



**DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ ŞEKER
KÜSPESİNİN TEKSTİL ATIK SULARINDAKİ
REACTOBOND RED K3BS(RED 254) BOYALARIN
GİDERİLMESİNDE KULLANIMI**

Hatem SİNCAR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Doç. Dr. Fatih DEMİR

2018

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ ŞEKER KÜSPESİNİN TEKSTİL
ATIK SULARINDAKİ REACTOBOND RED K3BS(RED 254)
BOYALARIN GİDERİLMESİNDE KULLANIMI**

Hatem SİNCAR

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her Hakkı Saklıdır



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



TEZ ONAY FORMU

**DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ ŞEKER KÜSPESİNİN TEKSTİL ATIK
SULARINDAKİ REACTOBOND RED K3BS(RED 254) BOYALARIN
GİDERİLMESİNDE KULLANIMI**

Doç. Dr. Fatih DEMİR'in danışmanlığında Hatem SİNCAR tarafından hazırlanan bu çalışma 30/04/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı – Kimyasal Teknolojiler Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği (3./2..) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Oral LAGİN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Fatih DEMİR

İmza :

Üye : Öğr. Dr. Erbil KAVCI

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 10/05/2018 tarih ve 19./11..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ ŞEKER KÜSPESİNİN TEKSTİL ATIK SULARINDAKİ REACTOBOND RED K3BS(RED 254) BOYALARIN GİDERİLMESİNDE KULLANIMI

Hatem SİNCAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih DEMİR

Reaktif boyalar; ülkemizde ve dünyada tekstil endüstrisinde ışıltılı renkleri, sabitlik dereceleri ve kolay uygulanabilirlikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat boyama işlemlerinden sonra atık suda kalan reaktif boya toksik veya kanserojen etki vermektedir. Reaktif boyaların suda çözünürlükleri yüksek olduğundan genel fizikokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri ile giderimleri oldukça zordur. Adsorpsiyon ise atık sulardan boyarmadde gideriminde etkin metottur. Günümüzde, atık sulardan boyarmadde gideriminde düşük maliyetli adsorplayıcıların kullanımına ilişkin araştırmalar artmıştır

Bu tez çalışması kapsamında Erzurum Şeker Fabrikası'ndan temin edilen ve ülkemizde her yıl büyük miktarda biriken biyokütle atıklardan biri olan şeker pancarı küspesinin ham ve aktive edilerek, atık suda bulunan reaktif anyonik Reactobond red K3BS (Red 254) boyanın uzaklaştırılması araştırılmıştır. Ham şeker pancarı ve aktive şeker pancarı küspesinin adsorpsiyon üzerine; temas süresi, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. BET analizi ile doğal ve aktive şeker pancarı küspesinin yüzey alanı, gözenek yapısı ve dağılımı belirlenmiş, XRF, XRD, FTIR, SEM, ZETASİZER, Tanecik Boyutu ve Temas Açısı analizleri ile doğal ve aktive şeker pancarı küspesinin yapısı incelenip adsorbent yapısı içeriği belirlenmiştir.

Her bir kirletici-biyosorbent sistemi için, adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon modelleri kullanılmış, model sabitleri hesaplanarak adsorpsiyon dengesinin hangi modele daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca kinetik verilerin birinci ve ikinci derece ile doyumluk tipi kinetik modellere uygunluğu araştırılarak, her bir modele ait kinetik sabit verileri yardımıyla ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır. Sonuç olarak aktive şeker pancarı küspesinin, ham şeker pancarı küspesine göre adsorplama kabiliyetinin oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışması sonuçlarına göre, üretilen gözenekli katının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasitesi ise oldukça yüksek olup, sulardaki reaktif boyanın uzaklaştırılmasında etkin bir adsorbent olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

2018, 114 sayfa

Anahtar Kelimeler: adsorpsiyon adsorpsiyon izotermi kinetik red-254 şeker pancarı küspesi aktive şeker pancarı küspesi

ABSTRACT

Master's Thesis

THE USE OF NATURAL AND ACTIVATED SUGAR RESIDUE FOR THE REMOVAL OF REACTOBOND RED K3BS (RED 254) DYES FROM TEXTILE EFFLUENT

Hatem SINCAR

Ataturk University
Institute of Science and Technology
Department of Chemical Engineering
Branch of Chemical Technologies

Supervisor: Assoc. Prof. Fatih DEMİR

Reactive dyes are widely used in the textile industry in our country and in the world due to their bright colours, stability ratings and easy applicability. However, reactive dye remaining in the waste water after the dyeing process gives toxic or carcinogenic effect that it is very difficult to remove them by general physicochemical and biological treatment methods because of the high solubility of the reactive dyes in water. Adsorption is an effective method for removing dyestuffs from waste water. Nowadays, research on the use of low-cost adsorbents in the removal of dyestuffs from wastewater has increased.

Within the scope of this thesis study, the removal of reactobond red k3bs (red 254) dye from textile effluent has been investigated by making the sugar beet pulp, one of the biomass wastes obtained from the Erzurum Sugar Factory and accumulated in large quantities every year in our country, raw and activated. The contact time, pH, adsorbent amount and temperature parameters have been investigated based on the adsorption of raw sugar beet and activated sugar beet. The surface area, pore structure and distribution of the natural and active sugar beet pulp have been identified by BET analysis and the structure of the natural and active sugar beet cultivars have been examined by XRF, XRD, FTIR, SEM, ZETASIZER, particle size and contact angle analysis, and then the content of the adsorbent structure has been determined.

For each contaminant-bio-sorbent system, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich adsorption models have been used in the mathematical description of adsorption equilibrium, and it has been determined that which model has been better for the adsorption equilibrium by calculating the model constants. In addition, thermodynamic quantities such as ΔG° , ΔH° and ΔS° have been calculated with the help of kinetic constant data of each model by investigating the compatibility of kinetic data with the first and second-degree saturation type for the kinetic models. As a result, it has been observed that the adsorption ability of the active sugar beet pulp has been considerably higher than the adsorption ability of the raw sugar beet pulp.

According to the results of the adsorption study, the adsorbed capacity of the produced porous layer is very high and it is foreseen that it can be used as an effective adsorbent for the removal of reactive dye in the water.

