüldü. Doğal deniz kabuğu (DDK), kimyasal olarak aktive edilen deniz kabuğu (KDK) ve termal olarak aktive edilen deniz kabukları (TDK) için gösterdikleri giderim verimleri, adsorplama kapasiteleri incelendi. DDK için % 97,33 max verim, KDK için %96,57 max verim, TDK için % 99,86 max verim değeri elde edilmiştir.

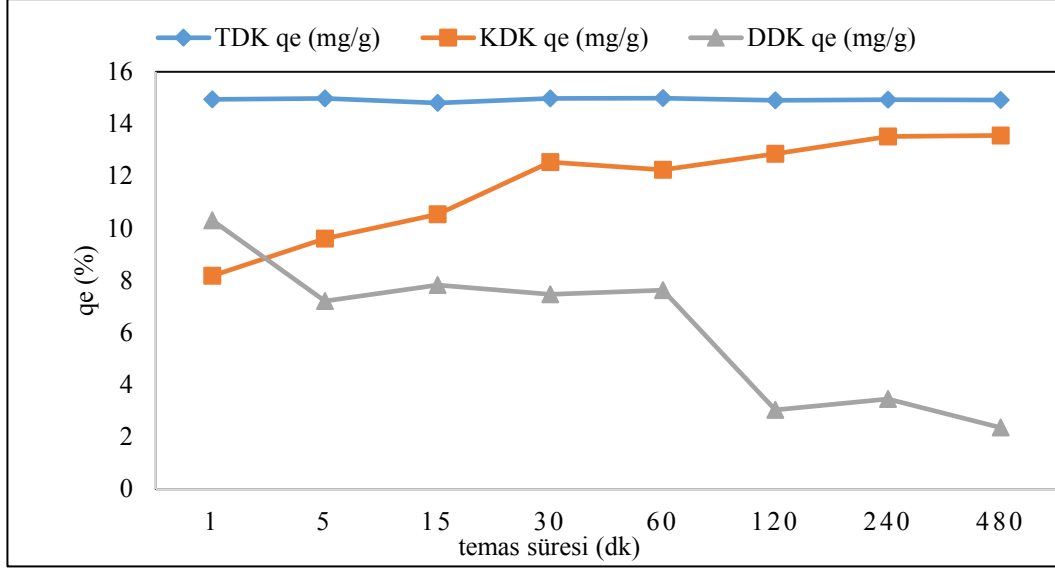
Verim değeri hep yüksek seyretmiştir ve değerler çok küçük değişimler gösterdiği için adsorplama kapasite değerleride yakın değerlerde görülmektedir.



Şekil 3.10. Temas süresinin giderim verimine etkisi (C: 150 mg/L, m: 10 g/L)

Tablo 3.10. Temas süresinin giderim verimine etkisi (C: 150 mg/L, m:10 g/L malahit yeşili çözeltisi)

Süre (dk)	TDK Verim (%)	KDK Verim (%)	DDK Verim (%)
1	99,65	54,53	87,13
5	99,80	64,02	90,86
15	98,70	70,21	94,78
30	99,85	83,62	93,69
60	99,92	81,65	94,91
120	99,37	85,68	97,97
240	99,52	86,80	98,36
480	99,44	87,07	98,43

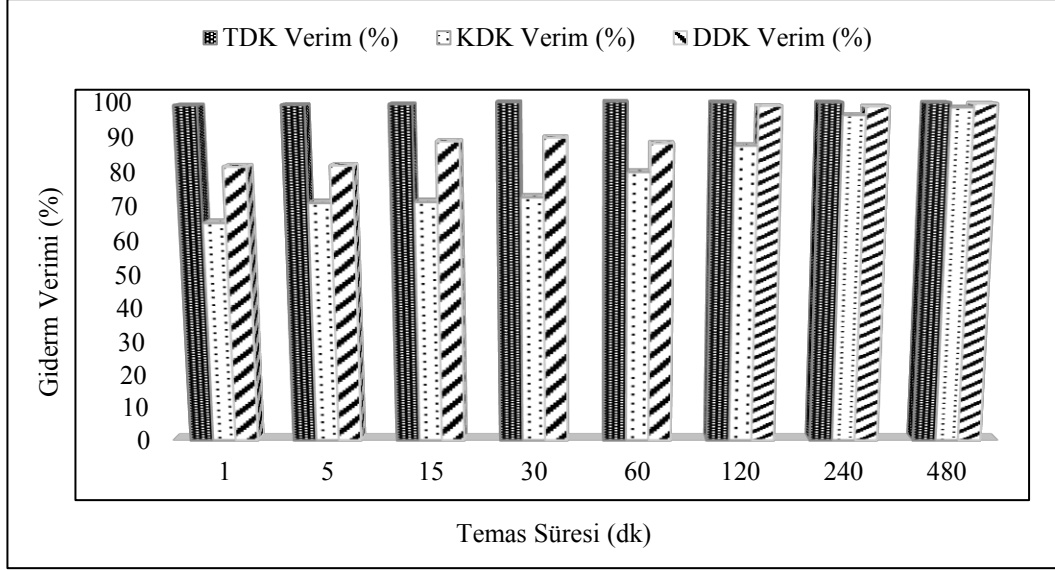


Şekil 3.11. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi (C: 150 mg/L, m: 0,5 g/L)

Tablo 3.11. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi

Süre (dk)	TDK q _e (mg/g)	KDK q _e (mg/g)	DDK q _e (mg/g)
1	14,94	8,17	10,31
5	14,97	9,60	7,21
15	14,80	10,53	7,82
30	14,97	12,54	7,46
60	14,98	12,24	7,63
120	14,90	12,85	3,03
240	14,92	13,52	3,45
480	14,91	13,56	2,35

Şekil 3. 10. Ve tablo 3. 10.'de verimin temas süresine göre değişim değerleri gösterilmiştir. Şekil 3. 11. ve Tablo 3.11.'de adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmiştir. Başlangıçta 300 mg/L konsantrasyonunda, 50 mL hacmindeki 10 g/L deniz kabuğunun 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk süresinde karıştırıldı 10 dk 7000 rpm de santrifüjlendi ve adsorpsiyon değerleri ölçüldü. Doğal deniz kabuğu (DDK), kimyasal olarak aktive edilen deniz kabuğu (KDK) ve termal olarak aktive edilen deniz kabukları (TDK) için gösterdikleri giderim verimleri, adsorplama kapasiteleri incelendi. DDK için % 99,36 max verim, KDK için % 98,27 max verim, TDK için % 99,89 max verim değeri elde edilmiştir. Verim değeri hep yüksek seyrettiği ve çok küçük değişimler gösterdiği için adsorplama kapasite değerleride birbirine yakın değerlerde görülmektedir.

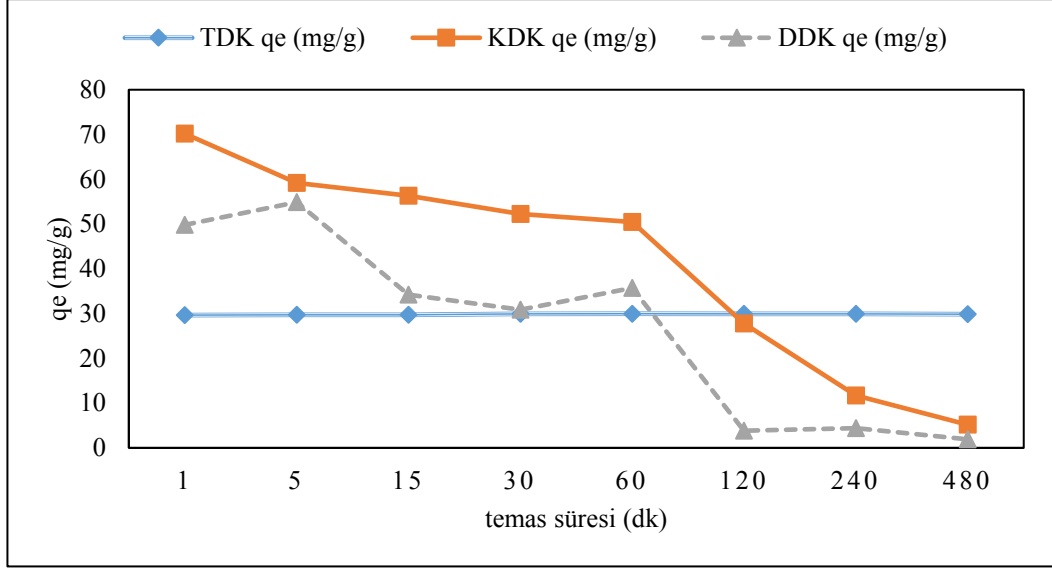


Şekil 3.12. Temas süresinin giderim verimine etkisi (C: 300 mg/L, m: 10 g/L)

Tablo 3.12. Temas süresinin giderim verimine etkisi

Süre (dk)	TDK Verim (%)	KDK Verim (%)	DDK Verim (%)
1	98,85	65,12	81,38
5	98,96	70,93	81,70
15	99,15	71,22	88,58
30	99,73	72,57	89,70
60	99,89	79,85	88,09
120	99,69	87,40	98,71
240	99,66	96,09	98,53
480	99,61	98,27	99,36

Şekil 3.13. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi (C: 300 mg/L, m: 10 g/L)



Tablo 3.13. Temas süresinin adsorplama kapasitesine etkisi

Süre (dk)	TDK q _e (mg/g)	KDK q _e (mg/g)	DDK q _e (mg/g)
1	29,65	70,18	49,84
5	29,68	59,18	54,87
15	29,74	56,33	34,23
30	29,91	52,27	30,87
60	29,96	50,42	35,71
120	29,90	27,78	3,85
240	29,90	11,71	4,41
480	29,88	5,16	1,90

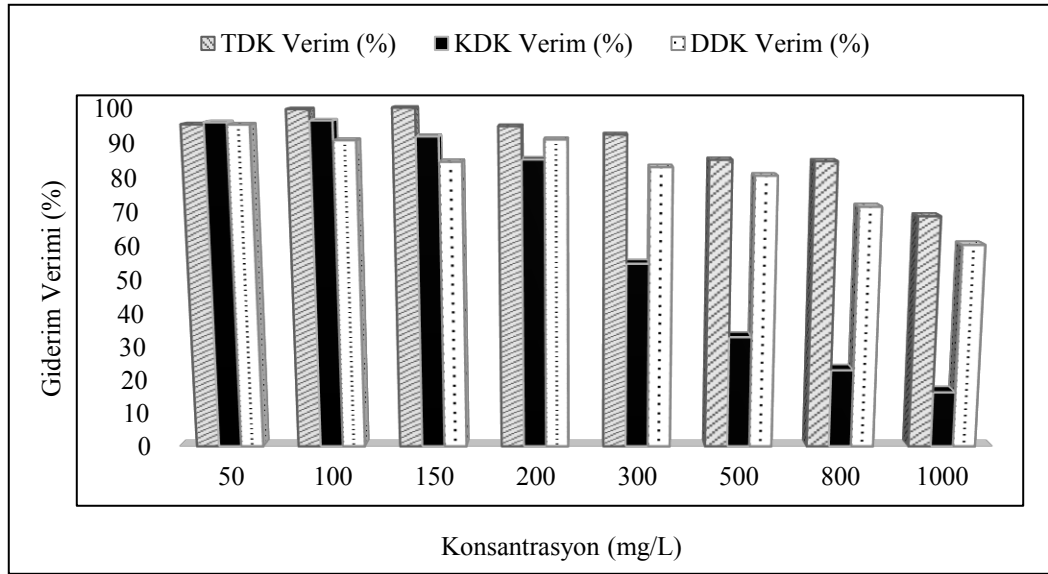
Yapılan çalışmalarda 120 dakika itibariyle optimum denge anı gözlemlendi. Optimum temas süresi 120 dk olarak belirlendi. Yüksek konsantrasyon değerlerinde de verimin yüksek olduğu görülmektedir. MY'nin 4 g/L sepiyolit ile 250 rpm de adsorpsiyonunda karıştırma süresi etkisi incelenmiş optimum 30 dk belirlenmiştir (Sülkü, 2012).

3.4. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıçtaki malahit yeşili sulu çözeltisinin konsantrasyon etkisini incelemek için farklı konsantrasyonlarda çözeltiler alınarak farklı gramlarda adsorbentler ile adsorpsiyon işlemi sonrası boya giderimleri incelendi, 50 mL hacminde ve 50, 100, 150, 200, 300, 500, 800, 1000 mg/L malahit yeşili çözeltisine farklı miktarlarda 2,

10, 20 g/L adsorbentler ilave edilerek 25 °C sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında ve 120 dk karıştırıldı, 10 dk 7000 rpm de santrifüj işlemi uygulandıktan sonra her bir çözeltinin adsorbans değeri spektrofotometrede ölçülerek incelendi.

Şekil 3.14. ile Tablo 3.14.'te giderim verimlerinin konsantrasyon ile değişimleri verildi. Şekil 3.15. ile Tablo 3.15.'te adsorplama kapasitesinin konsantrasyon ile değişim değerleri verildi. 50 mL hacmindeki sulu malahit yeşili çözeltisi ile 2 g/L deniz kabuğunun farklı başlangıç konsantrasyonlarında doğal deniz kabuğu (DDK), kimyasal olarak aktive edilen deniz kabuğu (KDK) ve termal olarak aktive edilen deniz kabukları (TDK)'nın adsorpsiyon sonrası göstermiş oldukları giderim verimleri, adsorplama kapasiteleri incelendi. Şekil 3.14.'e göre max verim TDK için % 99,88, DDK için % 95,08, KDK için % 96,73 olmuştur. Konsantrasyon arttıkça verim azalmıştır.

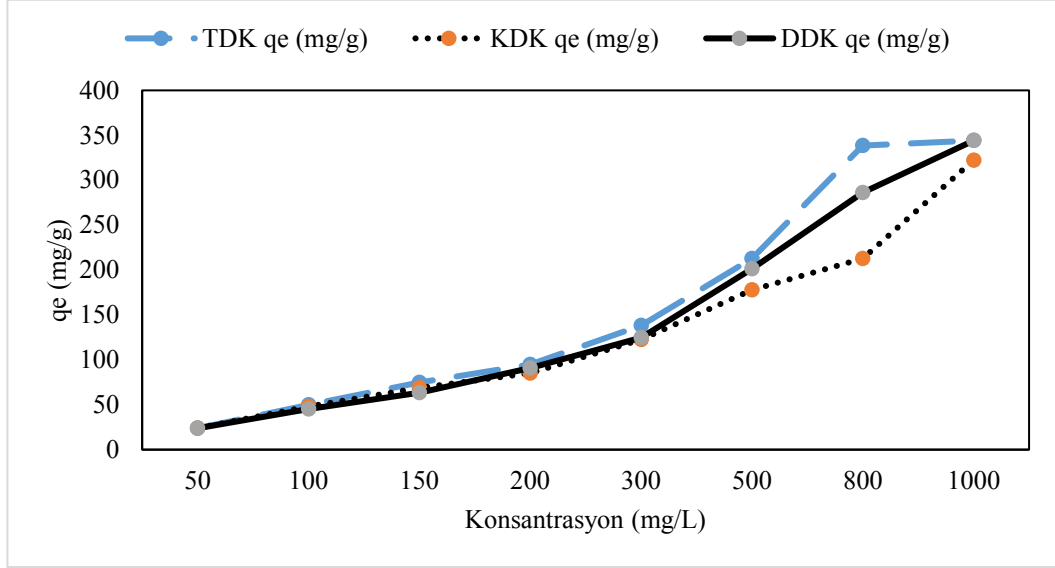


Şekil 3.14. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 2 g/L, temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.14. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi

Co (mg/L)	TDK Verim (%)	KDK Verim (%)	DDK Verim (%)
50	95,16	95,73	95,08
100	99,46	96,26	90,63
150	99,88	91,75	84,50
200	94,63	85,18	90,86

300	92,24	54,98	82,99
500	85,06	33,14	80,50
800	84,65	23,17	71,54
1000	68,81	16,45	60,45



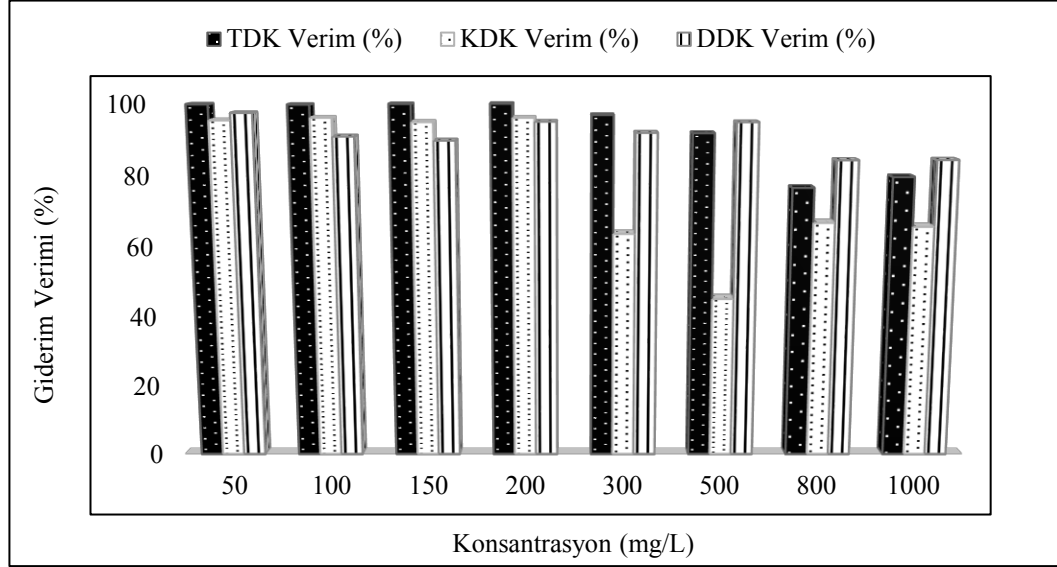
Şekil 3.15. Başlangıç MY konsantrasyonunun adsorplama kapasitesine etkisi (m: 2 g/L, temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.15. Başlangıç MY konsantrasyonunun adsorplama kapasitesine etkisi

Co (mg/L)	TDK qe (mg/g)	KDK qe (mg/g)	DDK qe (mg/g)
50	23,79	23,93	23,77
100	49,74	48,13	45,39
150	74,91	68,81	63,37
200	94,65	85,18	90,81
300	138,31	22,48	124,49
500	212,61	177,87	201,25
800	338,63	212,71	286,19
1000	344,07	322,29	300,04