2018, 114 pages

Keywords: adsorption adsorption isotherm cinetic red-254 dyes sugar pulp

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, ilgi ve desteğini esirgemeyen, insani ve ahlaki değerleriyle de örnek aldığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum, tecrübelerinden yararlanırken büyük bir hoşgörü ve sabır gösteren tez danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Fatih DEMİR, Sayın Prof. Dr. Oral LAÇİN ve Sayın Doç. Dr. Fatih SEVİM'e,

Tez çalışmalarına başladığım günden beri çalışmalarım sırasında yapmış oldukları katkılarından dolayı hocalarım Arş. Gör. Sayın Hakan KIZILTAŞ'a, Arş. Gör. Sayın Selim ÇÖĞENDER ve Sayın Emre Fatih EDİZ'a, Sayın Kübra BOZKURT'a ve Sayın Lale DURSUN'a,

Yüksek lisans tez çalışmamda katı atıkların temini esnasında benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Murat ÇİFTÇİ abime ve üniversite hayatında tanıdığım, hayatıma renk katan, iyi niyet ve güleryüzlerini esirgemeyen ve boya temininde yardımını esirgemeyen boyanın teminini sağlayan sevgili arkadaşım Ayşe Burcu KÜÇÜKAKDAĞ'a,

Desteğe ihtiyaç duyduğum anlarımda beni hiç yalnız bırakmayan, tecrübe ve görüşlerine çok önem verdiğim ve güvendiğim, fedakârlıklarına minnettar olduğum, çok derinden sevdiğim manevi kardeşlerim Veysel ŞENER ve Yiğit Cihan SÜER'e.

Hayata gözlerimi açtığım andan itibaren her konuda yanımda olan ve kararlarımda beni destekleyen, bugünlere gelmemi sağlayan canımdan öte annem, babam ve abilerime;

Sonsuz teşekkür ederim.

Hatem SİNCAR

Nisan, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyarmaddeler	2
1.1.1. Boya ve boyarmaddeler.....	2
1.1.2. Boyarmaddelerin tarihi gelişimi.....	4
1.1.3. Renk kimyası temel prensipler.....	4
1.1.4. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	6
1.1.4.a. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma	7
1.1.4.b. Uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılma.....	8
1.1.4.c. Boyarmadde üretim tesisleri.....	10
1.1.4.d. Boyarmaddelerde saflık/safsızlık ve önemi	11
1.1.4.e. Boyarmaddeler saflaştırılabilir mi?	11
1.1.5. Reaktif boyarmaddeler	12
1.1.5.a. Reaktif grubun önemi	14
1.1.6. Boyarmaddelerin sağlık ve çevresel boyutu.....	14
1.1.6.a. Boyarmaddelerin çevresel olarak değerlendirilmesi	17
1.1.6.b. Fiziksel arıtma yöntemleri.....	18
1.1.6.c. Kimyasal yöntemler.....	19
1.1.6.d. Biyolojik yöntemler.....	19
1.2. Adsorbentler	20
1.2.1. Tarımsal atık adsorbentler	20
1.2.2. Bitkisel üretim sonucu oluşan atıklar	21
1.2.3. Hayvansal üretim sonucu oluşan atıklar.....	21
1.2.4. Tarım ürünlerinin işlenmesi sonucu oluşan atıklar	22

1.2.5. Şeker pancarı küspesi	22
1.2.5.a. Adsorbent hazırlamada uygulanan ön işlemler	24
1.3. Adsorpsiyon.....	25
1.3.1. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler.....	25
1.3.1.a. Adsorpsiyon sıcaklığı	26
1.3.1.b. Adsorbanın yüzey alanı	26
1.3.1.c. Adsorpsiyon pH değeri	26
1.3.1.d. Adsorban özellikleri	27
1.3.1.e. Polarite.....	27
1.3.1.f. Adsorpsiyon karıştırma hızı	27
1.3.1.g. Adsorbanın gözenek boyutu	27
1.3.1.h. Adsorbanın yüzey alanı	28
1.3.2. Adsorpsiyon çeşitleri	28
1.3.2.a. Fiziksel adsorpsiyon	28
1.3.2.b. Kimyasal adsorpsiyon	29
1.3.3. Adsorpsiyon izotermi	30
1.3.3.a. Freundlich izotermi.....	30
1.3.3.b. Langmuir izotermi	32
1.3.3.c. Temkin izotermi	34
1.3.3.d. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	34
1.3.3.e. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi	35
1.3.4. Adsorpsiyon kinetiği	37
1.3.4.a. Yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)....	37
1.3.4.b. Yalancı ikinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model).....	38
1.3.4.c. Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)	38
1.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği	39
2. KAYNAK ÖZETLERİ	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	46
3.1. Deneylerde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri.....	46
3.1.1. Şeker pancarı küspesinden adsorbentlerin hazırlanması	48
3.1.1.a. Kurutulmuş şeker pancarı küspesinden adsorbent hazırlanması	48

3.1.1.b. Asidik hidrolize uğratılmış aktive şeker pancarın küspesinden adsorbent hazırlanması.....	49
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	50
3.2.1. Retsch öğütme aleti	50
3.2.2. Çalkalayıcı ve ısıtıcı	50
3.2.3. Santrifüj cihazı	51
3.2.4. pH metre	51
3.2.5. UV-Spektrofotometre	51
3.2.6. Hassas terazi	52
3.2.7. Etüv	52
3.2.8. Süzgeç kâğıdı	52
3.2.9. BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu ölçüm cihazı.....	52
3.2.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	53
3.2.11. X-Işını kırınım cihazı (XRD)	53
3.2.12. Tane büyüklüğü ve zeta potansiyel tayin cihazı (Zetasizer)	53
3.2.13. FT-IR spektrofotometresi	53
3.3. Deneysel Yöntemler	53
3.3.1. Temas Süresinin İncelenmesi.....	54
3.3.2. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesi	55
3.3.3. Adsorban miktarının incelenmesi.....	56
3.3.4. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi	57
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	58
4.1. Ham Şeker Pancarı Küspesi (ŞPK) ve Aktive Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi (ŞPK)	58
4.1.1. XRF analizleri	58
4.1.2 FT-IR analizi	59
4.1.3. Tanecik boyutu analizi	61
4.1.4. Zeta potansiyeli analizi.....	62
4.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	64
4.1.6. Edax analizi	68
4.1.7. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD).....	69
4.1.8. Temas açısı analizi	71