Şekil 3.16. ile Tablo 3.16.'te giderim verimlerinin konsantrasyon ile değişimleri verildi. Şekil 3.17. ile Tablo 3.17.'te adsorplama kapasitesinin konsantrasyon ile değişim verileri verildi. 50 mL hacmindeki sulu malahit yeşili çözeltisi ile 10 g/L deniz kabuğunun farklı başlangıç konsantrasyonlarında doğal

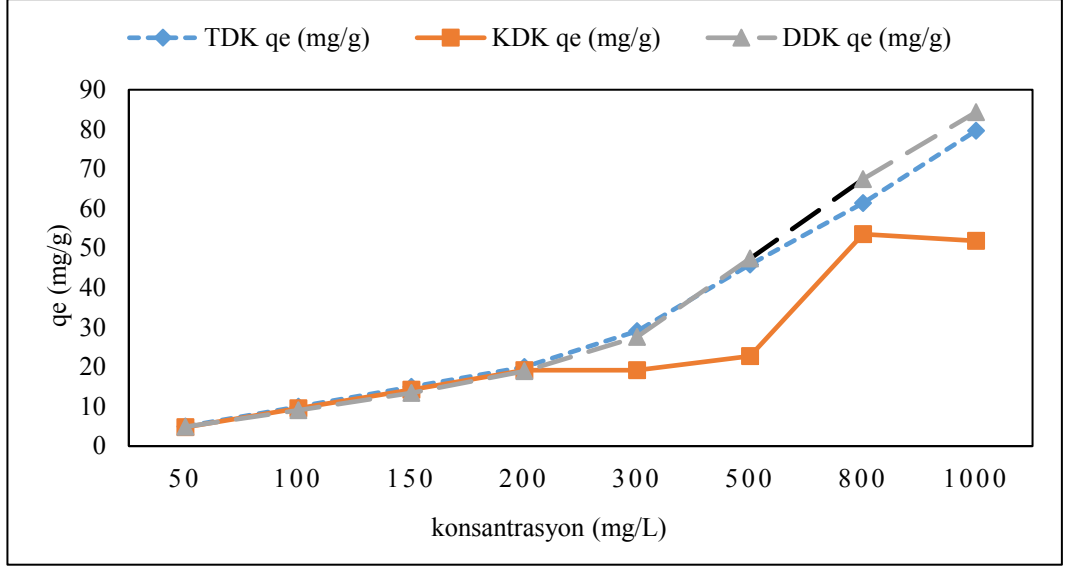
deniz kabuğu (DDK), kimyasal olarak aktive edilen deniz kabuğu (KDK) ve termal olarak aktive edilen deniz kabukları (TDK)'nın adsorpsiyon sonrası göstermiş oldukları giderim verimleri, adsorplama kapasiteleri Şekil 3.16. ve Şekil 3.17. incelendi. Şekil 3.16.'ya göre max verim TDK için % 99,70, DDK için % 97,22, KDK için % 95,93 olmuştur. Konsantrasyon arttıkça verim azalmıştır.



Şekil 3.16. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 10 g/L)

Tablo 3.16. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 10 g/L)

Co (mg/L)	TDK Verim (%)	KDK Verim (%)	DDK Verim (%)
50	99,55	95,21	97,22
100	99,48	95,93	90,77
150	99,66	94,74	89,66
200	99,70	95,92	94,89
300	96,67	63,84	91,81
500	91,69	45,45	94,72
800	76,69	66,91	84,26
1000	79,65	65,83	84,34

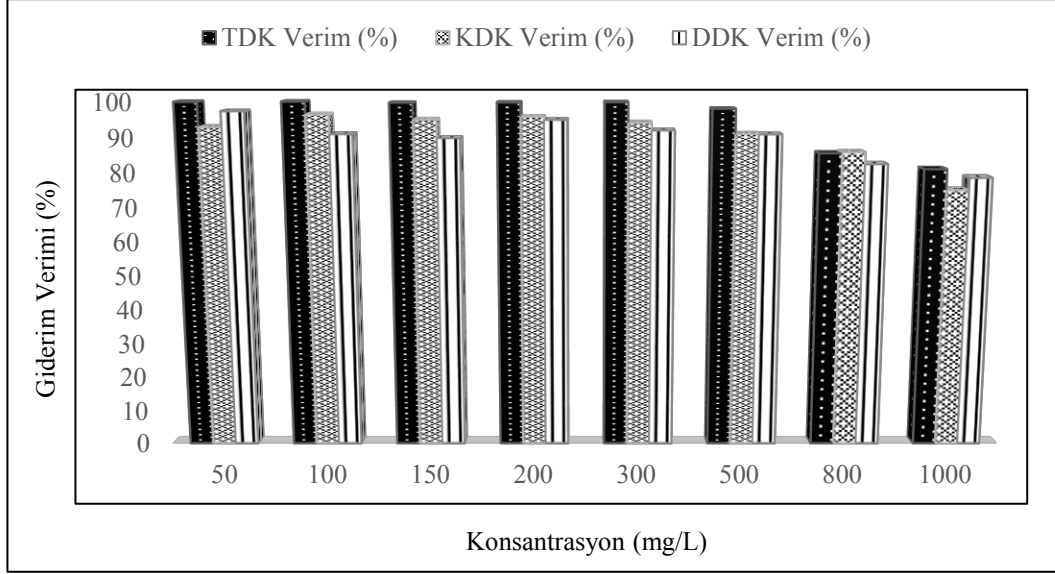


Şekil 3.17. Başlangıç MY konsantrasyonunun adsorplama kapasitesine etkisi (m: 10 g/L)

Tablo 3.17. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 10 g/L)

Co (mg/L)	TDK q _e (mg/g)	KDK q _e (mg/g)	DDK q _e (mg/g)
50	4,97	4,76	4,86
100	9,94	9,59	9,08
150	14,95	14,21	13,45
200	19,94	19,18	18,96
300	29,00	19,15	27,54
500	45,84	22,72	47,35
800	61,33	53,52	67,41
1000	79,68	51,83	84,34

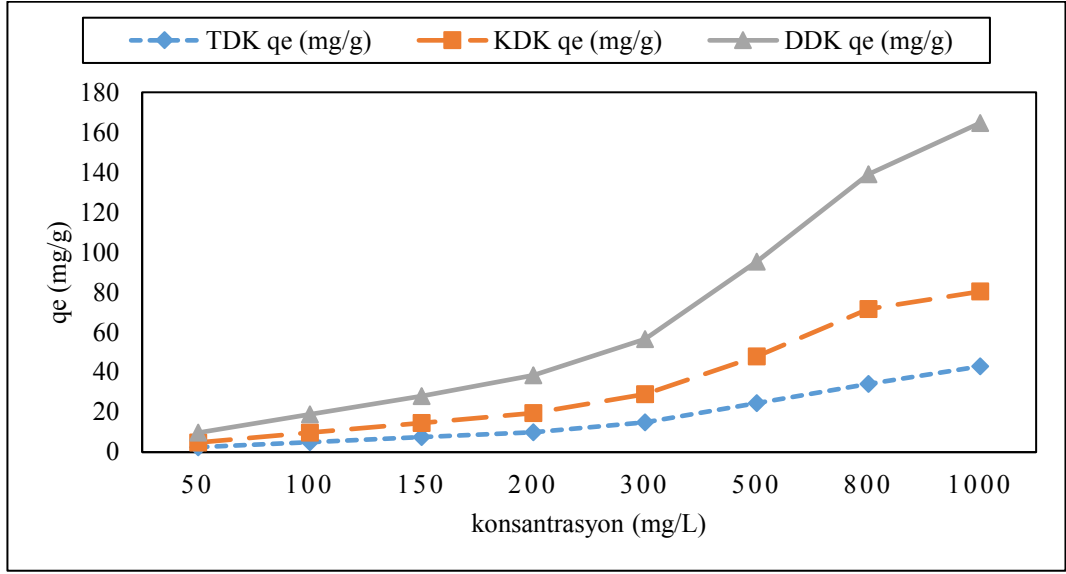
Şekil 3.18. ile Tablo 3.18.'te giderim verimlerinin konsantrasyon ile değişimi verildi. Şekil 3.18. ile Tablo 3.18.'te adsorplama kapasitesinin konsantrasyon ile değişim verileri verildi. 50 mL hacmindeki sulu malahit yeşili çözeltisi ile 20 g/L deniz kabuğunun farklı başlangıç konsantrasyonlarında doğal deniz kabuğu, kimyasal olarak aktive edilen deniz kabuğu ve termal olarak aktive edilen deniz kabuklarının adsorpsiyon sonrası göstermiş oldukları giderim verimleri, adsorplama kapasiteleri incelendi. Şekil 3.18. e göre max verim TDK için % 99,92, DDK için % 97,22, KDK için % 96,35 olmuştur. Konsantrasyon arttıkça verim azalmıştır.



Şekil 3.18. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 20 g/L)

Tablo 3.18. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 20 g/L)

Co (mg/L)	TDK Verim (%)	KDK Verim (%)	DDK Verim (%)
50	99,86	92,75	97,22
100	99,92	96,35	90,77
150	99,60	94,86	89,66
200	99,68	95,70	94,82
300	99,77	94,01	91,81
500	97,92	90,83	94,70
800	85,36	85,60	84,26
1000	85,88	74,81	84,34



Şekil 3.19. Başlangıç MY çözeltisinin konsantrasyonunun adsorplama kapasitesine etkisi (m: 20 g/L)

Tablo 3.19. Başlangıç MY çözeltisinin konsantrasyonunun giderim verimine etkisi (m: 20 g/L)

Co (mg/L)	TDK q _e (mg/g)	KDK q _e (mg/g)	DDK q _e (mg/g)
50	2,49	2,31	4,89
100	4,99	4,88	9,07
150	7,47	7,12	13,45
200	9,96	9,57	18,96
300	14,96	14,10	27,54
500	24,48	23,45	47,35
800	34,14	37,44	67,41
1000	42,94	37,41	84,34

KDK, TDK, DDK adsorbentlerinin farklı miktarlarında başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine ve verimine etkisi incelendi. Giderim veriminde başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorplama kapasitesinin arttığı gözlemlendi. Adsorplama kapasitesinde küçük dalgalanmalar görülmekte. q_e değerlerinin, başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki artış ile artması temelde adsorbent yüzeyindeki aktif yerleri saran boyar madde iyonlarının miktarı ile alakalı olmaktadır. Boyar madde konsantrasyonunun artması ile birlikte adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyona elverişli yerleri daha fazla boyar madde iyonu ile

çevrelenecektir ve bu sebeple de boyar madde iyonları adsorbent tarafından daha çok adsorplanabilecektir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon verim grafikleri verilmiştir. Yapılan bu çalışmada düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonları için adsorplama veriminin yüksek olduğu ancak başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığı belirlendi. MY ile yapılan bir çalışmada üç çeşit adsorbent kullanıldı bunlar, MMgV, HV, MNaV adsorbentleri için optimum derişim 200 mg/L olduğu tespit edilmiştir (Mumcu, 2006).

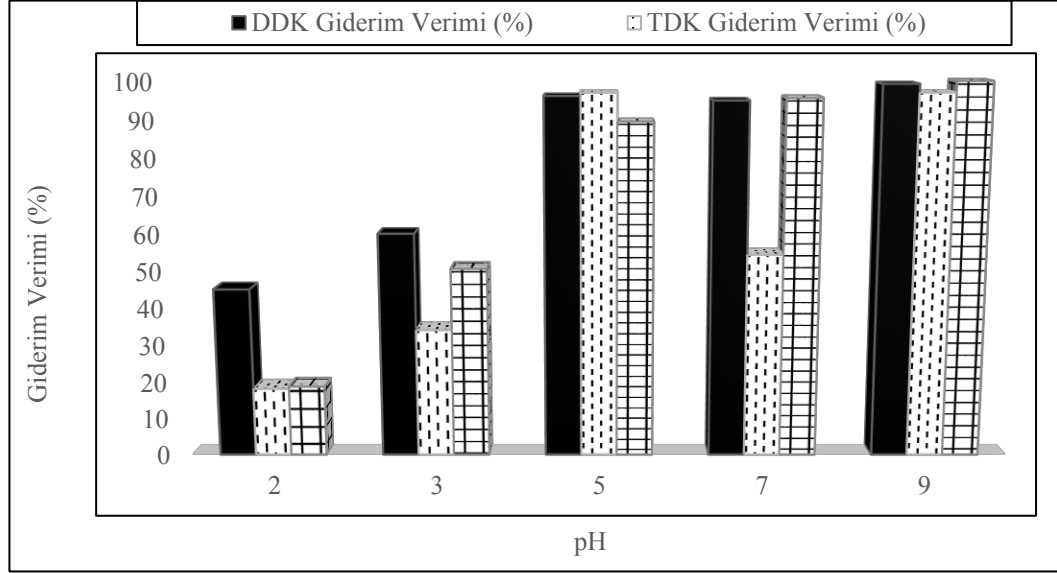
2, 10 ve 20 g/L deniz kabuğu kullanılan çalışmada konsantrasyon arttıkça kimyasal olarak aktive edilen deniz kabuğunun (KDK) verimi termal olarak aktive edilen (TDK) ve doğal deniz kabuğunun (DDK) veriminden daha düşük oldu. Başlangıç malahit yeşili konsantrasyonu 50 mg/L 'de en yüksek verim elde edildi her üç adsorbent miktarında en yüksek verim termal olarak aktive edilen deniz kabuğundan (TDK) alındı, konsantrasyon arttıkça da en yüksek verim (TDK) termal olarak aktive edilen deniz kabuğunda olmaktadır. Adsorplama kapasitesi konsantrasyon arttıkça artış göstermektedir. Konsantrasyon arttıkça her üç çalışmada verim azalmıştır. Bu durum adsorbent madde miktarının yeterli olmadığını yüksek konsantrasyonlar için daha fazla adsorbent madde ihtiyacı olduğunu göstermektedir.

3.5. PH'ın Malahit Yeşili Giderimine Etkisi

Adsorpsiyon proseslerinde pH etkili bir parametredir. Adsorpsiyonda çözelti ortamının asidik ya da bazik olması, hidroksil (OH-) ve hidrojen (H+) iyonlarının varlığı diğer iyonların yüzeyde tutunmasını etkileyecektir. Adsorbent yüzeyinde düşük pH değerlerinde anyonik iyonların, yüksek pH değerlerinde ise katyonik iyonların adsorbe olmaları beklenir. pH'ın artmasıyla boyar madde adsorpsiyonunun artması, negatif özellik gösteren deniz kabuğu yüzeyinde pH artışıyla birlikte proton (H+) baskısının düşmesi ve pozitif yüklü katyonik boyar maddenin daha fazla tutunmasıyla açıklanabilir.

50 mL hacmindeki 50 mg/L konsantrasyonundaki malahit yeşili sulu çözeltisi başlangıçtaki pH değeri pH: 5-6 arasında ölçüldü, 10 g/L deniz kabuklarından ilave

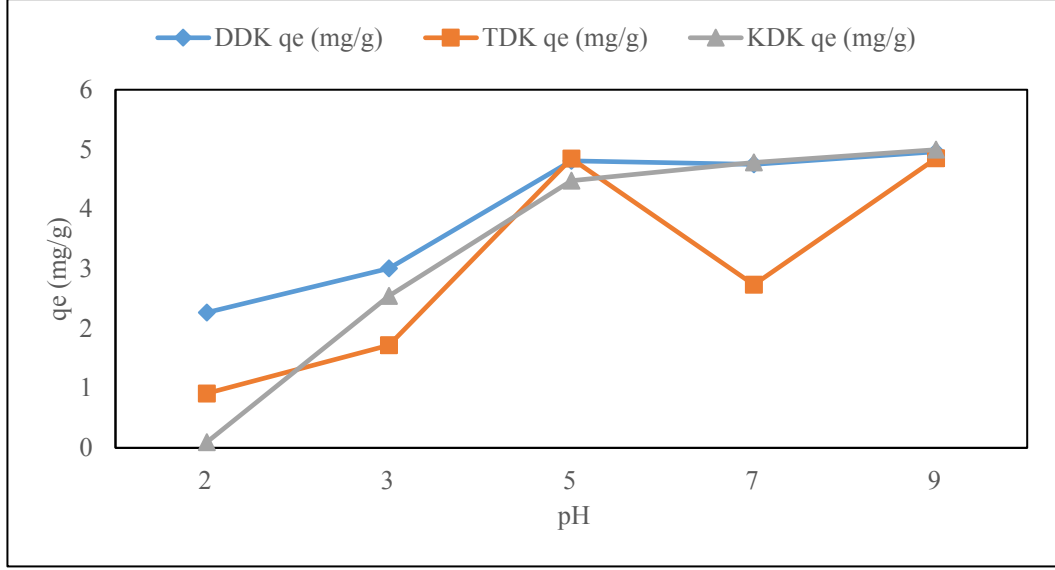
edildi, 0,1 N H₂SO₄ ve 0,1 N HCl ile pH 2, pH 3,pH 5,pH 7,pH 9'a ayarlandı ve 1 saat karıştırıldı, 1 saatin sonunda pH lar tekrar aynı pH değerlerine ayarlandı 1 saat daha karıştırıldı ve ölçümler yapıldı. MY'nin ilet ile giderimi yapılan bir çalışmada 400 rpm hızında karıştırılan, 30° C sıcaklıkta pH arttıkça adsorplanan MY miktarı artmıştır (Yıldız, 2020).