4.2. RM'in konsantrasyon-absorbans kalibrasyon grafiği.....	73
4.3. Temas Süresinin Etkisi.....	74
4.5. RM Adsorpsiyonunda pH'ın İncelenmesi.....	76
4.6. RM'in Adsorpsiyonunda Adsorban Miktarının Etkisi.....	78
4.7. RM'in Adsorpsiyonunda Sıcaklık Değişiminin Etkisi.....	80
4.8. Kinetik Çalışmalar.....	82
4.8.1. Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modeli.....	82
4.8.2. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli.....	84
4.8.3. Elovich reaksiyon kinetiği modeli.....	86
4.8.4. Partikül İçi Difüzyonu reaksiyon kinetiği modeli.....	89
4.9. İzoterm Çalışmaları.....	93
4.9.1. Langmuir izotermi.....	93
4.9.2. Freundlich İzotermi.....	95
4.9.3. Temkin izotermi.....	97
4.9.4. Dubinin-Radushkevich izotermi.....	99
4.9.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi.....	101
4.10. Termodinamik Çalışmalar.....	104
4.11. Ham ŞPK ve Aktive ŞPK Adsorbanların Optimum Şartlarda Adsorpsiyonu.....	107
5. SONUÇ.....	108
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	115

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstroms
b	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
B	Temkin izoterm sabiti
BT	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)
C _{ads}	Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C _e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C ₀	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
k ₁	Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (dak ⁻¹)
k ₂	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (g/mg dak)
K _c	Adsorpsiyon denge sabiti
K _F	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
K _L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
m	Adsorbentin miktarı (g)
Ma	Boyar maddenin molekül ağırlığı (g/mol)
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
q _e	Adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q ₀	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
R ²	Korelasyon katsayısı
V	Çalışılan çözelti hacmi (mL)
x	Adsorplanan madde miktarı (mg)
β	Dubinin Radushevich izoterm sabiti
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi
ε	Polanyi potansiyeli
λ _{max}	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)

Kısaltmalar

Bm	Boyarmadde renkli kısmı
D-R	Dubinin-Radushevich
Nm	Nanometre
RM	REACTOBOND K3BS (RED254)
UV	Ultraviole



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Pigmentlerin kullanım oranları dağılımı.....	3
Şekil 1.2. Değişik renkte reaktif boyalar	4
Şekil 1.3. Optik beyazlatıcı etkisi	10
Şekil 1.4. Boyarmadde üretim tesis platformu.....	11
Şekil 1.5. Reaktif boyaların liflere tutturulması	14
Şekil 1.6. Boya üretim merkezi.....	18
Şekil 1.7. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi.....	29
Şekil 1.8. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi.....	29
Şekil 1.9. Freundlich izotermin normal ve doğrusal modeli.....	32
Şekil 1.10. Langmuir'in normal ve doğrusal modeli	33
Şekil 1.11. BET adsorpsiyon izotermi	36
Şekil 3.1. Reactobond red k3bs (red 254) boyanın sulu çözeltileri	47
Şekil 3.2. Ham ŞPK numunesi.....	48
Şekil 3.3. Aktive ŞPK numunesi	49
Şekil 3.4. Aktive şeker pancarı küspesinin (Aktive ŞPK) hazırlanmasının şeması.....	50
Şekil 3.5. Thermo Orion 3 Star pH metre cihazı	51
Şekil 3.6. Thermo Evolution 500 UV-Visible-Spektrofotometre cihazı	52
Şekil 3.7. Adsorpsiyon temas süresinin belirlenmesi akış şeması.....	54
Şekil 3.8. Adsorpsiyonda pH değerinin etkisi akış şeması	55
Şekil 3.9. Adsorpsiyonda incelenen adsorban miktarının akış şeması	56
Şekil 3.10. Adsorpsiyonda incelenen sıcaklık etkisinin akış şeması	57
Şekil 4.1. Ham ŞPK numunesinin FT-IR analizi.....	59
Şekil 4.2. Aktive ŞPK numunesinin FT-IR analizi.....	60
Şekil 4.3. Aktive ŞPK ve Ham ŞPK numunesinin FT-IR analizinde karşılaştırılması...60	
Şekil 4.4. Aktive ŞPK adsorbanın tanecik boyut analizi.....	61
Şekil 4.5. Ham ŞPK adsorbanın tanecik boyut analizi.....	62
Şekil 4.6. Ham ŞPK adsorbanın zeta potansiyeli analizi	63

Şekil 4.7. Aktive ŞPK adsobanın zeta potansiyeli analizi	63
Şekil 4.8. Zeta potansiyel tanımın şematik gösterimi	64
Şekil 4.9. a) Ham ŞPK b) Aktive ŞPK numunesinin yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü.....	65
Şekil 4.10. Ham ŞPK'in a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası numunesinin yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü	66
Şekil 4.11. Aktive ŞPK'in a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası numunesinin yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü	67
Şekil 4.12. Ham ŞPK'in edax grafiği.....	68
Şekil 4.13. Aktive ŞPK'in edax grafiği	68
Şekil 4.14. Ham ŞPK'in XRD görüntüsü	70
Şekil 4.15. Aktive ŞPK'in XRD görüntüsü	71
Şekil 4.16. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı	72
Şekil 4.17. Adsorbsiyon sonrası Aktive ŞPK'in temas açısı	72
Şekil 4.18. RM'in konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrisi.....	73
Şekil 4.19. 25 ppm RM çözeltisinin temas süresinin incelenmesi.....	74
Şekil 4.20. 50 ppm RM çözeltisinin temas süresinin incelenmesi.....	75
Şekil 4.21. 75 ppm RM çözeltisinin temas süresinin incelenmesi.....	75
Şekil 4.22. 100 ppm RM çözeltisinin temas süresinin incelenmesi.....	76
Şekil 4.23. RM adsorpsiyonunda pH değişiminin etkisi	77
Şekil 4.24. RM adsorpsiyonunda adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi	78
Şekil 4.25. RM adsorpsiyonunda adsorban miktarının adsorplanma yüzdesi ile ilişkisi	79
Şekil 4.26. RM adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin etkisi	80
Şekil 4.27. RM adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin yüzde adsorplanma etkisi	81
Şekil 4.28. Ham ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modeli	83
Şekil 4.29. Aktive ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli.....	84
Şekil 4.30. Ham ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modeli	85

Şekil 4.31. Aktive ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modeli.....	86
Şekil 4.32. Ham ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Elovich reaksiyon kinetiği modeli	87
Şekil 4.33. Aktive ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Elovich reaksiyon kinetiği modeli	88
Şekil 4.34. Ham ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli	89
Şekil 4.35. Aktive ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli	90
Şekil 4.36. Ham ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Langmuir izoterm grafiği	94
Şekil 4.37. Aktive ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Langmuir izoterm grafiği	95
Şekil 4.38. Ham ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Freundlich izoterm grafiği	96
Şekil 4.39. Aktive ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Freundlich izoterm grafiği.....	96
Şekil 4.40. Ham ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Temkin izoterm grafiği	98
Şekil 4.41. Aktive ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Temkin izoterm grafiği	98
Şekil 4.42. Ham ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izoterm grafiği	100
Şekil 4.43. Aktive ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izoterm grafiği	100
Şekil 4.44. Adsorpsiyon öncesi Ham ŞPK adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği.....	102
Şekil 4.45. Adsorpsiyon sonrası Ham ŞPK adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği.....	102
Şekil 4.46. Adsorpsiyon öncesi Aktive ŞPK adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği.....	103

Şekil 4.47. Adsorpsiyon sonrası Aktive ŞPK adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği.....	103
Şekil 4.48. Ham ŞPK adsorbanı ile gerçekleştirilen RM'in adsorpsiyon termodinamiğinin grafiği.....	105
Şekil 4.49. Aktive ŞPK adsorbanı ile gerçekleştirilen RM'in adsorpsiyon termodinamiğinin grafiği.....	106



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Boyarmaddelerin başlıca özellikleri	5
Çizelge 1.2. Renk indeksinde tekstil boyarmaddelerinin dağılımı	6
Çizelge 1.3. Reaktif boyarmaddelerin renklerine göre dağılımı.....	7
Çizelge 1.4. Boyarmaddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması.....	8
Çizelge 1.5. Yasaklanan boya ve boya yardımcı kimyasalları	16
Çizelge 1.6. Kuru şeker pancarı küspesinin bileşimi	23
Çizelge 1.7. Şeker pancarının bileşimi	24
Çizelge 1.8. Por büyüklüğü.....	28
Çizelge 1.9. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	30
Çizelge 3.1. Red 254 boyanın kimyasal yapısı	46
Çizelge 3.2. Red 254 boyanın fizikokimyasal özellikleri	47
Çizelge 4.1. Kuru şeker pancarı küspesinin bileşimi	58
Çizelge 4.2. Kuru şeker pancarı küspe numunesinin kimyasal bileşenleri.....	59
Çizelge 4.3. Ham ŞPK ve aktive ŞPK pik verileri.....	69
Çizelge 4.4. UV-spektrofotometresinde okunan değerler.....	73
Çizelge 4.5. RM adsorpsiyondan pH parametreleri ile aktive ŞPK ile ham ŞPK'ın karşılaştırılması.....	77
Çizelge 4.6. RM adsorpsiyondan adsorbent parametreleri ile aktive ŞPK ile ham ŞPK'ın karşılaştırılması.....	79
Çizelge 4.7. RM adsorpsiyonu sıcaklık parametreleri ile adsorbentlerin karşılaştırılması	81
Çizelge 4.8. RM adsorpsiyonu deney parametreleri ve seçilen parametreler.....	82
Çizelge 4.9. Ham ŞPK adsorbanı için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.....	83
Çizelge 4.10. Aktive ŞPK adsorbanı için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler	84
Çizelge 4.11. Ham ŞPK adsorban için Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler	85

Çizelge 4.12. Aktive ŞPK adsorbanı için Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler	86
Çizelge 4.13. Ham ŞPK adsorbanı için Elovich reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.....	87
Çizelge 4.14. Aktive ŞPK adsorbanı için Elovich reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.....	88
Çizelge 4.15. Ham ŞPK adsorbanı için Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler	90
Çizelge 4.16. Aktive ŞPK adsorbanı için Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler	91
Çizelge 4.17. Ham ŞPK adsorbanı için adsorpsiyon kinetik modellerinin değerleri.....	91
Çizelge 4.18. Aktive ŞPK adsorbanı için adsorpsiyon kinetik modellerinin değerleri ..	92
Çizelge 4.19. Kinetik model ve deneysel parametrelerin kıyaslanması	93
Çizelge 4.20. Ham ŞPK adsorbanı için Langmuir izotermi elde edilen verileri.....	94
Çizelge 4.21. Aktive ŞPK adsorbanı için Langmuir izotermi elde edilen verileri	95
Çizelge 4.22. Ham ŞPK adsorbanı Freundlich izotermi elde edilen verileri	96
Çizelge 4.23. Aktive ŞPK adsorbanı Freundlich izotermi elde edilen verileri.....	97
Çizelge 4.24. Ham ŞPK adsorbanı için Temkin izoterm elde edilen verileri	98
Çizelge 4.25. Aktive ŞPK adsorbanı için Temkin izoterm elde edilen verileri.....	99
Çizelge 4.26. Ham ŞPK adsorbanı için Dubinin-Radushkevich izoterm elde edilen verileri.....	100
Çizelge 4.27. Aktive ŞPK adsorbanı için Dubinin-Radushkevich izoterm elde edilen verileri.....	101
Çizelge 4.28. Adsorbanların yüzey analiz sonuçları.....	101
Çizelge 4.29. Ham ŞPK adsorbanı ile gerçekleştirilen RM'in adsorpsiyon termodinamik parametreleri	105
Çizelge 4.30. Aktive ŞPK adsorbanı ile gerçekleştirilen RM'in adsorpsiyon termodinamik parametreleri	106
Çizelge 4.31. Ham ŞPK ve aktive ŞPK adsorbanların optimum şartlarda adsorpsiyonun karşılaştırılması	107