Şekil 3.20. pH'ın giderim verimine etkisi (C₀: 50 mg/L, m: 10 g/L, temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.20. pH'ın giderim verimine etkisi

pH	DDK Giderim Verimi (%)	TDK Giderim Verimi (%)	KDK Giderim Verimi (%)
2	45,34	18,24	18,86
3	60,18	34,37	50,89
5	96,13	96,95	89,53
7	94,96	54,63	95,61
9	99,22	96,99	99,93



Şekil 3.21. pH'in adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 50 mg/L, m : 10 g/L, temas süresi=120 dk)

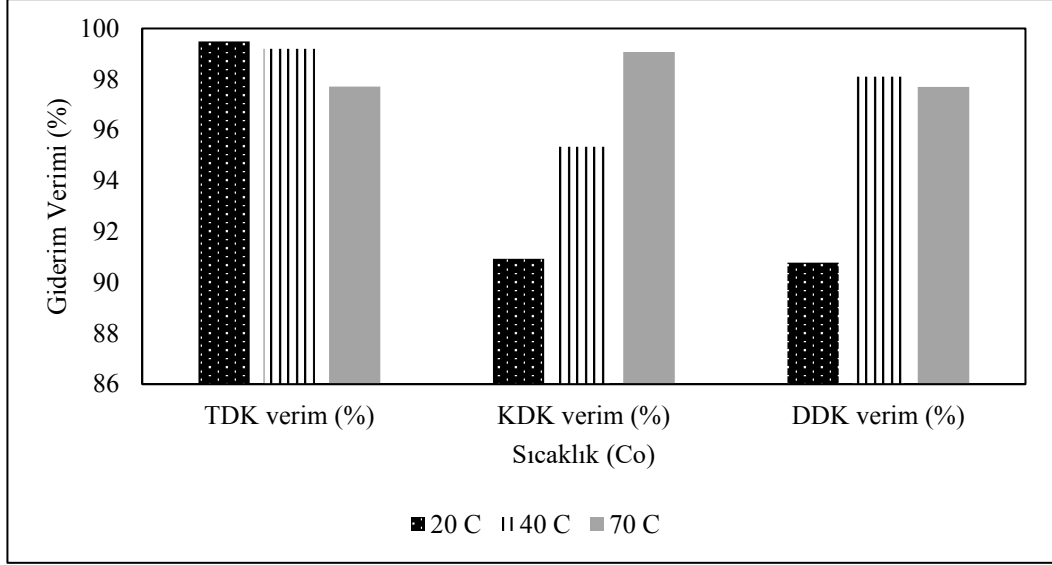
Tablo 3.21. pH'in adsorplama kapasitesine etkisi

pH	DDK q _e (mg/g)	TDK q _e (mg/g)	KDK q _e (mg/g)
2	2,27	0,91	0,99
3	3,01	1,72	2,54
5	4,81	4,85	4,47
7	4,75	2,73	4,78
9	4,96	4,85	4,99

3.6. Sıcaklığın Etkisi

Malahit yeşili boyar maddesinin deniz kabuğu ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 20 C⁰, 40 C⁰ ve 70 C⁰ sıcaklıkları için doğal çözelti pH'ında incelemeler yapıldı. MY ile HTV adsorbenti ile yapılan bir çalışmada sıcaklığın artması her zaman adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır (Mumcu, 2006)

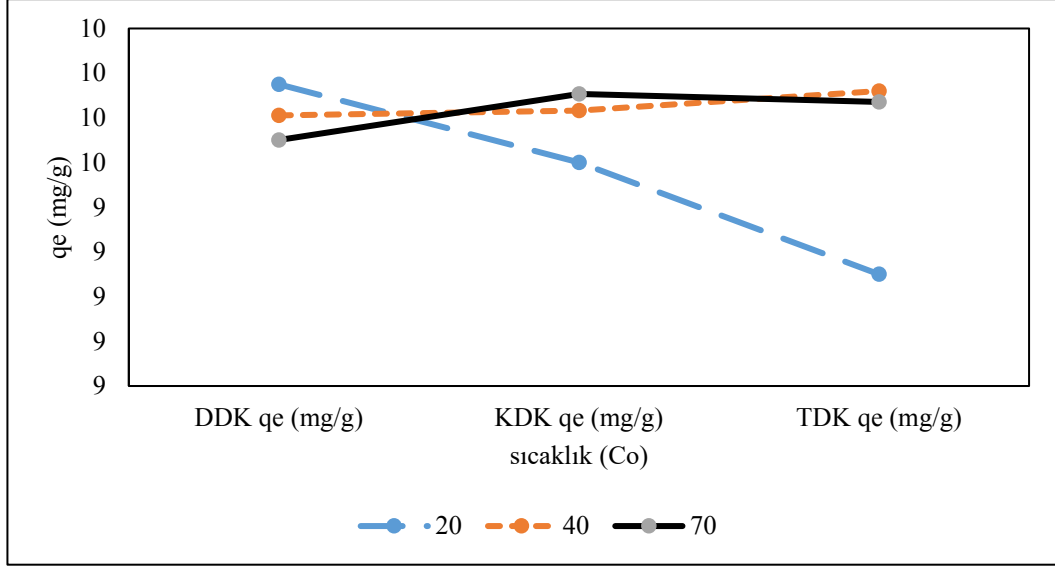
Şekil 3.22.' de ve Tablo 3.22.'de sıcaklık verim arasındaki ilişki incelendi. Şekil 3.23. ve Tablo 3.23.'te adsorplama kapasiteleri incelendi. V: 50 ml, C₀: 100 mg/L konsantrasyonundaki çözeltinin 10 g/L ile 20 C⁰, 40 C⁰ de ve 70 C⁰ doğal deniz kabuğu (DDK), termal deniz kabuğu (TDK) ve kimyasal olarak aktive edilen deniz kabukları (KDK) ile adsorpsiyon işlemine tabi tutuldu bunun sonucunda giderim verimi, adsorpsiyon kapasiteleri incelendi.



Şekil 3.22. Sıcaklığın giderim verimine etkisi (C_0 : 100 mg/L, m: 10 g/L, temas süresi:120 dk)

Tablo 3.22. Sıcaklığın giderim verimine etkisi

Sıcaklık (C ^o)	DDK Giderim Verimi (%)	KDK Giderim Verimi (%)	TDK Giderim Verimi (%)
20	90,78	95,93	99,48
40	98,11	98,33	99,20
70	97,01	99,07	98,71



Şekil 3.23. Sıcaklığın'ın adsorplama kapasitesine etkisi (C_0 : 100 mg/L, $m=10$ g/L, temas süresi: 120 dk)

Tablo 3.23. Sıcaklığın'ın adsorplama kapasitesine etkisi

Sıcaklık (C°)	DDK q _e (mg/g)	KDK q _e (mg/g)	TDK q _e (mg/g)
20	9,95	9,60	9,10
40	9,81	9,83	9,92
70	9,70	9,91	9,87

Adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklık değeriyle artması, boyar madde içerisindeki moleküllerin hızının artması ile olur. Tablo 3.22., Tablo 3.23. ve Şekil 3.22. ve Şekil 3.23.'teki grafiklerin incelenmesinde artan sıcaklık ile malahit yeşilinin adsorplanan miktarının arttığı görüldü. Malahit yeşilinin adsorpsiyon ile gideriminde sıcaklık ve pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığının gözlemlendiği çalışmaları mevcuttur (Kule, 2014; Naseeruteen ve diğerleri, 2018). TDK 20° C, 40° C, 70° C 'de yüksek verim gösterdi, ancak sıcaklık arttıkça verim artmıştır. DDK 20° C, 40° C, 70° C 'de yüksek verim en yüksek 40° C 'de gözlemlendi. KDK 20° C, 40° C, 70° C 'de verim sıcaklık arttıkça artmıştır kimyasal deniz kabuğu sıcaklık arttıkça daha iyi aktive olmaktadır.

3.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon proseslerinin tasarım ve analizi için adsorpsiyon izotermi

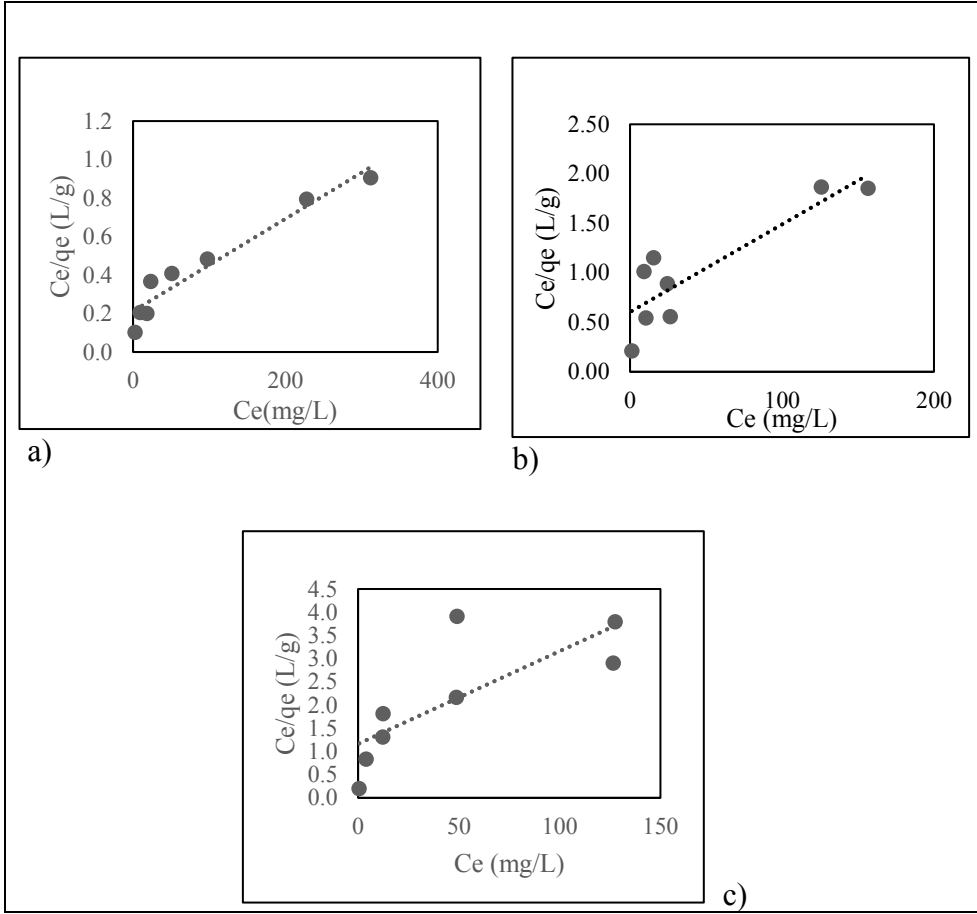
bilinmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıktaki adsorpsiyon prosesinin denge anında adsorbent adsorplayabileceği birim kütle başına madde miktarı ile akışkan fazdaki madde konsantrasyonu arasındaki bağıntıyı veren izotermdir. Adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarı (q) ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu (C) arasında bir denge (q_e-C_e) anına kadar adsorpsiyon işlemi devam eder. Bu denge durumu adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi boyar maddenin adsorbent yüzeyi ile etkileşimini incelemek için önem arz etmektedir (Yıldız, 2020).

Bu bölümde malahit yeşili çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda TDK, KDK, DDK ile adsorpsiyonunda üç farklı izoterm çalışması yapıldı. İzoterm çalışmalarında, deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine göre analiz edildi, verilerin izotermle uyumluluğu korelasyon katsayılarına (R²) göre değerlendirildi. İzoterm çalışmalarından elde edilen parametreler ve korelasyon katsayıları Tablo 3.24.'de verilen denklemler ile elde edildi.

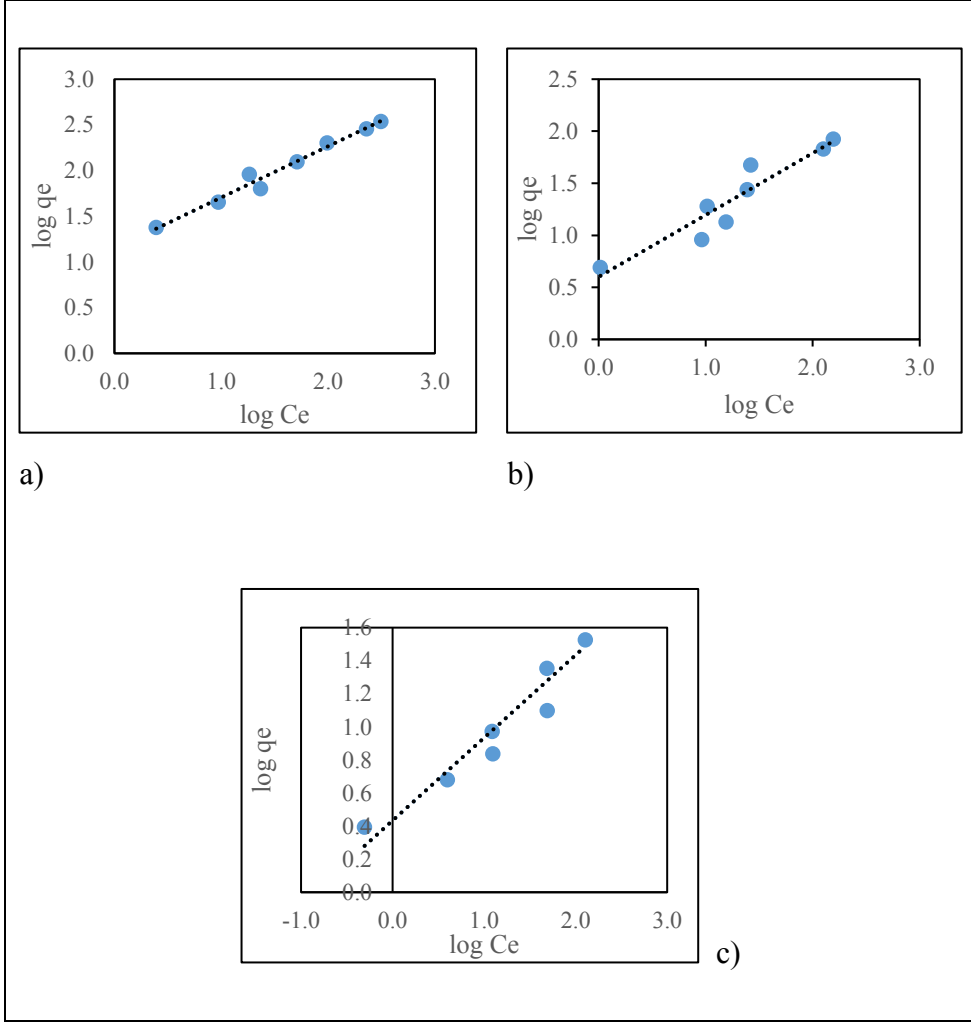
Tablo 3.24. Adsorpsiyon İzoterm denklemleri

Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	Lineerleştirilmiş Denklemler
Langmuir İzotermi	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e$
Freundlich İzotermi	$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n}(\log C_e)$
Temkin İzotermi	$q_e = K_t \cdot \ln(at) + K_t \cdot \ln C_e$

Literatürde farklı çalışmalara bakıldığında değişik adsorbentlerle MY'nin sulu çözeltilerinin gideriminin incelenmesiyle Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinin kullanıldığı görülmektedir. Yapılan bir çalışmada benzer şekilde MY'nin istiridye kabukları üzerinde adsorpsiyonu çalışmaların da Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmüştür (Issa, Al-Degs, Al- Ghouti, Olimat, 2014; Nandi, Goswami ve Purkait, 2009; Tahir, Hamed, Sultan ve Jahanzeb, 2010; Tehrani-Bagha, Nikkar, Mahmoodi, Markazi ve Menger, 2011; Wang ve Ariyanto, 2007).



Şekil 3.24. MY sulu çözeltisinin DDK ile adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L DDK, b) 10 g/L DDK, c) 20 g/L DDK



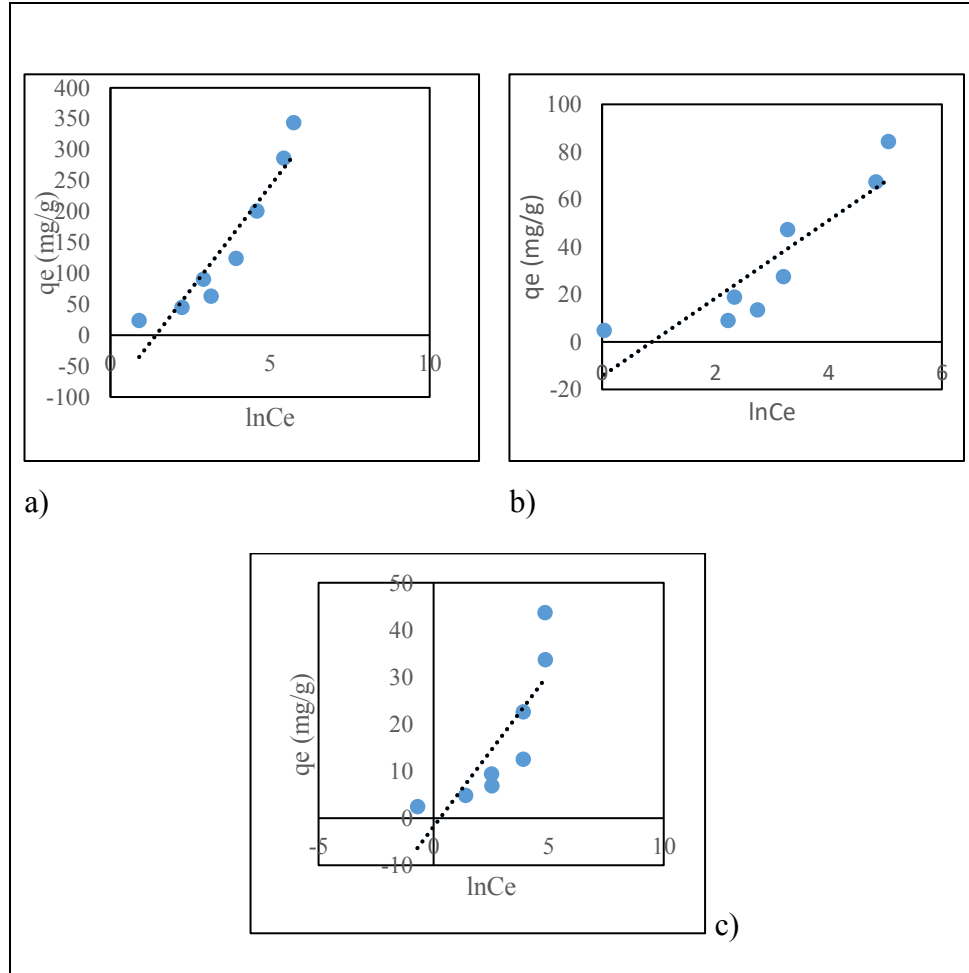
Şekil 3.25. MY sulu çözeltisinin DDK ile adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L DDK, b) 10 g/L DDK, c) 20 g/L DDK

DDK ile MY adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğu incelendi. Freundlich izotermi için 0.98'lik bir korelasyon katsayısı elde edildi. Bu yüksek korelasyon değeriyle Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. 2 g/L DDK miktarında Freundlich izoterm sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_f değeri 13,97 mg/g ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değeri 1,79 g/mL olarak hesaplanmıştır.

MY'nin 10 g/L DDK ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi verilmştir. Freundlich izotermi için 0.89'luk bir korelasyon katsayısı elde edildi. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Freundlich izotermine uyduğu söylenebilir. 10 g/L doğal deniz kabuğu miktarında Freundlich izoterm sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_f değeri 3,99 mg/g ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değeri 1,68 g/mL olarak hesaplanmıştır.

MY'nin 20 g/L DDK ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi verilmiştir. Freundlich izotermi için 0.92' lik bir korelasyon katsayısı elde edildi. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Freundlich izotermine uyduğu söylenebilir. 20 g/L doğal deniz kabuğu miktarında Freundlich izoterm sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_f değeri 2,71 mg/g ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değeri 40 g/L olarak hesaplanmıştır.

MY'nin her üç adsorbent madde miktarındada adsorpsiyonunda Freundlich izotermine uyması aynı zamanda yüzeylerinin heterojen özelliğe sahip olduğuna ve adsorpsiyonun fiziksel olarak meydana geldiğini göstermektedir. Aynı zamanda adsorbentin adsorpsiyonu eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu ifade ettiği malahit yeşili boyar maddesinin ilit ile yapılan çalışmasında da görülmüştür (Yıldız, 2020).

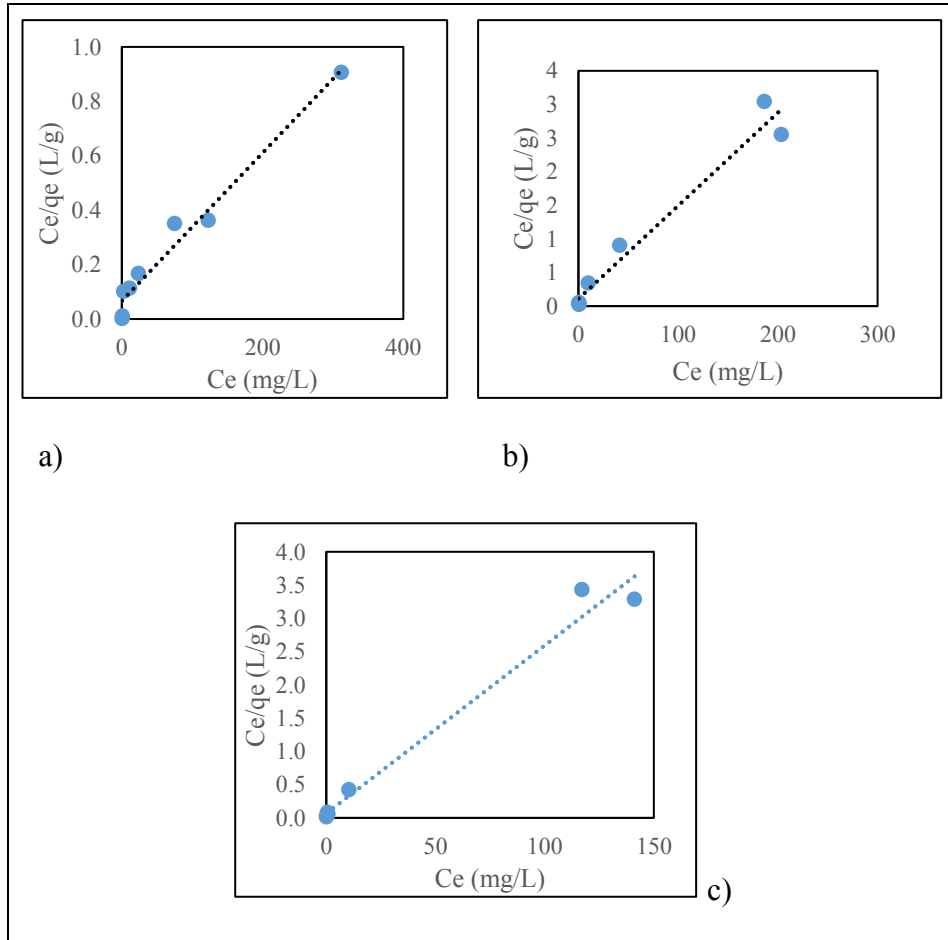


Şekil 3.26. MY sulu çözeltisinin DDK ile adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L DDK, b) 10 g/L DDK, c) 20 g/L DDK

Tablo 3.25. Malahit Yeşili sulu çözeltisinin DDK'nun ile adsorpsiyon izoterm parametreleri

Adsorbent Madde Miktarı		2 g/L	10 g/L	20 g/L
Langmuir izotermi	q _{max}	416,66	113,64	50,00
	b	0,01	0,01	0,07
	R ²	0,93	0,77	0,60
Freundlich izoterm	n	1,79	1,68	2,00
	K _f	13,97	3,99	2,71
	R ²	0,98	0,89	0,92
Temkin izotermi	K _t	67,43	16,38	6,49
	A _t	0,24	0,42	0,76
	R ²	0,88	0,79	0,68

R_L değerinin 1'den büyük olduğunda adsorpsiyon sistemi adsorpsiyona elverişsiz, 1'e eşit olması Lineer, 0 ile 1 arasında kendiliğinden adsorpsiyon gerçekleşen ve 0 olması durumu ise tersinmez olduğunu göstermektedir.



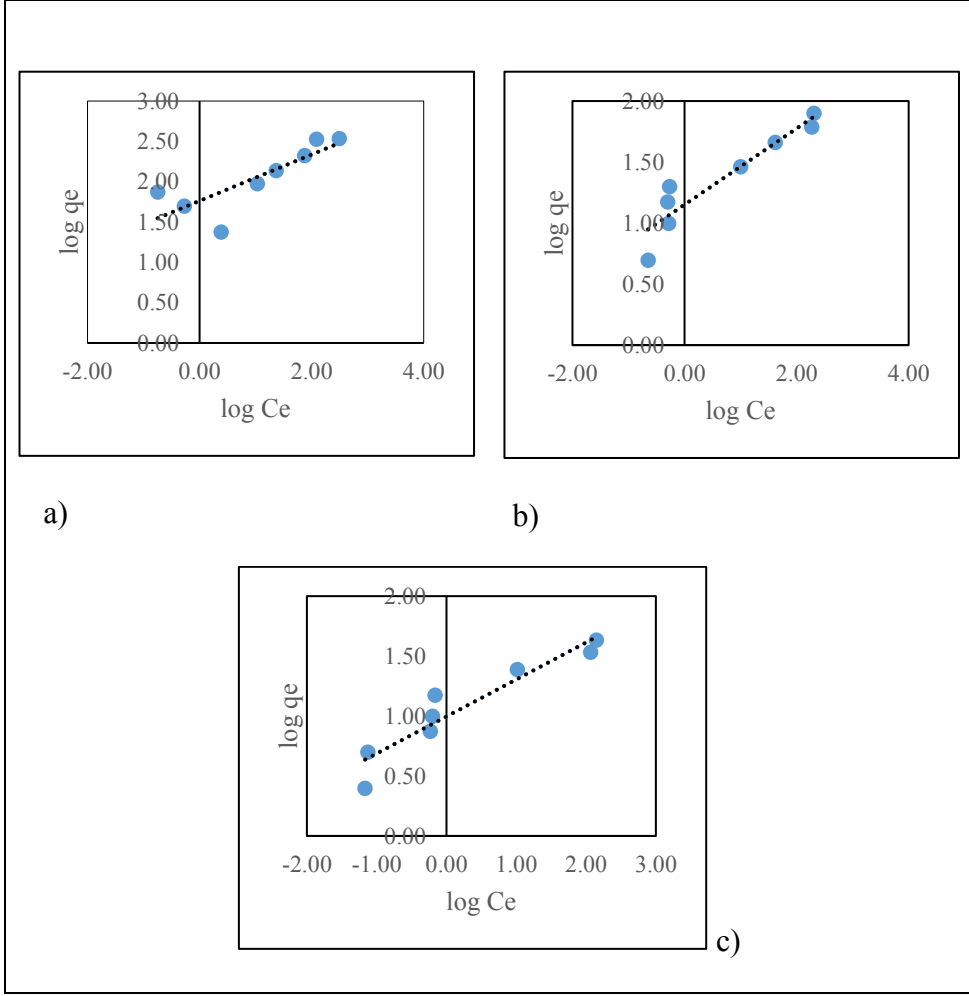
Şekil 3.27. MY sulu çözeltisinin TDK ile adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L TDK, b) 10 g/L TDK, c) 20 g/L TDK

2 g/L TDK ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi verildi. Langmuir izotermi için 0.97' lik bir korelasyon katsayısı elde edildi. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izoterme uyduğu görülmüştür. Verilen denklemler kullanılarak Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_{max} değeri, $q_{max}=370,37$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=0,04$ mL/mg olarak bulundu.

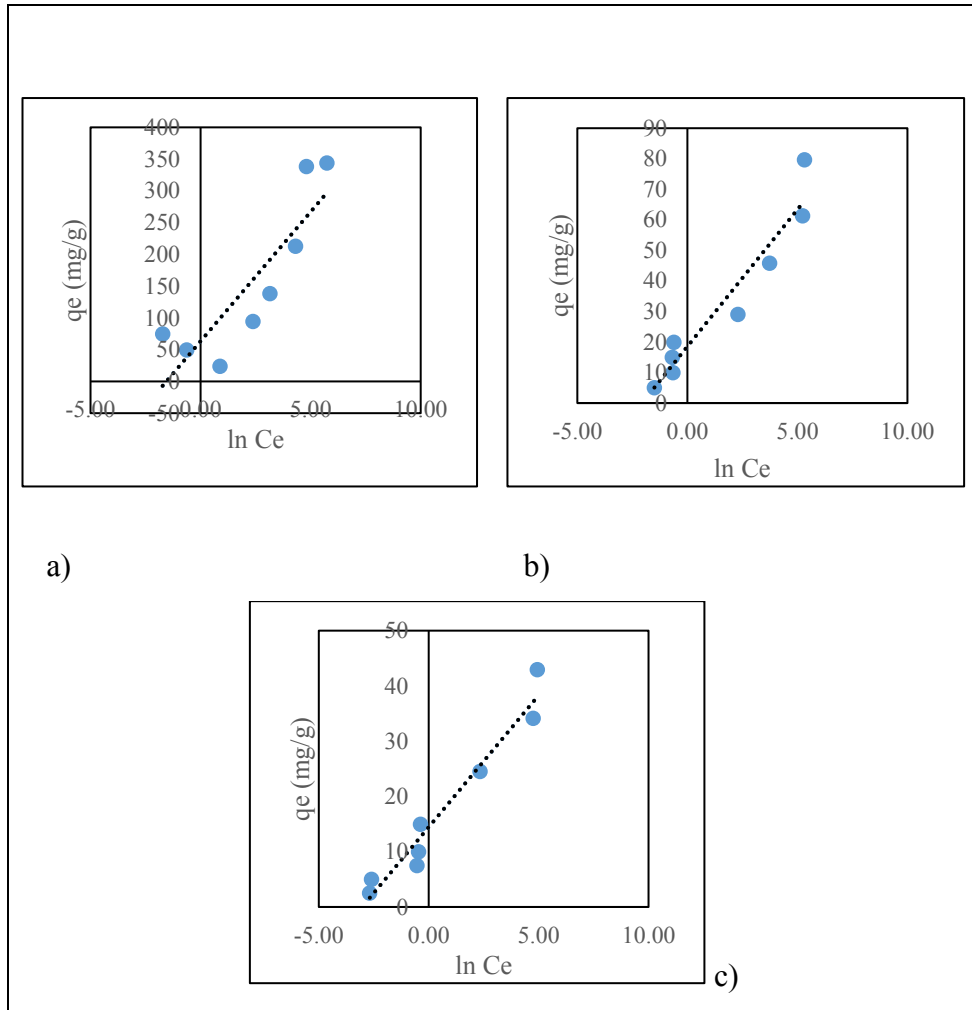
10 g/L TDK ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi verilmiştir. Langmuir izotermi için 0.97' lik bir korelasyon katsayısı elde edildi. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izoterme uyduğu görülmüştür. Verilen denklemler kullanılarak Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_{max} değeri, $q_{max}= 72,76$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=0,13$ mL/mg olarak bulundu.

20 g/L TDK ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi verilmiştir. Langmuir izotermi için 0.98' lik bir korelasyon katsayısı elde edildi. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izoterme uyduğu görülmüştür. Verilen denklemler kullanılarak Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_{max} değeri, $q_{max}= 3,97$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=3,74$ mL/mg olarak bulundu.

TDK'nun üç adsorbent miktarındada R^2 değeri 0 ile 1 arasında olduğu için sistemler kendiliğinden gerçekleşen bir sistemlerdir. Langmuir izoterme uyumlu olması adsorpsiyonun yüzeyde tek tabaka halinde oluştuğunu ve adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu, aynı zamanda adsorplanan moleküllerin yüzey üzerinde hareketlilik göstermediğini ifade etmektedir (Adamson ve Gast, 1997). MY ve atık döküm kumu ile yapılan izoterm çalışmasında korelasyon katsayısına göre Langmuir izoterme uyduğu anlaşılmıştır (Gürkan ve Çoruh, 2017)



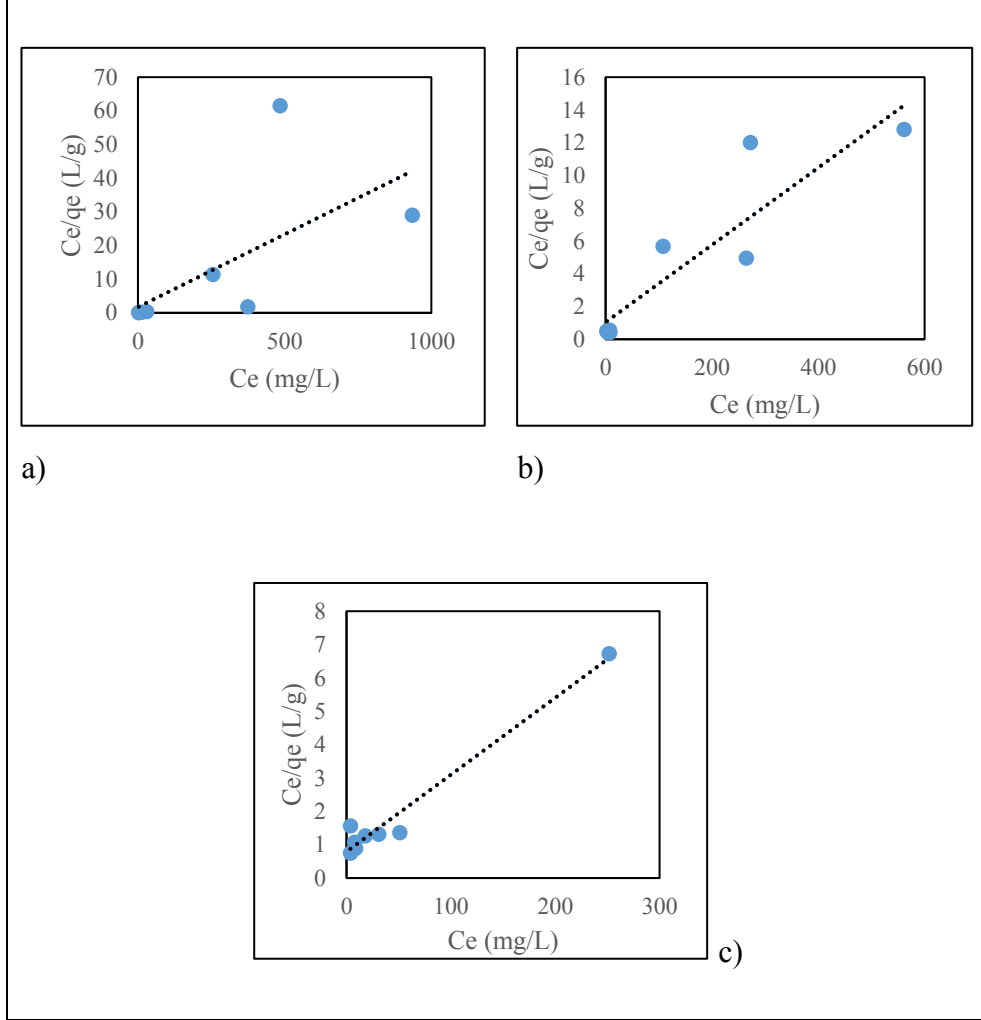
Şekil 3.28. MY sulu çözeltisinin TDK ile adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L TDK, b) 10 g/L TDK, c) 20 g/L TDK



Şekil 3.29. MY sulu çözeltisinin TDK ile adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L TDK, b) 10 g/L TDK, c) 20 g/L TDK

Tablo 3.26. Malahit Yeşili sulu çözeltisinin TDK'nun ile adsorpsiyon izoterm parametreleri

Adsorpsiyon İzoterm Modeli (TDK)		Adsorbent Madde Miktarı		
		2 g/L	10 g/L	20 g/L
Langmuir izotermi	q_{max}	370,37	72,76	3,97
	b	0,04	0,13	3,74
	R^2	0,97	0,97	0,98
Freundlich izoterm	n	3,48	3,21	3,24
	K_f	57,84	14,15	9,92
	R^2	0,66	0,88	0,89
Temkin izotermi	K_t	40,73	8,97	4,77
	A_t	4,73	7,87	6,43



Şekil 3.30. MY sulu çözeltisinin KDK ile adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L KDK, b) 10 g/L KDK, c) 20 g/L KDK

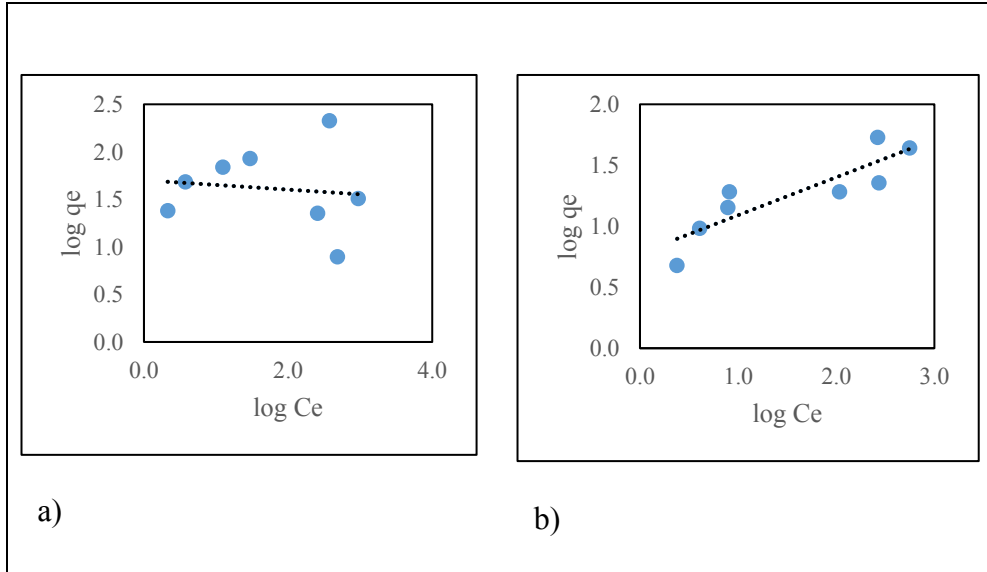
2 g/L kimyasal deniz kabuğu ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi vermiştir. Langmuir izotermi için 0,42' lik bir korelasyon katsayısı elde edildi. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Verilen denklemler kullanılarak Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_{max} değeri, $q_{max}= 23,15$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=0,03$ mL/mg olarak bulundu.