1. GİRİŞ

Tabiattaki canlı varlıkların hayatlarını devam ettirdiği ortamda çevre kirliliği sanayi gelişiminden sonra hızla artan ve en ciddi riskler oluşturmaya başlamıştır. Doğanın atık arıtma hacmi ve dayanıklılık sınırının artan kirliliğe yetersiz olduğu bilinmektedir. Dünya nüfusunun artması ve hızla gelişmekte olan sanayiden meydana gelen çevre kirliliği, temiz su kaynaklarının kirliliğinde önemli problemler oluşturmaktadır. Günümüzde temiz içme sularında ve kullanılan sularda meydana gelen kirlilik değişkenlerden bir diğeri de suya karışan endüstri boyaıdır ve insan sağığı için çok büyük riskler teşkil etmektedir. Bu kirlilik probleminin en önemli kaynaklarından biri ise boyar madde içeren tekstil endüstrisi de atık sularıdır. Çoğu boyalar suda 1 mg/L'den daha düşük derişimlerde bulunmaktadır. Tekstil atık sularında ise bu oran 10-200 mg/L aralığında bulunmaktadır. Bu suların temiz sulara boşaltımında sağık problemi çıktığı görölmektedir. Endüstriyel boyalar fotolitik ve kimyasal olarak kararlı üretildiğı için tabiatta yüksek oranda devamlılığı olan maddelerdir. Bu boyaıların doğıal çevreye aktarılması ekotoksik zararlara yol açabilir ve kısa vadede besin zincirine girerek insanları ciddi şekilde etkileyecek olan potansiyel bir bioakümüıasyon tehlike oluşturabilir. Endüstriyel atık sularda boyaıların uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Özellikle renk gideriminde yüksek verimli olması bakımından uygunluğu yüksektir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbant denir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbandır. İyi bir adsorbanın temel özelliğı birim kütle başına geniş yüzey alanı olmasıdır. Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atık su arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliğı kullanımında kısıtlamalara neden olmaktadır. Ancak son yıllarda aktif karbonun yerine alternatif olabilecek doğıal adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar düşük maliyetleri ve arıtmada gösterdikleri verimleri nedeniyle dikkat çekmektedirler. Adsorpsiyon yöntemi ile renk giderimin de önemli yere sahip olacak yeni adsorbantlar araştırılmaktadır.

Atık suların arıtılması için kullanılan adsorbanların yüksek maliyetli olması, tesislerin

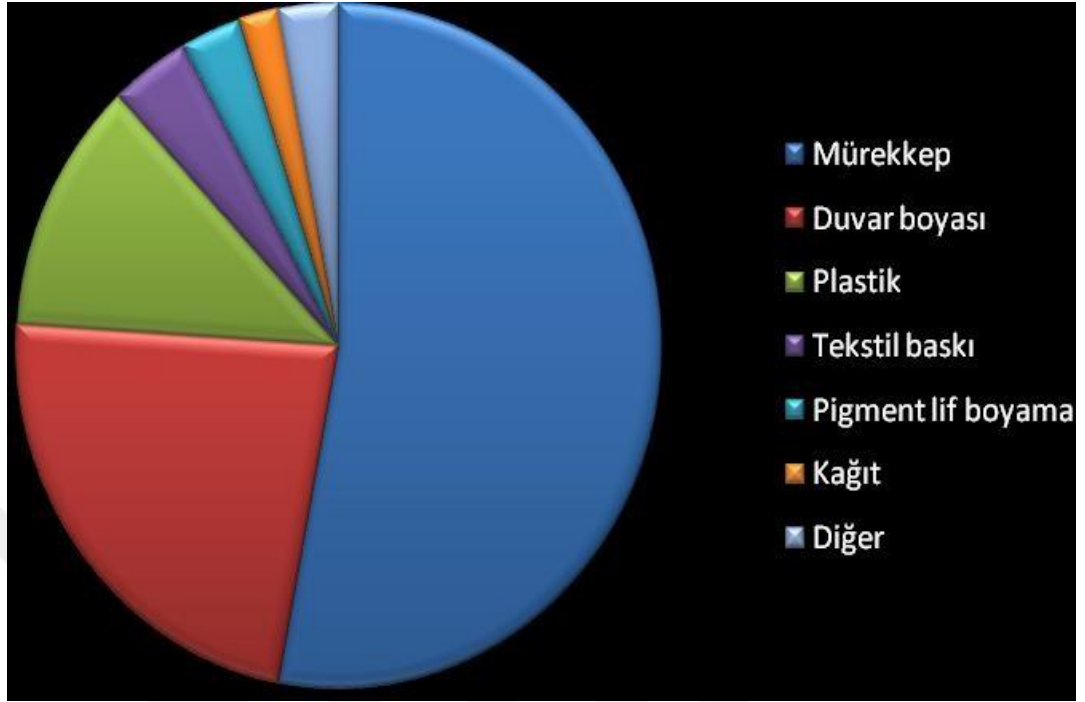
atık suların arıtılmasında gerekli önemi göstermesine engel teşkil etmektedir. Bu sebepten dolayı arıtma işlemlerinde kullanılacak maddelerin fiyatının ucuz ve kolay ulaşabilirliği olması çevre duyarlılığını ve hassasiyetini kesinlikle artıracaktır (Tekir 2006).

Bu çalışmanın amacı, Erzurum Şeker Fabrikasında atık olarak atılan şeker pancarı küspesinin, tekstil endüstrisi atık sularının kirliliği açısından referans olarak kabul edilen ve anyonik bir boya olan Red 254'nün sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin saptanması ve bunun şeker pancarı küspesinin yapısına ve işlem koşullarına bağlılığının araştırılmasıdır. Böylece; bu çalışmada adsorpsiyon tekniği kullanılarak ham şeker pancarı küspesi ve bunun aktive edilmiş türü ile Red 254'ün adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Ayrıca bu araştırma ile alternatif malzemeler kullanılarak renk gideriminde değerlendirilmesi imkânları araştırılmış ve ülkemizin ekonomik değerlerinin kullanılmasına katkıda bulunmaya çalışılmıştır.

1.1. Boyarmaddeler

1.1.1. Boya ve boyarmaddeler

Maddelerin (kumaş, elyaf, deri vb.) renkli değişimine uğraması uygulanan meteryallere boya denir. Bütün boyarmaddeler organik bileşikli maddelerdir. Boyarmaddeler, çoğunlukla çözeltiler veya süspansiyonlar halinde farklı boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Boyanacak malzemeler boyarmadde ile baskın bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir bağlantıya girerek oluşulmuştur. Şekil 1.1'de piyasada pigmentlerin kullanım oranların dağılımın grafiksel gösterimi yapılmaktadır.