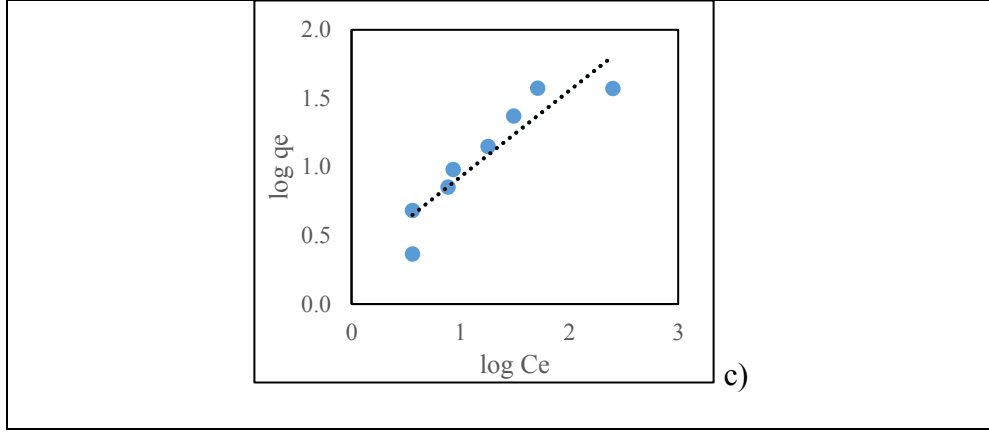
10 g/L kimyasal deniz kabuğu ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi vermiştir. Langmuir izotermi için 0,82' lik bir korelasyon

katsayısı elde edildi. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Verilen denklemler kullanılarak Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_{\max} değeri, $q_{\max}= 42,37$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=0,02$ mL/mg olarak bulundu.

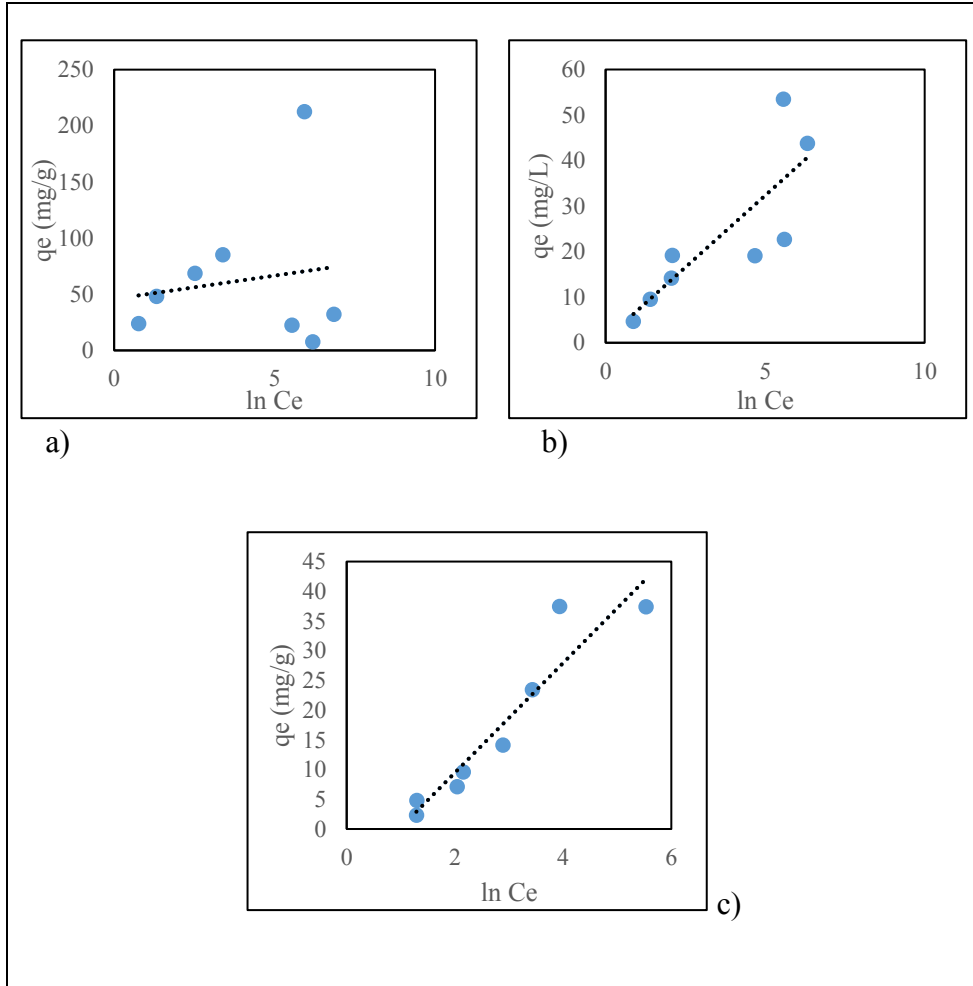
20 g/L kimyasal deniz kabuğu ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi verilmiştir. Langmuir izotermi için 0,97' lik bir korelasyon katsayısı elde edildi. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Verilen denklemler kullanılarak Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_{\max} değeri, $q_{\max}= 43,29$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=0,03$ mL/mg olarak bulundu.

R^2 değeri 0 ile 1 arasında olduğu için sistem kendiliğinden gerçekleşen bir sistemdir. Langmuir izotermine uyumlu olması adsorpsiyonun yüzeyde tek tabaka halinde oluştuğunu ve adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu, aynı zamanda adsorplanan moleküllerin yüzey üzerinde hareketlilik göstermediğini ifade etmektedir(Adamson ve Gast, 1997).





Şekil 3.31. MY sulu çözeltisinin KDK ile adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L KDK, b) 10 g/L KDK, c) 20 g/L KDK



Şekil 3.32. MY sulu çözeltisinin KDK ile adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermi a) 2 g/L KDK, b) 10 g/L KDK, c) 20 g/L KDK

Tablo 3.27. Malahit Yeşili sulu çözeltisinin KDK ile adsorpsiyon izoterm parametreleri

Adsorpsiyon İzoterm Modeli (KDK)		Adsorbent Madde Miktarı		
		2 g/L	10 g/L	20 g/L
Langmuir izotermi	q _{max}	23,15	42,37	43,29
	b	0,03	0,02	0,03
	R ²	0,42	0,82	0,97
Freundlich izoterm	n	-20,20	3,22	1,59
	K _f	50,29	6,02	1,99
	R ²	0,01	0,76	0,84
Temkin izotermi	K _t	4,16	6,31	9,23
	A _t	61414,42	1,14	0,38
	R ²	0,02	0,67	0,89

MY bazik boyar maddesi farklı adsorbentler ile adsorpsiyona tabi tutulmuş adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir.

Tablo 3.28.Farklı adsorbentlerin MYgiderim kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	Kapasite (mg/g)	Kaynak
Bentonit	7,716	(Tahir ve Rauf, 2006)
Kaolin	65,42	(Nandi ve diğerleri, 2009)
Zeolit	46,35	(Wang ve Ariyanto, 2007)
Perlit	3,36	(Govindasamy ve diğerleri, 2009)
Toz aktif karbon	509	(Kumar ve Sivanesan, 2006)
Bentonit	178,6	(Bulut ve diğerleri, 2008)
Aktif karbon	490,77	(Kumar, 2006)
Sepiyolit	143	(Kaya, Dilekoğlu, Şahin ve Saka, 2016)
Doğal Deniz Kabuğu	113,64	Bu çalışma
Kimyasal Deniz Kabuğu	42,37	Bu çalışma
Termal Deniz Kabuğu	72,76	Bu çalışma

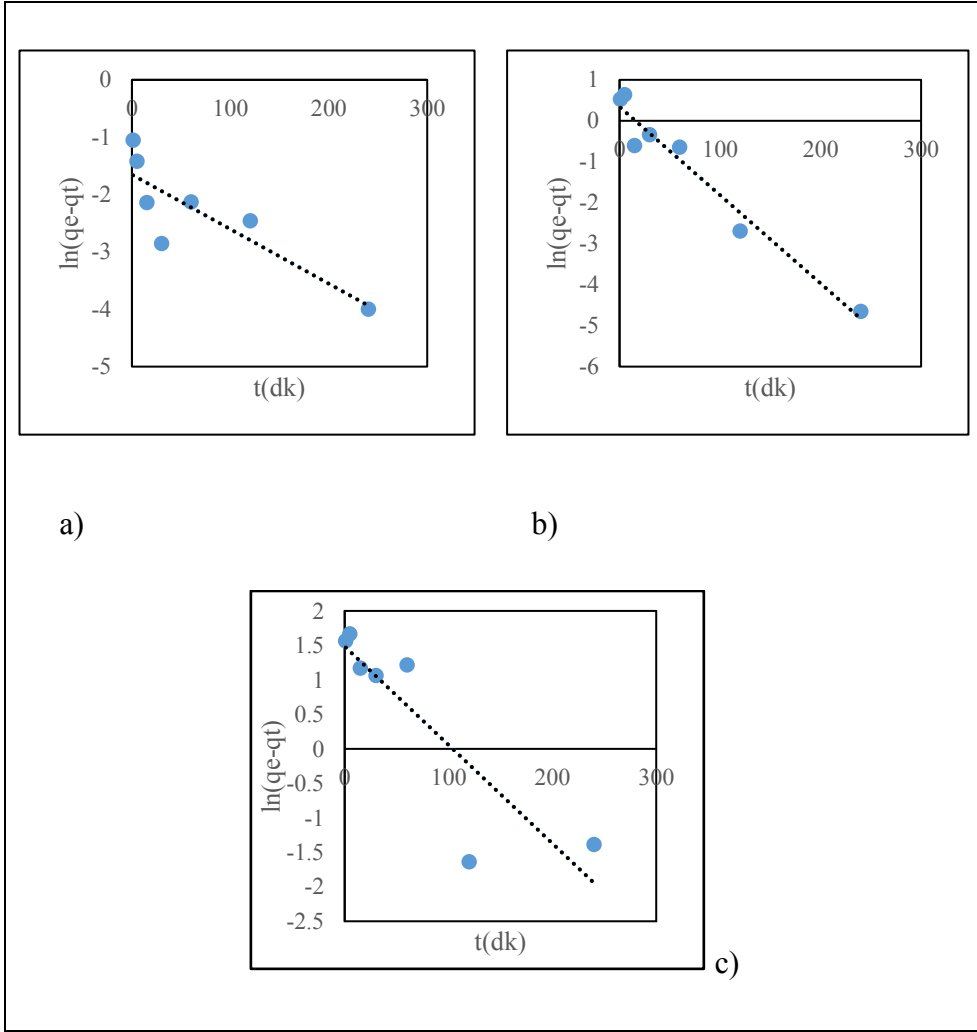
3.8. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon işlemini gerçekleştirecek bir sistem tasarlamak için adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini bilmemiz gerekmektedir. Kinetik modeller, adsorpsiyon mekanizmasını ve adsorpsiyon süresini belirlemek için kullanılan denklemlerdir. Adsorpsiyon mekanizması ve süresi adsorbentın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra sıcaklık, pH ve karıştırma hızı gibi parametrelerinede bağlıdır. Adsorpsiyonun kinetik modeli kullanılarak adsorpsiyon sürecini yöneten adımlar belirlenebilir. Adsorplanan türlerin uzaklaştırılması için gereken süreyi veya adsorbentın etkinliğini belirlemek için adsorpsiyon hız sabitini bilmek gerekir. MY ve ilit ile yapılan çalışmada adsorpsiyon kapasitesinin pH, konsantrasyon ve karıştırma hızı ile arttığı, sıcaklık ile çok fazla etkilenmediği bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği modellerine uyumuna bakıldığında ikinci derece kinetik modele uyduğu anlaşılmıştır (Yıldız, 2020).

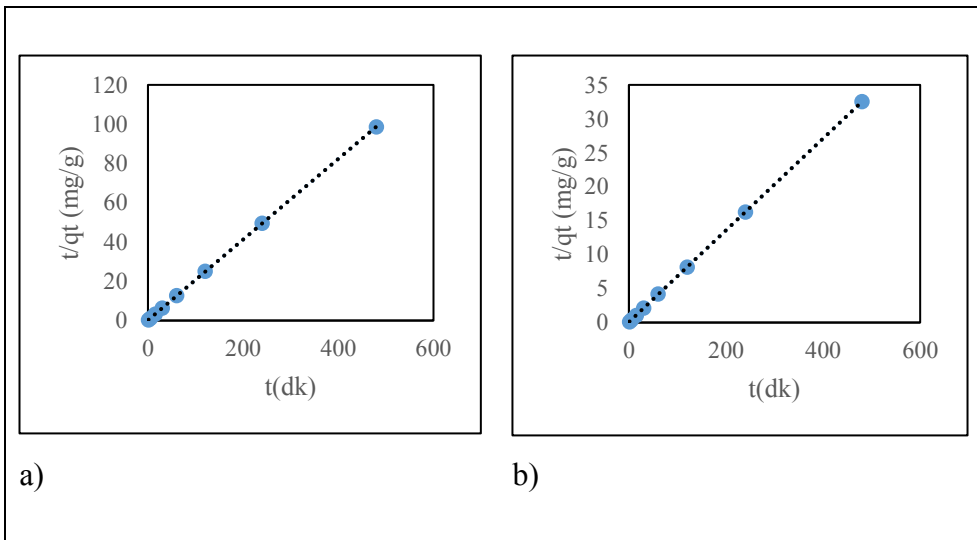
Malahit yeşili sulu çözeltisi ile adsorbent olarak kullanılan doğal deniz kabuğu, kimyasal deniz kabuğu, termal deniz kabuğu ile adsorpsiyon kinetiği çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetikleri yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve intro partiküler difüzyon modellerine göre çalışılmıştır. Deniz kabukları adsorbentları için malahit yeşili sulu çözeltisi adsorpsiyon kinetiği grafikleri 50, 150, 300 mg/L konsantrasyonunda, 50 mL hacminde, 10 g/L adsorbent miktarında, karıştırma hızı 200 rpm’de farklı temas süreleri esas alınarak incelenmiştir. Kinetik modellerin hesaplamaları Tablo 3.29.’da verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

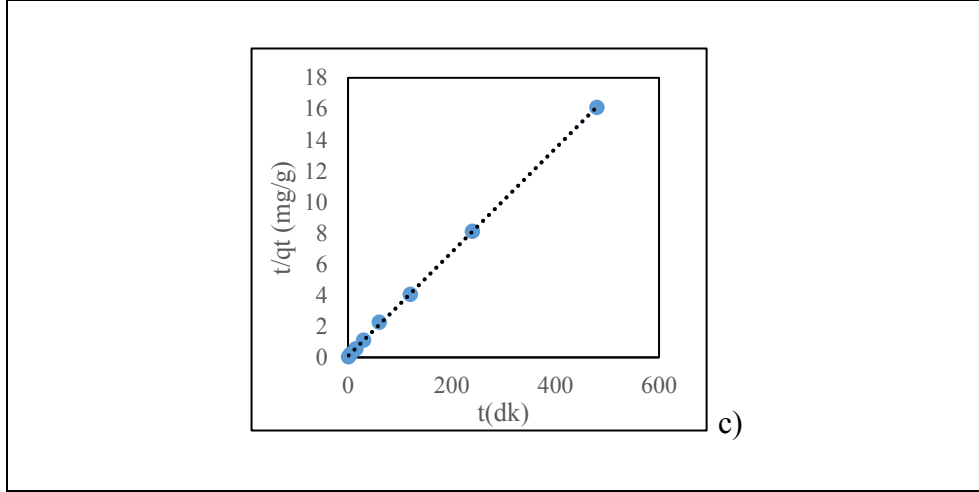
Tablo 3.29. Kinetik izoterm model denklemleri

Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	Denklemler
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model	$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_{1,ad}}{2,303}\right) \cdot t$
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	$t/qt = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Partikül İçi Difüzyon Modeli	$q_t = k_i \cdot t_2^{\frac{1}{2}} + C$



Şekil 3.33. MY ile DDK adsorpsiyonunun yalnızca birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) $C_0: 50 \text{ mg/L}$, b) $C_0: 150 \text{ mg/L}$, c) $C_0: 300 \text{ mg/L}$



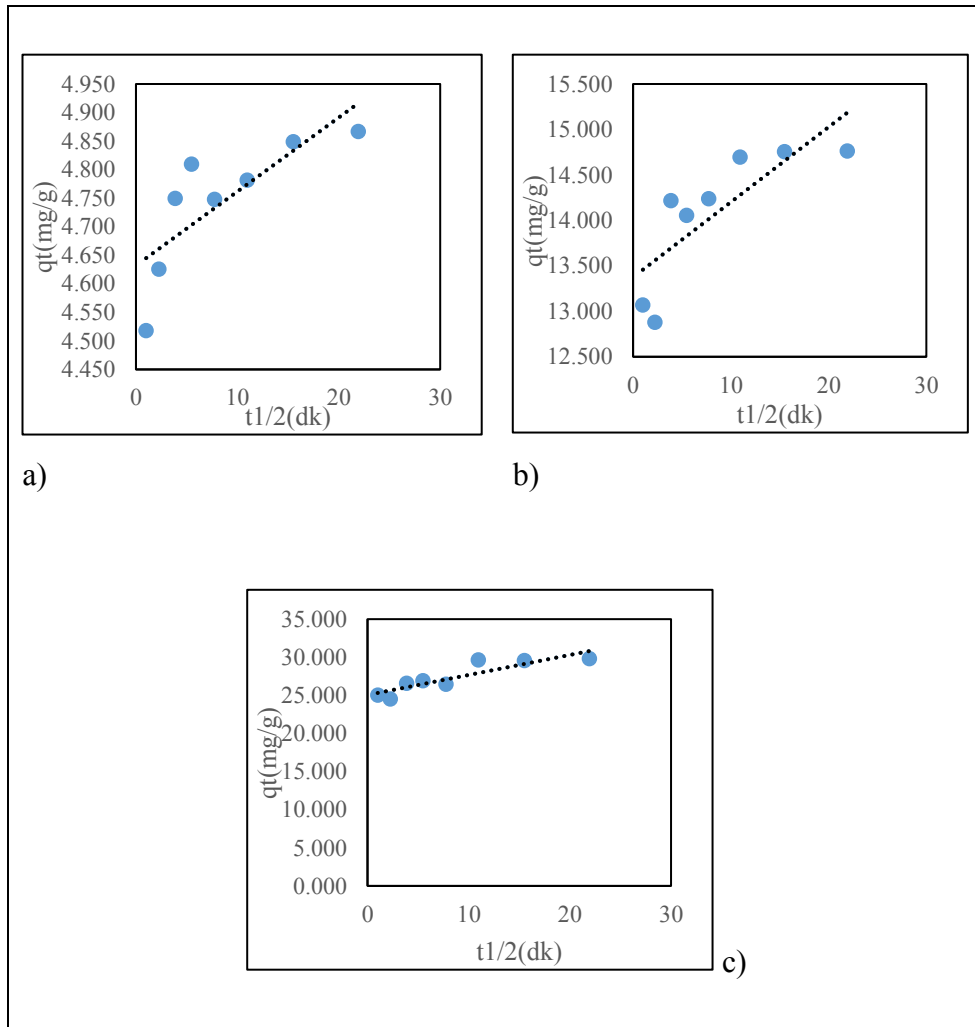


Şekil 3.34. MY ile DDK adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L

Malahit yeşili sulu çözeltisinin 50 mg/L konsantrasyonunda doğal deniz kabuğu (DDK) ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk gibi farklı temas sürelerinin etkisi incelenmiştir. Adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve kinetik modeller çıkarılmıştır. Üç farklı kinetik model üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde 50 mg/L konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon çalışmasında yalancı birinci dereceden kinetik izoterm için korelasyon katsayısı 0,73, yalancı ikinci dereceden izoterm için korelasyon katsayısı 1, partikül içi difüzyon modeli için korelasyon katsayısı 0,63 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. En yüksek verim ikinci dereceden yalancı kinetik izoterm modelinden alınmıştır.

Malahit yeşili sulu çözeltisinin 150 mg/L konsantrasyonunda doğal deniz kabuğu (DDK) ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk gibi farklı temas sürelerinin etkisi incelenmiştir. Adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve kinetik modeller çıkarılmıştır. Üç farklı kinetik model üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde 150 mg/L konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon çalışmasında yalancı birinci dereceden kinetik izoterm için korelasyon katsayısı 0,96, yalancı ikinci dereceden izoterm için korelasyon katsayısı 1, partikül içi difüzyon modeli için korelasyon katsayısı 0,65 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. En yüksek verim ikinci dereceden yalancı kinetik izoterm modelinden alınmıştır.

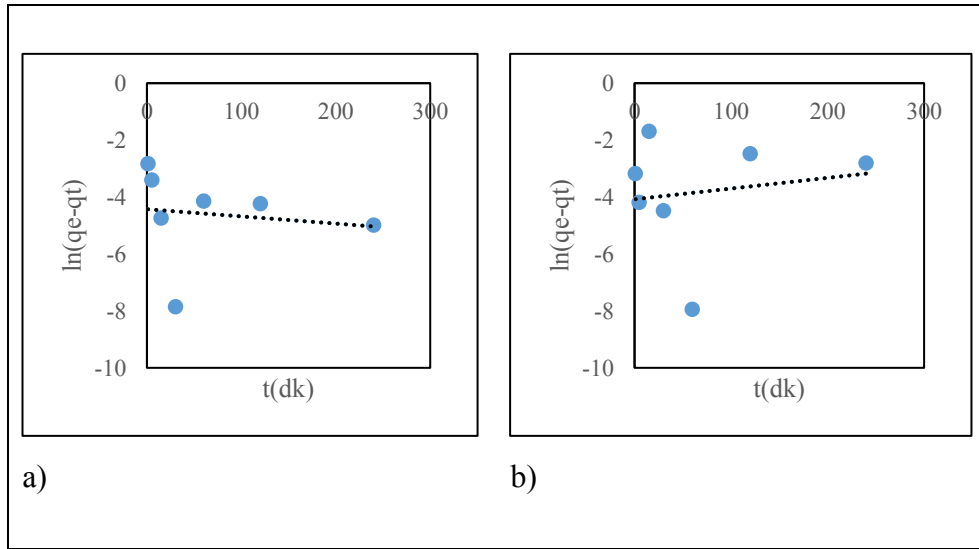
Malahit yeşili sulu çözeltisinin 300 mg/L konsantrasyonunda doğal deniz kabuğu (DDK) ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk gibi farklı temas sürelerinin etkisi incelenmiştir. Adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve kinetik modeller çıkarılmıştır. Üç farklı kinetik model üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde 300 mg/L konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon çalışmasında yalancı birinci dereceden kinetik izoterm için korelasyon katsayısı 0,77, yalancı ikinci dereceden izoterm için korelasyon katsayısı 1, partikül içi difüzyon modeli için korelasyon katsayısı 0,80 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. En yüksek verim ikinci dereceden yalancı kinetik izoterm modelinden alınmıştır.

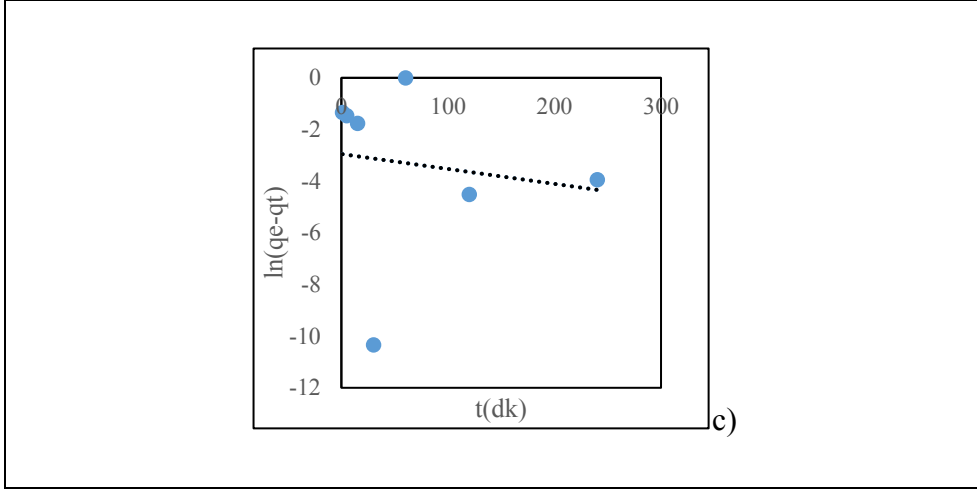


Şekil 3.35. MY ile DDK'nun adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L

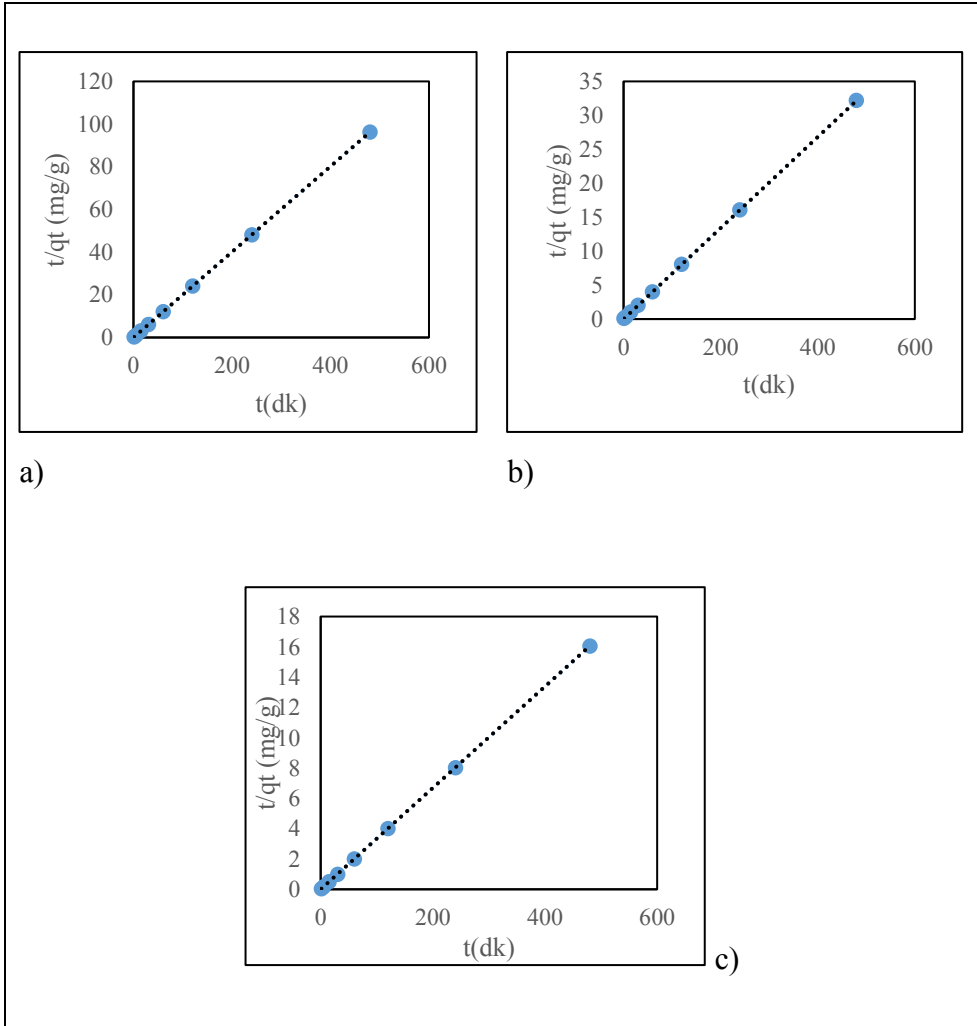
Tablo 3.30. Malahit Yeşili sulu çözeltisinin DDK ile adsorpsiyon kinetik izoterm parametreleri

Doğal Deniz Kabuğu (DDK)		Konsantrasyon		
Kinetik Eşitlikleri		50 mg/L	150 mg/L	300 mg/L
Yalancı birinci derece kinetik model				
	K1	0,01	0,02	0,01
	qe	0,19	1,40	4,41
	R ²	0,73	0,96	0,77
Yalancı ikinci derece kinetik model				
	qe	4,87	14,79	29,94
	K ²	0,15	0,07	0,01
	R ²	1,00	1,00	1,00
Partikül içi difüzyon modeli				
	K _i	0,01	0,08	0,26
	C	4,63	13,38	25,05
	R ²	0,63	0,65	0,80





Şekil 3.36. MY ile TDK'nun adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L

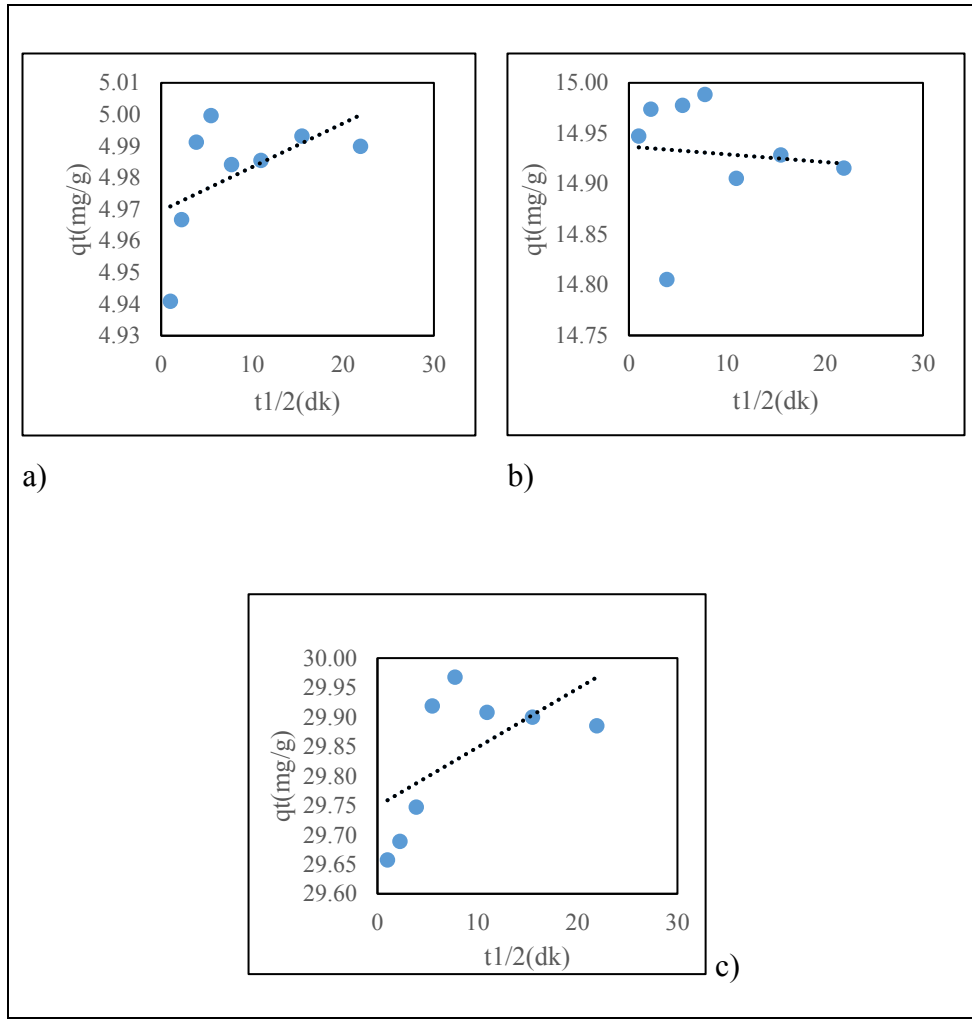


Şekil 3.37. MY ile TDK'nun adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L

Malahit yeşili sulu çözeltilerin 50 mg/L konsantrasyonunda termal deniz kabuğu (TDK) ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk gibi farklı temas sürelerinin etkisi incelenmiştir. Adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve kinetik modeller çıkarılmıştır. 3 farklı kinetik model üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde 50 mg/L konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon çalışmasında yalancı birinci dereceden kinetik izoterm için korelasyon katsayısı 0,02, yalancı ikinci dereceden izoterm için korelasyon katsayısı 1, partikül içi difüzyon modeli için korelasyon katsayısı 0,27 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. En yüksek verim ikinci dereceden yalancı kinetik izoterm modelinden alınmıştır.

Malahit yeşili sulu çözeltilerin 150 mg/L konsantrasyonunda termal deniz kabuğu (TDK) ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk gibi farklı temas sürelerinin etkisi incelenmiştir. Adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve kinetik modeller çıkarılmıştır. 3 farklı kinetik model üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde 150 mg/L konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon çalışmasında yalancı birinci dereceden kinetik izoterm için korelasyon katsayısı 0,03, yalancı ikinci dereceden izoterm için korelasyon katsayısı 1, partikül içi difüzyon modeli için korelasyon katsayısı 0,01 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. En yüksek verim ikinci dereceden yalancı kinetik izoterm modelinden alınmıştır.

Malahit yeşili sulu çözeltilerin 300 mg/L konsantrasyonunda termal deniz kabuğu (TDK) ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk gibi farklı temas sürelerinin etkisi incelenmiştir. Adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve kinetik modeller çıkarılmıştır. 3 farklı kinetik model üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde 300 mg/L konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon çalışmasında yalancı birinci dereceden kinetik izoterm için korelasyon katsayısı 0,02, yalancı ikinci dereceden izoterm için korelasyon katsayısı 1, partikül içi difüzyon modeli için korelasyon katsayısı 0,37 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. En yüksek verim ikinci dereceden yalancı kinetik izoterm modelinden alınmıştır.