Şekil 1.1. Pigmentlerin kullanım oranları dağılımı

Endüstriyel sektörde boyarmaddelerde istenilen şartlardan en önemlisi yüksek verimliliktir. Bir boyarmaddenin üretildiği üretimhane ve renklendirme amacı ile üretilen yerde, çeşitli etkiler karşısında gösterdiği kendi rengini koruyabilme direncine dayanımına haslık(verimlilik) adını verilir. Bu haslıklara başlıca sürtme, yıkama, ışık haslıklarını örnek olarak verilebilir.. Tekstil endüstride kullanım amacına bağlı olarak çeşitli haslık özellikleri istenmektedir. Hassas ince tekstil ürünleri için ışık haslığı, sık yıkanan tekstil ürünleri için yıkama haslığı gibi aranan özellikler istenebilir. (GÜRTEN, 2008)

Şekil 1.2’de çeşitli renklerde reaktif boyalardan oluşan numulardan örnek olarak verilmiştir.



Şekil 1.2. Değişik renkte reaktif boyalar

Son zamanlarda önem kazanan çevre bilinci ile gerek boyarmadde üretimi aşamasında ve boyama aşamasında çevreye bırakılan kirlilik ile sektörde yasal düzenlemelere gidilmektedir. Metal kompleks boyarmaddelerle yapılan işlemler sonucu oluşan atıktaki ağır metal iyonları çevre için önemli bir risk oluşturmaktadır. Son zamanlarda hem boyarmadde üreticileri, çevre dostu ürünler konusunda önemli çalışmalar yapılmaktadır. (Arslanoglu & Tümen, 2015)

1.1.2. Boyarmaddelerin tarihi gelişimi

19.yüzyılda genellikle renklendirme için kullanılan hayvansal ve bitkisel kaynaklardan oluşturulan doğal maddeler kullanılmaktaydı. Doğal ürünlerden boyarmadde elde etmek için çok fazla miktarlarda kaynak kullanılmasına rağmen çok az verim elde ediliyordu. Doğal boyarmaddelerin ürünlerine substantivitesi çok az miktarda olduğundan lifi boyama kapasitesini artırmak için özel mordan tuzlar kullanılırdı.bu tuzlarda bulunan bileşikler alüminyum, bakır ve demirdir.

1980 yıllarında reaktif boyaların etkinlik kapasitesini artırmak için çift reaktif grup özelliğini taşıyan boyalar üreilmeye başlandı. Avrupalı firmalar tarafından yapılan ilk üretimlerin ardından son 20 yıl içinde uzak doğu kimya firmaları tekstil boyası üretiminde öncülüğü oldular. İlk başlarda plastik,tekstil, kâğıt vb. genel ürünler için

kullanılan boyarmadde imalatı günümüzde tıp, elektronik gibi ürünlerinde kullanılmaktadır. Avrupa patentli üretim mekanizması yüksek kimya firmaları boyarmadde üretimine önem verilmiştir; daha sonra piyasa ürünlerin üretimlerine yönelmişlerdir. Ülkemizde boyar üretimini yapan çok az firma olup, boyarmaddenin çoğunluğunu ithal edilmektedir. (KOÇER, 2013)

1.1.3. Renk kimyası temel prensipler

Bir kimyasal maddenin boyarmadde olarak değerlendirilmesi için

- Elektromanyetik spektrum görünür bölgesinde (400-700 nm) absorplama/yansıtma özelliği olmasıdır
- En az bir adet renk sağlayıcı (kromofor) gruba sahip olması
- Konjuge bağ sistemine sahip olması (yapıda çift/tek bağ komşuluğu ve tekrarı)
- Elektronlarda rezodans sergilemesi gerekmektedir.

Yukarıda belirtilen maddelerden birinin olmaması durumunda renkli yapısı oluşmaz. Renkli pigmentlerde renk sağlayıcı grup (kromofor) yanında elde edilen renge katkı yapan yapı (oksokrom: karboksilik asit, sülfonik asit, amino, hidroksil vb.) bulunmasında renk hassaslığı ya da farklı renkler elde edilir. Aşağıdaki Tabloda (Çizelge 1.1) dalga boyu parametreler için absorplanan ve yansıyan renkler listelenmiştir ve sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Boyarmaddelerin başlıca özellikleri

Dalga boyu aralığı	Absorplanan renk	Yansıyan renk
400-435	Mor	Yeşil-Sarı
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Mavi-Yeşil	Turuncu
490-500	Yeşil-Mavi	Kırmızı
500-560	Yeşil	Kırmızı-Mavi
560-580	Yeşil-Sarı	Mor
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Mavi-Yeşil
605-700	Kırmızı	Yeşil-Mavi

1.1.4. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler kimyasal yapı ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadır. Renk indeksi boyarmaddenin yapısı, haslık özellikleri, üretim sistemi ve uygulama parametresi ile ilgili bilgiler vermektedir.

Renk indeksinde belirtilen boyarmaddeler kimyasal yapı ve uygunluğa göre sınıflandırılmaktadır. Bununla birlikte farklı gruplamalar da mevcuttur (Çizelge 1.2) boyarmaddelerin dağılımı gösterilmektedir.

Renk indeksinde boyarmaddeler başlıca kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Bununla birlikte farklı gruplamalar da mevcuttur (Çizelge 1.2).

Çizelge 1.2. Renk indeksinde tekstil boyarmaddelerinin dağılımı

Boyarmadde Türü	Sayı	%
Asit	2217	24
Direkt	1554	17
Dispers	1331	14.5
Reaktif	948	10.4
Solvent	914	9.9
Pigment	871	9.6
Bazik	663	7.3
Küp	435	4.8
Kükürt	227	2.5
Toplam	9160	100

Çizelge 1.2’de görüldüğü gibi sentezlenen boyarmadde sayısı bakımından reaktif boyarmaddeler 4. sırada bulunmaktadır.

Çizelge 1.3. Reaktif boyarmaddelerin renklerine göre dağılımı

Renk	Sayı	%
Kırmızı	270	28.5
Mavi	266	28
Turuncu	133	14
Sarı	103	11
Siyah	49	5.1
Yeşil	32	3.4
Menekşe	47	5
Kahverengi	48	5
Toplam	948	<u>100</u>

1.1.4.a. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması en uygun sınıflandırma şekli olup birçok avantaj sağlar. Boyarmaddenin bağlı olduğu grup hemen belirlenerek karakteristik özelliği ile anlaşılabilir.

- Azo boyalar
- Antrakinin boyalar
- İndigoid boyalar
- Metal kompleks boyalar
- Polimetin boyalar
- Kükürt boyalar
- Aril karbonyum boyalar
- Ftalosiyenin boyalar
- Nitro boyalar
- Diğer kromofor gruplar

1.1.4.b. Uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılma

Boyarmaddelerin uygulama metotlarına göre sınıflandırılması Çizelge 1.4’de gösterilmektedir. Lif çeşitliğine göre sınıflandırılır. Uygulama(üretim şekli) sistemine göre sınıflandırmada ürün kapasitesi ve yüksek verim yüzdesine sahip boyarmaddeler dikkate alınmıştır.

1. Reaktif boyalar

Deney sistemde kullanacağımız boyarmaddelerdir. Liflerdeki fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girerek kovalent bağ yaparlar. En fazla selülozik liflerde kullanılmakla birlikte çok az miktarda yün ve poliamit lifinde de kullanılmaktadır. Boyama renk haslıkları çok yüksektir. Direkt boyarmaddelere göre oldukça basit molekül yapıdadırlar. (Arslan 2013)

Çizelge 1.4. Boyarmaddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması

Boyarmadde	Uygulandığı lif	Uygulama metodu	Kromofor grup
Asit	Yün, ipek, kâğıt, deri,mürekkep	Nötr ya da asidik boya banyosunda	Azo, antrakinon, metal kompleks
Bazik	Kâğıt, akrilik ve mürekkep	Asidik boya banyosu	Siyanin, hemisiyanin, azo, azin, oksazin
Direk	Pamuk, kâğıt, rayon ve deri	Nötr ya da hafif bazik tuzlu banyo	Azo, stilben, ftalosiyenin
Dispers	Polyester, akrilik, asetat, plastik	Yüksek sıcaklıkta dispersiyon olarak	Azo, antrakinon, benzodifuran
Küp	Pamuk, rayon, yün	Bazik ortamda indirgenerek	Antrakinon ve indigoid
Reaktif	Pamuk, yün, ipek, poliamit	Bazik ortamda tuz kullanarak	Azo, antrakinon, ftalosiyenin
Solvent	Plastik, petrol ürünleri, vernik	Madde içinde çözünerek	Azo, antrakinon, trifenilmetan
Kükürt	Pamuk ve rayon	Bazik ortamda indirgenerek	Ara madde yapıları
Optik beyazlatıcı	Sabun, deterjan, tüm liflerde	Çözüldükten ya da dispersiyondan	Stilben, kumarin, piyrazol
Gıda ve ilaç Boyarmaddeleri	Gıda ve ilaçlarda		Azo, antrakinon, karoten

2. Dispers boyalar

Noniyonik ve sulu yapılarda çözünemeyen dispers boyalar suya karşı etkileşimi olmayan lifleri (hidrofob) boya işlemi yapmak için kullanılır. Tekstil sanayisinde genellikle polyester liflerine boya işlemleri yapılır.

3. Direk boyalar

Sulu yapılarda çözünebilir anyonik yapılı boyalardır. lif üzerinden verimi artırmak için katkı maddesi olarak yüksek miktarda tuz kullanılır. Genelde renk verimleri düşük oldukları için ek işleme tabii tutulur.

4. Küp boyalar

Suda çözünmeyen boyalar olan küp boyalar selüloz elyaf boya işlemlerinde kullanılmaktadır. Boyama işleminin olması için bazik ortamda boyarmadde indirir ve boyama işlemi sonlandırıldıktan sonra oksidasyon yöntemi ile suda çözünmez özelliği tekrardan kazandırılır.

5. Bazik boyalar

Bazik boyarmaddeler suda çözünme yeteneği olan akrilik, modifiyeli poliamit ,kağıt ve modifiyeli polyester boyama işleminde kullanılan boyalardır. Boya molekülü boya haznesinde artı yüklüdür bu durumda katyonik boyalar olarak isimlendirilmiştir. Katyonik (bazik) boyarmaddelerin bazıları biyolojik etkileşimi olduğundan tıbbi alanlarda uygulamaları mevcuttur.

6. Asit boyalar

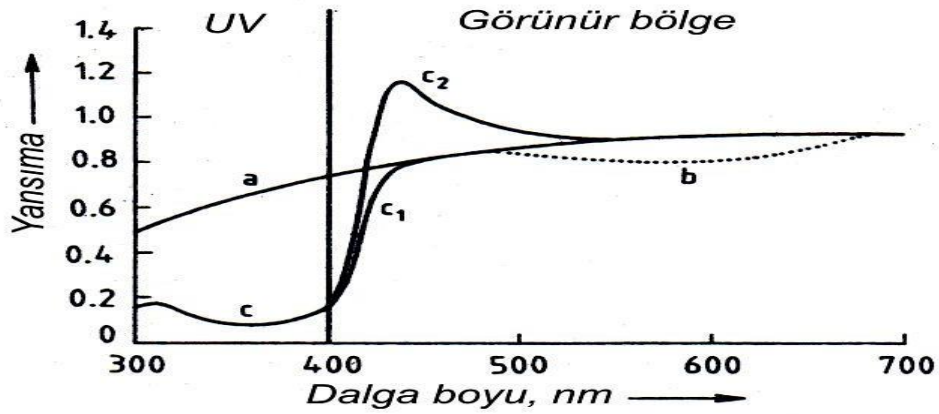
Asit boyamaddeler sulu sistemlerde çözünebilir özelliklerde olduğundan ipek, modifiyeli akrilik lif , yün ,poliamitlerin boyanmasında kullanılır. Asit boyalar ortamda asidik olduğundan asit boyalar olarak adlandırılmıştır.

7. Solvent boyalar

Solvent boyalar sulu sistemler çözünmeyip ve yapısında karboksilik asit, polar sülfonik asit gibi fonksiyonel yapılar içeren solvent boyalar çeşitli organik çözücülerde çözünmektedir. Kozmetik, plastik, yağlar ve petrol ürünlerinin boyanmasında kullanılır.

8. Optik beyazlatıcılar

Tekstil ürünlerinde beyazlık önemli rol oynamaktadır bu yüzden daha beyaz ürünler istenilmektedir bu yüzden tekstil liflerinin beyazlık derecesi istenilen seviyede olmadığından beyazlığı derecesini artırmak için iki yöntem vardır. Birinci yöntem tekstil ürününe mavi nüans etkileşimi yapmaktır. Mavi nüans tekstil liflerinin sarılığını yok ederek beyazlık derecesini yükseltmektedir. İkinci yöntem ise optik beyazlatıcıları kullanarak (Şekil 1.3)'de görüldüğü gibi UV alanında absorpladığı ışını görünür bölgede iletmektedir. Bu yöntemle gözümüze daha fazla ışık geldiğinden tekstil ürünü daha fazla beyaz olarak görünmesini sağlamaktadır.