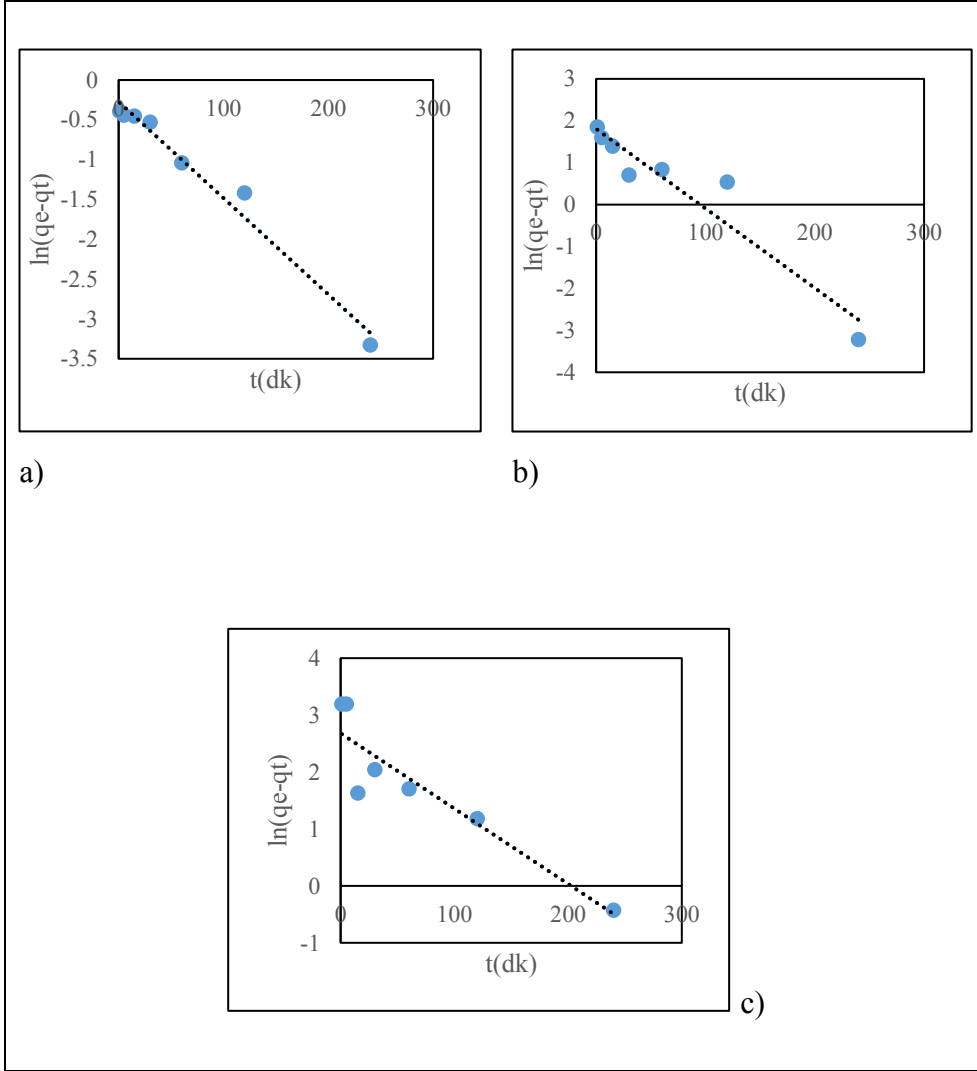


Şekil 3.38. MY ile TDK'nun adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L

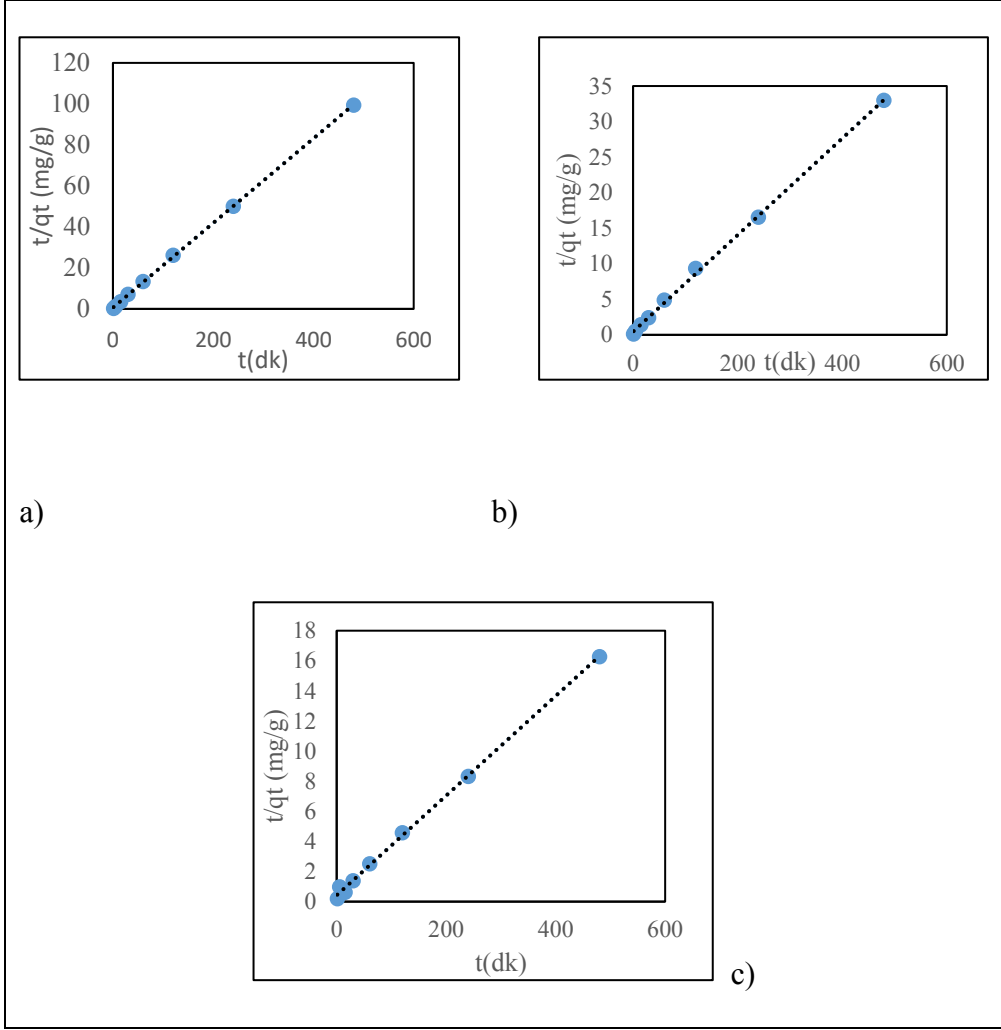
Tablo 3.31. Malahit Yeşili sulu çözeltisinin TDK ile adsorpsiyon kinetik izoterm parametreleri

Termal Deniz Kabuğu (TDK)	Konsantrasyon		
	50 mg/L	150 mg/L	300 mg/L
Kinetik Eşitlikleri			
Yalancı birinci derece kinetik model			
K1	0,0025	-0,0038	0,0058
qe	0,01	0,02	0,05
R ²	0,02	0,03	0,02
Yalancı ikinci derece kinetik model			
qe	4,99	14,93	29,85
K ²	16,06	-1,29	-1,22
R ²	1,00	1,00	1,00
Partikül içi difüzyon modeli			

K_i	0,0014	-0,0008	0,0100
C	4,97	14,94	29,75
R^2	0,27	0,01	0,37



Şekil 3.39. MY ile KDK'nun adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L

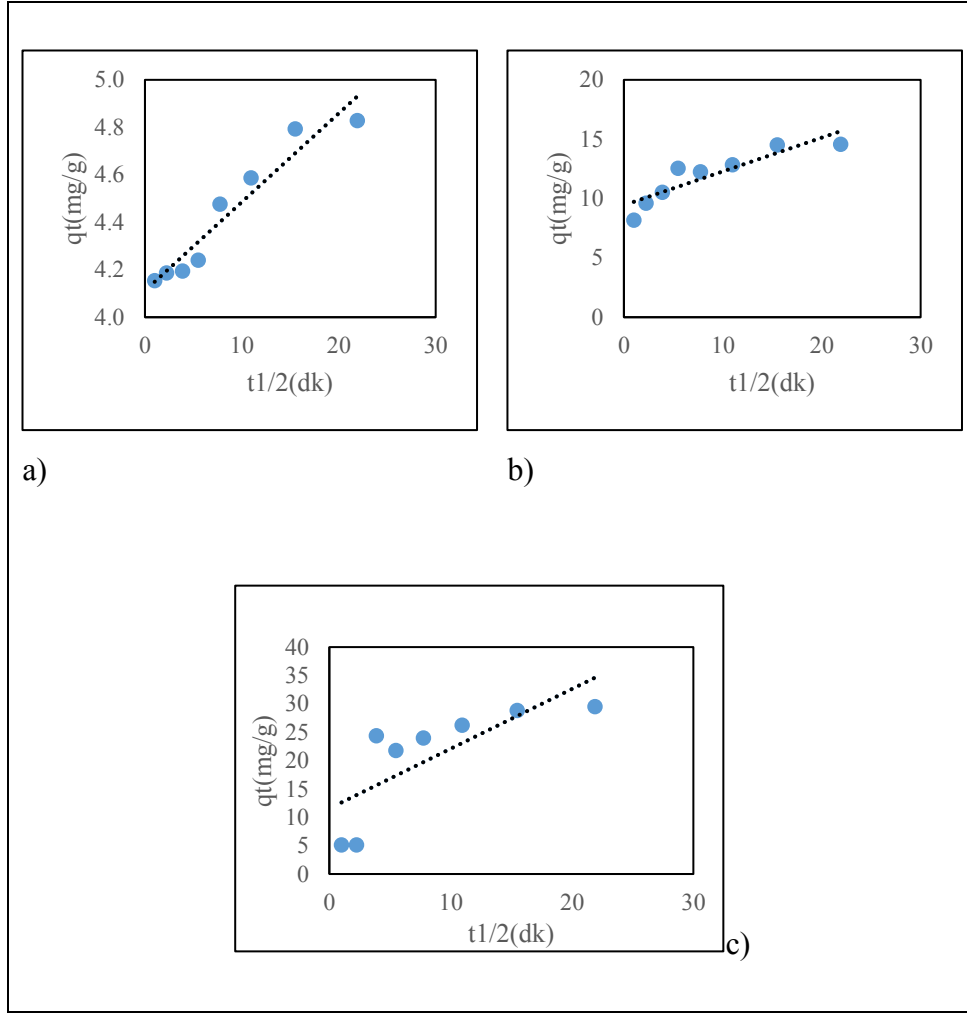


Şekil 3.40. MY ile KDK'nun adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L

Malahit yeşili sulu çözeltisin 50 mg/L konsantrasyonunda kimyasal deniz kabuğu (KDK) ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk gibi farklı temas sürelerinin etkisi incelenmiş. Adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve kinetik modeller çıkarılmıştır. 3 farklı kinetik model üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde 50 mg/L konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon çalışmasında yalancı birinci dereceden kinetik izoterm için korelasyon katsayısı 0,98, yalancı ikinci dereceden izoterm için korelasyon katsayısı 1, partikül içi difüzyon modeli için korelasyon katsayısı 0,93 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. En yüksek verim ikinci dereceden yalancı kinetik izoterm modelinden alınmıştır.

Malahit yeşili sulu çözeltisin 150 mg/L konsantrasyonunda kimyasal deniz kabuğu (KDK) ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk gibi farklı temas sürelerinin etkisi incelenmiş. Adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve kinetik modeller çıkarılmıştır. 3 farklı kinetik model üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde 150 mg/L konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon çalışmasında yalancı birinci dereceden kinetik izoterm için korelasyon katsayısı 0,91, yalancı ikinci dereceden izoterm için korelasyon katsayısı 1, partikül içi difüzyon modeli için korelasyon katsayısı 0,80 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. En yüksek verim ikinci dereceden yalancı kinetik izoterm modelinden alınmıştır.

Malahit yeşili sulu çözeltisin 300 mg/L konsantrasyonunda kimyasal deniz kabuğu (KDK) ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk gibi farklı temas sürelerinin etkisi incelenmiş. Adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve kinetik modeller çıkarılmıştır. 3 farklı kinetik model üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde 300 mg/L konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon çalışmasında yalancı birinci dereceden kinetik izoterm için korelasyon katsayısı 0,85, yalancı ikinci dereceden izoterm için korelasyon katsayısı 1, partikül içi difüzyon modeli için korelasyon katsayısı 0,58 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. En yüksek verim ikinci dereceden yalancı kinetik izoterm modelinden alınmıştır.



Şekil 3.41. MY ile KDK'nun adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği a) C_0 : 50 mg/L, b) C_0 : 150 mg/L, c) C_0 : 300 mg/L

Tablo 3.32. Malahit Yeşili sulu çözeltisinin KDK ile adsorpsiyon kinetik izoterm parametreleri

Kimyasal Deniz Kabuğu (KDK)	Konsantrasyon		
	50 mg/L	150 mg/L	300 mg/L
Kinetik Eşitlikleri			
Yalancı birinci derece kinetik model			
K1	0,01	0,02	0,01
q_e	0,76	6,09	14,54
R^2	0,98	0,91	0,85
Yalancı ikinci derece kinetik model			
q_e	4,85	14,71	30,21
K^2	0,07	0,01	0,00
R^2	1,00	1,00	1,00

Partikül içi difüzyon modeli

K_i	0,04	0,28	1,05
C	4,11	9,44	11,56
R^2	0,93	0,80	0,58

Malahit yeşili sulu çözeltisi deniz kabukları ile adsorpsiyonu kinetik olarak kademeli gerçekleşmektedir. Birinci kademedeki çözeltide bulunan malahit yeşili iyonları adsorbenti kaplayan bir film tabakası sınırına difüze olur. Bu kademe yalancı birinci dereceden denklem basamağı ile ifade edilir. Bu basamak, adsorpsiyon mekanizmasında belirli bir karıştırma olduğu için genellikle ihmal edilir. Film tabakasına gelen malahit yeşili iyonları buradaki mevcut durgun bölgeden geçer ve adsorbentin gözenek boşluklarına doğru hareket eder ve adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler. Bu kademe yalancı ikinci dereceden denklem ile ifade edilmektedir. Deneysel çalışmalar sonucu adsorpsiyon hızını belirleyen basamak budur. Son basamak ise partikül içi difüzyonun meydana geldiği basamaktır. Bu basamak da yalancı birinci derece gibi hızlı olduğu için göz ardı edilebilmektedir. Eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azaldığı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Adsorpsiyon çalışmasında karıştırma hızının yeterli olduğu durumlarda yüzey tabakası azalmış ve adsorpsiyon prosesi daha basit olmuştur. Bu sebepten dolayı 1. Basamak hız belirleyici olmamıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde hız belirleyici basamak yalancı ikinci dereceden denklem olmuştur. MY'nin adsorpsiyonunda hız mekanizmasının yalancı ikinci dereceye uyduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur (Adeyi ve diğerleri, 2019; Bulut ve diğerleri, 2008; Hemmati ve diğerleri, 2016; Kumanasr, 2006; Nandi ve diğerleri, 2009; Naseeruteen ve diğerleri, 2018; Tehrani- Bagha ve diğerleri, 2011).

3.9. Adsorpsiyon Termodinamiği

DDK, KDK, TDK'nun malahit yeşili sulu çözeltisi ile adsorpsiyon çalışmasında termodinamik parametreler tablo 3.33.'de verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri $\ln(k)$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden ve y eksenini kestiği noktadan hesaplanarak elde edilmektedir.

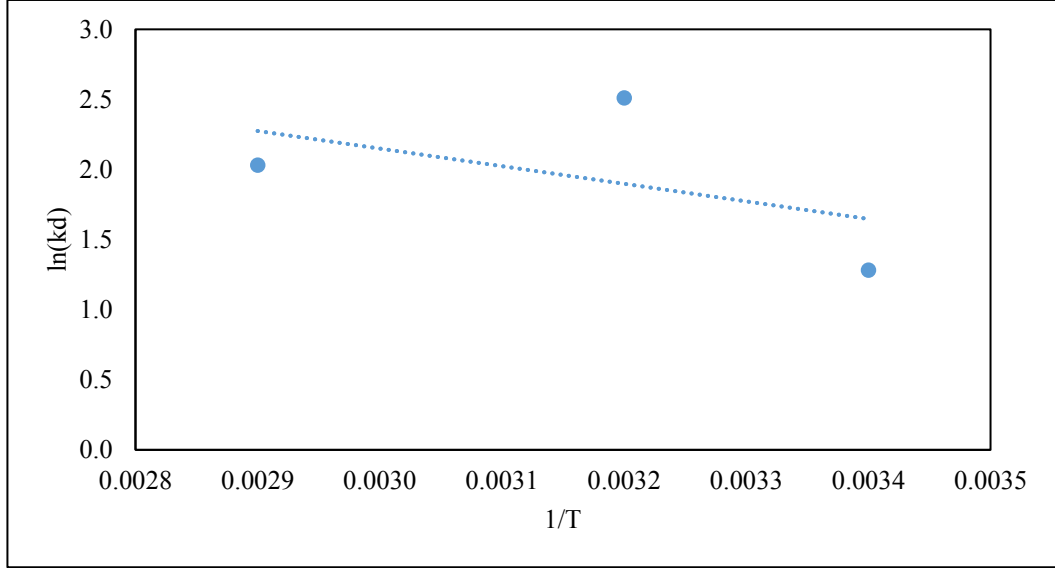
Tablo 3.33. Adsorpsiyon termodinamiği hesaplama denklemleri

$$K_d = Q_e / C_e \quad (3.1)$$

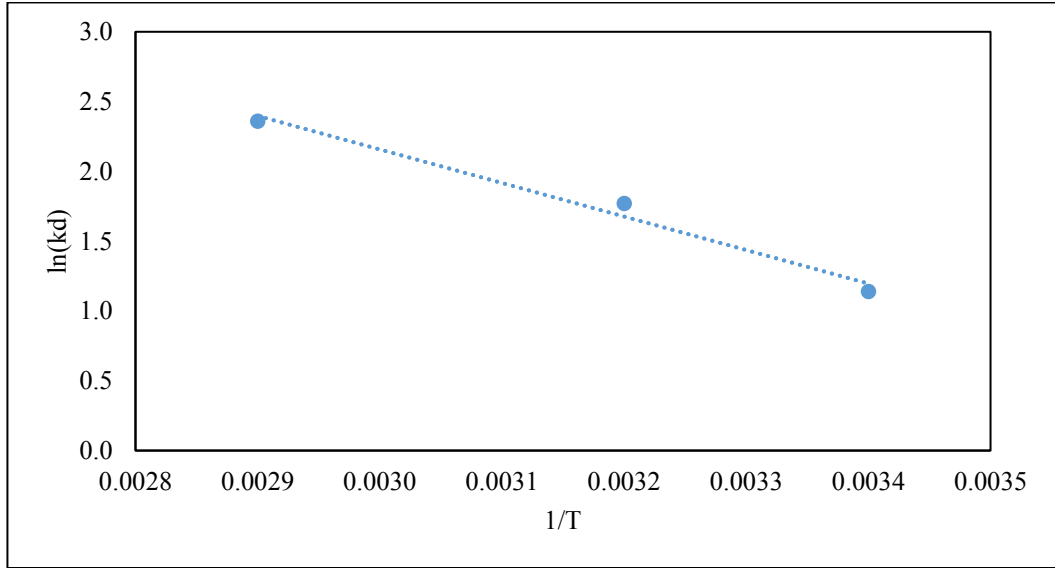
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (3.2)$$

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (3.3)$$

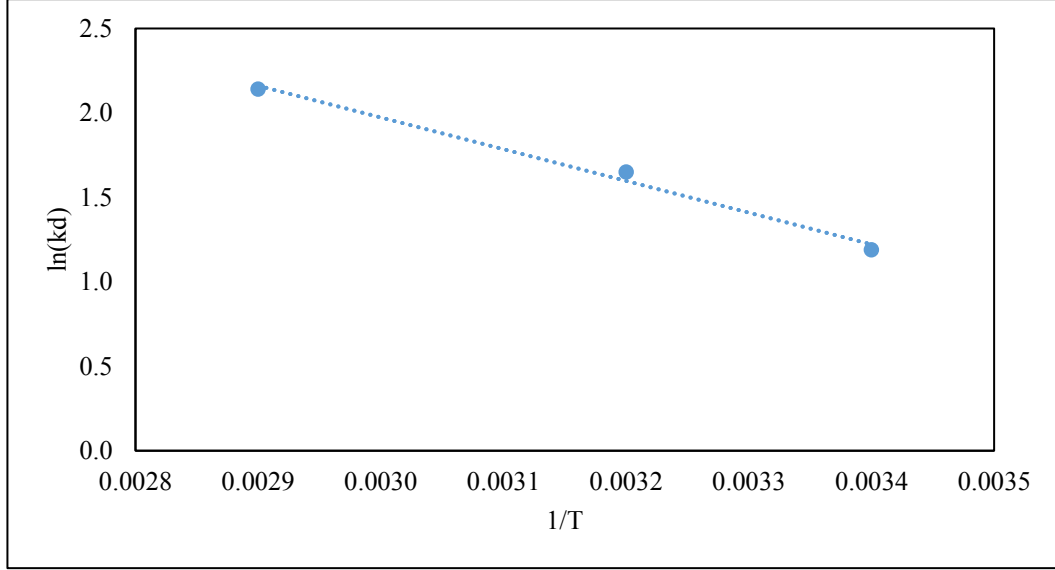
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3.4)$$



Şekil 3.42. TDK'nun MY ile adsorpsiyonuna ait 20°C, 40°C, 70° C 'de termodinamik grafik



Şekil 3.43. KDK'nin MY ile adsorpsiyonuna ait 20°C, 40°C, 70° C 'de termodinamik grafik



Şekil 3.44. DDK'nun MY ile adsorpsiyonuna ait 20°C, 40°C, 70°C 'de termodinamik grafik

Tablo 3.34. DDK, KDK, TDK'nun MY ile Adsorpsiyon sonrası termodinamik parametreler

Adsorbent Cinsi	Sıcaklık (°C)	Kd (L/g)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)
TDK	20	1,3	-3980	10437	49
	40	2,5	-4663		
	70	2,0	-6439		
KDK	20	1,1	-2850	19975	78
	40	1,8	-4407		
	70	2,4	-6743		
DDK	20	1,2	-2926	15621	69
	40	1,7	-4192		
	70	2,1	-6090		

Bu çalışmada ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif, ΔG^0 değeri ise negatif bulunmuştur. ΔH^0 değerinin pozitif bulunması; endotermik bir reaksiyon olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin arttığını ifade etmektedir (Uzunoğlu vd, 2015). Standart entropi değerleri ΔS^0 ise pozitif bulunmuştur. ΔS^0 değerinin pozitif olması ise adsorbent ile boyar madde arasında yapısal bir değişimin olmasını gösterir. Adsorpsiyonun serbest enerji değişimi ΔG^0 negatif olarak bulunmuştur negatif ΔG^0 adsorpsiyon işleminin termodinamik olarak gerçekleşmesinin mümkün olduğunu göstermektedir, ΔG^0 değeri sıcaklıkla ters orantılı artış göstermektedir (Agarwal ve diğerleri, 2016). Bu sonuçlara literatüre bakıldığında adsorpsiyon reaksiyonu kendiliğinden gerçekleşmiştir

(Özen, 2004).

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada Doğal Deniz Kabuğu, Kimyasal Deniz Kabuğu ve Termal Deniz Kabuğu adsorbentleri kullanılarak malahit yeşili katyonik boyar maddesi içeren sulu çözeltilerden boyar madde (renk) giderimi yapıldı. Her üç adsorbent için boyar maddelerin adsorplama kapasiteleri ölçüldü.

Yapılan deneysel çalışmalar kapsamında elde edilen sonuçlar incelendi. SEM, EDS, BET, Elementel analizleri sonucunda deniz kabuğunun karakterizasyonu incelendi. Adsorbentin partikül çapı büyüklüğü çalışmada DDK'nun malahit yeşili boyar maddesi için optimum partikül çapı -40+50 mesh olarak bulunmuştur. optimum partikül çapında verim % 98,78 olmuştur. Deniz kabukları -40+50 mesh büyüklüğünde modifiye edilmiştir ve çalışmamız boyunca bu boyutta deniz kabukları kullanılmıştır.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonuna göre optimum derişimin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon çalışmaları 50, 100, 150, 200, 300 ve 500, 800, 1000 mg/L konsantrasyonlarında çalışılmıştır. DDK'nun 2 g/L % 90,6 için max verim, 10 g/L için % 97,2 max verim, 20 g/L için % 98,2 max verim olmaktadır. TDK'nun 2 g/L % 98,9 için max verim, 10 g/L için % 99,7 max verim, 20 g/L için % 99,9 max verim olmaktadır. KDK'nun 2 g/L % 96,3 için max verim, 10 g/L için % 95,9 max verim, 20 g/L için % 96,4 max verim değerleri elde edilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda yüksek verim değerleri elde edilirken, yüksek konsantrasyonlarda adsorbent miktarı artırılarak yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonları arttığında verim düşerken adsorplanan madde miktarı artmıştır.

Optimum partikül büyüklüğü belirlenen deniz kabukları için adsorbent madde miktarı analizi yapılmıştır. 40, 20, 10, 5, 2, 1 g/L için adsorbent miktarlarında yapılan çalışmada adsorbent miktarı arttıkça verim artmıştır ancak adsorbent miktarını çok artırmak verimde çok büyük artışlara neden olmamıştır. Verimdeki artışın azalmaya başladığı nokta optimum adsorbent miktarı olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda optimum partikül çapını 10 g/L olarak belirleyerek deneylerimizi bu doğrultuda yaptık.

Adsorpsiyon süre çalışmalarında 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dk'larda

çalışmalar yapılmıştır. Temas süresi arttıkça verim artmıştır ama verim artmasının azaldığı dk olarak optimum 120 dk belirlenmiştir.

Boyar madde giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışmasında 2, 3, 5, 7 ve 9 pH'da verim incelenmiştir. pH arttıkça verim artmıştır. pH'ın artması adsorbent kapasitesini artırmıştır. En iyi verim pH 9 da görülmüştür.

Optimum parametrelerle yapılan çalışma ile optimum sıcaklık çalışmasında 20, 40 ve 70 °C' de adsorpsiyon yürütülmüştür. Yürütülen sıcaklık çalışmalarında DDK, KDK, TDK sıcaklık artışıyla adsorplanan madde miktarı artmıştır. Bu durum adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda daha iyi çalıştığını göstermektedir.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları üç farklı izoterme göre değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi için uygunluk hesapları yapılmıştır. DDK ile yapılan çalışmalarda Adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermine uygun olduğu saptanmıştır. DDK'nun malahit yeşili giderimine uygun bir adsorbent olduğu anlaşılmıştır. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması aynı zamanda yüzeyin heterojen özelliğe sahip olduğuna ve adsorpsiyonun fiziksel olarak meydana geldiğine, adsorbentin adsorpsiyonu eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu ifade etmektedir.

TDK ve KDK ile yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğu saptanmıştır. TDK ve KDK izotermin Langmuir izotermine uyması, adsorpsiyonun tek tabakalı ve homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, RL değerinin 0-1 aralığında olması KDK, TDK MY gideriminde uygun bir adsorbent olduğunu kanıtlamaktadır.

Kinetik izoterm parametrelerine göre incelendiğinde malahit yeşili boyar maddesinin sulu çözeltisinin DDK, KDK ve TDK ile adsorpsiyonunda adsorpsiyon kinetik izoterm modelinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmalara ait deneysel sonuçlar yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve intra partikül difüzyon kinetik izoterm modellerine uygulanmış, deneysel sonuçların DDK ve KDK'nun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir. TDK'nun yalancı birinci dereceden denkleme uyum sağladığı tespit edilmiştir.

Adsorpsiyona ait termodinamik parametreler hesaplanmış olup Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) değerinin negatif olduğu, entalpinin (ΔH°) ve entropinin (ΔS°) pozitif olduğu tespit edilmiştir. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini, entalpi değerinin pozitif olması ise adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir bu çalışmanın termodinamik açıdan gerçekleştiği görülmektedir.

Literatürde deniz kabuklarının adsorpsiyon ile malahit yeşili gideriminin yapıldığı çalışmalar incelenmiştir. Sonuç itibariyle baktığımızda ise malahit yeşili bazık boyar maddesi ile DDK, KDK ve TDK adsorpsiyon metodu kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda iyi bir adsorbent olduğu görülmektedir.

KAYNAKÇA

- Adamson A.W. and Gast A.P. Eds., 1997. *Physical Chemistry of Surfaces*, sixth ed. New York: Wiley- Interscience.
- Adeyi, A. A., Jamil, S. N., Abdullah, L. C., & Choong, T. S. 2019. Adsorption of Malachite Green Dye from Liquid Phase Using Hydrophilic Thiourea-Modified Poly (acrylonitrile-co-acrylic acid): Kinetic and Isotherm Studies. *Journal of Chemistry*, 2019.
- Agarwal, S., Tyagi, I., Kumar, V., Mashhadi, S., & Ghasemi, M., 2016. Kinetics and thermodynamics of Malachite Green dye removal from aqueous phase using iron nanoparticles loaded on ash. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 1340–1347. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.039>
- Aksu, Z. 2005. Application Of Biosorption For The Removal Of Organic Pollutants: A Review. *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.
- Akyol R.B., 2020. Manyetik-Aljinat-Doğal ve Endüstriyel Atık Materyal Katkılı Kompozitlerle Atıksulardan Fenol ve Türevlerinin Gideriminin İncelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi 105, Samsun.
- Altunay V., 2010. Boyar Maddelerin Gideriminde Değişik Adsorbentlerin Kullanımının Araştırılması: Zeolit Ve Uçucu Kül. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 106, Ankara.
- Arslan, H. A., 2004. Bazı Boyarmadde Gruplarının Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliği, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.
- Aytaç, E., 2011. “Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Tekstil Atıksularının Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Bagheri, R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Aliphanpour Dil, E., & Javadian, H., 2019. RSM- CCD Design Of Malachite Green Adsorption Onto Activated Carbon With Multimodal Pore Size Distribution Prepared From *Amygdalus Scoparia*: Kinetic And Isotherm Studies. *Polyhedron*, 171, 464–472. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.07.037>
- Balcı B 2007. Atıksulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Sürekli Ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus maldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon İle Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 74, Adana.
- Bahadır, E. B. 2012. Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atık Sularında Renk Ve Öncelikli Kirlenmelerin Ozon Teknolojileri İle Gideriminin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 318018).

- Başer, İ., 1988. ‘‘Tekstil Teknolojisi’’, Marmara Üniversitesi Yayın No: 634, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 13, İstanbul.
- Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, I. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 234-246. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.039>
- Ekici K.Ö., 2012. Deniz Kabukları Denizden Gelen Cevher, TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi, sayı 533, 36-42.
- Bilin, F. 2014. Kayısı Çekirdeği Kabuğu İle Metilen Mavisi, Malahit Yeşili Ve Bakır (Iı) Biyosorpsiyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 367626).
- Çalışkan, Y. 2019. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Hidrodinamik Kaviteasyon Destekli Fotokatalitik Ve Fotofenton Prosesleri İle Arıtımının İncelenmesi (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 537497).
- Çiçek, F, 2007. Buğday Kepeği İle Reaktif Mavi 19 Ve Reaktif Sarı 145 Boyalarının Adsorpsiyonu, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, 70 S.
- Çiçekçi, A. 2019. Doğal Şeftali Çekirdeği İle Malahit Yeşilinin Adsorpsiyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 541234).
- Dalkılıç M., 2015. Düşük maliyetli biosorbent ile sabit yataklı kolonda reaktif blue 21 ve reaktif red 250 boyar maddelerin giderimi ve atılım eğrilerinin modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 83, Erzurum.
- Doğan, G.2017. Doğal Ve Modifiye Edilmiş Adsorbentler Kullanarak Katyonik Boyarmaddelerin Atıksulardan Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2017 Samsun.
- Erkan, M. 2013. Erzinn Ve Ordu Bentonitleri Yüzeyine Katyonik Boyar Madde Adsorpsiyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 337836).
- Erkurt, E. 2008. Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 123, Eskişehir.
- Fu, Y. And Viraraghavan, T., 2002. Removal Of Congo Red From An Aqueous Solution By Fungus Aspergillus Niger, *Advances In Environmental Research* 7(1): 239-247.
- Govindasamy V, Sahadevan R, Subramanian S, Mahendradas DK (2009). Removal of malachite green from aqueous solutions by perlite. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 7:1–22. doi:10.2202/1542- 6580.1889

- Karaoğlu M 2007. Sulu özeltiilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 268, Balıkesir.
- Kaya, M., Dilekoğlu, M. F., Şahin, Ö., & Saka, C. (2016). Plasma treated sepiolite: a new adsorbent for removal of malachite green from contaminated water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36(6), 1417–1430. <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9745-y>
- Kule, L. 2014. Elma Ve Portakal Kabuğu Üzerine Malaşit Yeşilinin Sulu özelti Adsorpsiyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 378481).
- Kumar, K. V. (2006). Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.018>
- Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2006). Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 721–726. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.003>
- Lin S.H., Peng C.F., 1994. Treatment Of Textile Wastewater By Electrochemil Method, *Water Res.*, 28- 277-282.
- Mumcu, A. 2006) Modifiye Edilmiş Vermikulitin Fiziksel Karakterizasyonu Ve Malahit Yeşili Adsorpsiyonunun İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 181620).
- Namal, 2017. Nevşehir Bilim Ve Teknoloji Dergisi Cilt 6(ICOCEE 2017 Özel Sayı) <Http://Dx.Doi.Org/10.17100/Nevbiltek.322169> Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması Osman Önder NAMAL * Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Nevşehir.
- Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3–4), 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>
- Nas, M. 2006. Tekstil Boyalarının Sulu özeltiilerinden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Gebze Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 102, Koeli.
- Pena-Rodriguez S., Bermudez-Couso A., Novoa-Munoz J.N.,Arias- Estevez M., Fernandez-Sanjuro M. J., Alvarez-Rodriguez E., Nunez-Delgado A. 2013.Mercury removal using ground and calcined mussel shell.Area de edafologia e química agrícola. Departamento de Biología Vegetal e Ciencia do Solo Unire. Vigo Facultede de Ciencias, Qurense. 32004 Qurense,Spain.

- Sevimli M F 2000. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama İle Renk Giderimi Ve Ozonlamanın Biyolojik Artılabilirliğe Etkisi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004. Resmî Gazete (Sayı: 25687). Erişim Adresi: [https://Webdosya.Csb.Gov.Tr/Db/Cygm/İcerikler/Su-K-Rl-L G--Kontrolu- Yonetmel-G--20190104091110.Pdf](https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/icerikler/su-k-rl-l-g--kontrolu-yonetmel-g--20190104091110.pdf)
- Öçsoy, K. 2019. Bazı Boyar Maddelerin Bıttım Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 544286).
- Özsoy, M. 2019. Adsorbsiyon Yöntemi İle Sulu Ortamlarda Cu(I) Ve Cr(III) İyonlarının Gideriminde Adsorban Olarak Midye (*Mytilus Edulis*) Kabuğu Kullanımının Araştırılması. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, BİLECİK, 2019 Ref. No: 10287916
- Özdemir, Ö. 2007. Modifiye Edilmiş Zeolit Yataklı Reaktörde Tekstil Endüstrisi Boyahane Atıksularından Renk Gideriminin Araştırılması (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 223718).
- S. Özn and A. Özn, 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite, *J. Colloidal and İnterface Science*, 276(2004)39-46
- Sülkü, A.S.2012. Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programı, İstanbul
- Tahir, S. S., & Rauf, N. (2006). Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere* 63, 1842–1848. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.033>
- Tantekin, T. 2006. Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 181632).
- Toprak F 2010. Reaktif Red 198'in Fıstık Kabuğu İle Adsorpsiyonunda Optimum Deneysel Şartların Taguchi Metoduyla Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 86, Erzurum.
- Uçar B 2009. Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 133, Ankara. [https://Tr.Wikipedia.Org/Wiki/Deniz_Kabu%C4%9Fu](https://tr.wikipedia.org/wiki/Deniz_Kabu%C4%9Fu)
- Uzunoglu D, Özer A & Özdemir Z (2015). The adsorption of basic red 46 on the natural mineral limestone with montmorillonite. *Anadolu University Journal*

of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering, 16(2):303-315.

Wang, S., & Ariyanto, E. (2007). Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.032>

Wikipedia Katılımcıları 2018. Malahit Yeşili. Vikipedi, Özgür Ansiklopedi. Erişim Tarihi 16.10, Aralık 7, 2019
Url://Tr.Wikipedia.Org/W/İndex.PHP?Title=Malahit_Ye%C5%9Fili&Oldid=19806871.

Yalvaç, G. M. 2018. Karbonize Mandalina Kabuğu Ve Sıfır Değerlikli Nano Demir İçeren Adsorbentlerin Hazırlanması Ve Malahit Yeşilinin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanından Erişildi (Tez No. 513514).

Yıldız A 2008. Reaktif Azo Boyanın Kitosan İle Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Koeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 83, Koeli.

Yıldız M. 2020. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Malahit Yeşili Boyar Maddesinin İllit Minerali İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 114, Balıkesir.

Yücel, 2019. Modifiye Edilmiş Montmorillonit Kullanılarak Boyar Maddenin Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

Zaaba N.F.,İsmail H.,Jaafar M. 2016, Recycled Polypropylene/Peanut Shell Powder Composites: Pre-Treatment of lignin Using Alkaline Peroxide, Peer-Reviewed Article, bioresourceus.com, School of Matarials and Mineral Resources Engineering Universiti Saines Malaysia, 14300 NibongTebal, Penang, Malaysia.