Şekil 1.3. Optik beyazlatıcı etkisi

a) Ağartılmış, b) Mavi nüans verilmiş, c) Optik beyazlatıcı verilmiş kumaş

1.1.4.c. Boyarmadde üretim tesisleri

Boyaların üretim şeması genel olarak;

- Ham madde reaksiyon ünitesine yükleme (Intermediates supply)
- Reaksiyon oluşması (Reaction)
- Ürünü (Boyarmadde) izole etmek (Product isolation)
- Çıkan ürünü kurutma, öğütme işlemi ve katkı maddeleri ile nüans işlemine tabii tutulması (Product drying, grinding, and/or finishing)

Aşağıdaki Şekil 1.4. örnek bir boya üretim fabrikası şeması görülmektedir (TUTAK TEKP 302).



Şekil 1.4. Boyarmadde üretim tesis platformu

1.1.4.d. Boyarmaddelerde saflık/safsızlık ve önemi

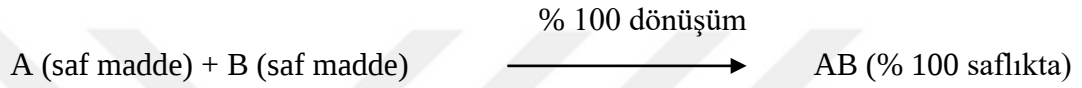
Renk işlemine sokulan maddelerin üretimi araştırıldığında ham madde ve reaksiyon sonrası verimden kaynaklanan ürünlerin yapısında renk verme kapasitesi olmayan ve safsızlık olarak adlandırılan maddelere olduğu belirtilmiştir. Bu bahsedilen maddeler, boya işleminde renk vermediklerinden dolayı renk tonundan istenilen renk ve hassasiyeti oluşumunda birkaç problemleri beraberinden getirmektedir. Bu renkli maddelerin üretimi incelendiğinde gerek başlangıç maddesinden gerekse reaksiyon veriminden kaynaklı olmak üzere nihai ürün içinde renk verme yeteneği olmayan ve safsızlık olarak isimlendirilen maddeler bulunmaktadır. Bu maddeler, boyama esnasında renk vermedikleri için elde edilen renk tonunda istenilen renk ve koyuluğuna ulaşmada

bazı problemleri beraberinde getirmektedir. Aşağıdaki reaksiyon gösterimi bu olayı ıspatlamış ve dikkate alınmaktadır.

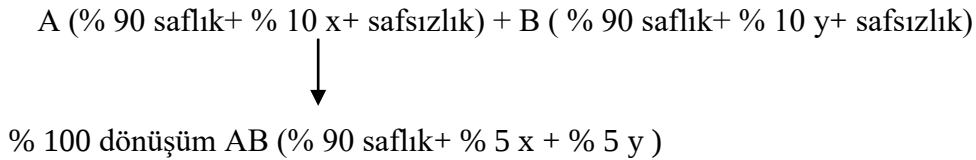
A (Reaksiyona giren birinci madde ve renksiz yapı),

B (Reaksiyona giren ikinci madde ve renksiz yapı),

AB (Reaksiyonun gerçekleşmesi sonucu oluşan renkli madde).



Yukarıda belirtilen reaksiyon şeması incelendiğinde saf madde olan (A) maddesi, (B) maddesi ile reaksiyona girilmesinde, reaksiyon veriminin % 100 olduğu kabul edildiğinde elde edilen ürün olan boyarmadde saf madde olacaktır. Belirtilen kimyasal reaksiyon içinde nadir rastlanan bir yapı olup, genellikle reaksiyona giren reaktantlar % 100 saflıkta olmayıp belli bir oranda safsızlık içerdikleri gibi, reaksiyonlarda % 100 verimle gerçekleşmeyip belli bir oranla olur. Örnek olarak;



Tekstil renklendirme işlemler bakımında değerlendirilmediğinde, boyarmaddeyi tekstil ürünü boyama için kullanacak boya ile ilgili olarak safsızlık oranını kesinlikle bilinmesi gerekmektedir. (TUTAK, TEKP 302)

1.1.4.e. Boyarmaddeler saflaştırılabilir mi?

Bütün kimyasal ürünler ve yan ürünler saflaştırılabilir fakat saflaştırma prosesi boya üretiminden ek maliyete sebep olduğundan genellikle tekstil boyaların maliyeti

artmasına neden olduğundan ham maddeleri saflaştırma işlemine gerek duyulmamaktadır.

Dijital baskı tekniği kullanıldığından tekstil renklendirme proseslerinde boyaların ince film tabakalarında basılmasından dolayı yüksek safsızlık olması gerekmektedir.

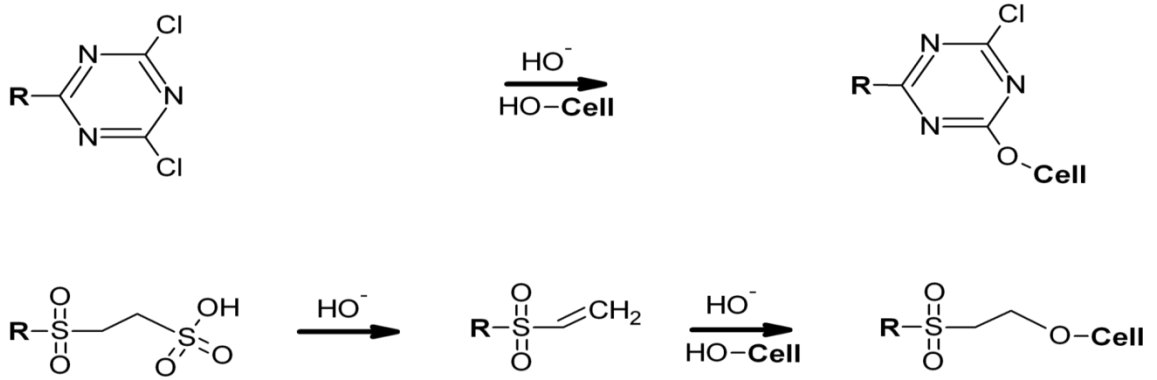
1.1.5. Reaktif boyarmaddeler

Tekstil boyama ve boya üretim teknolojilerinde reaktif boyarmaddeler farklı bir öneme sahiptir. Boyarmadde teknolojisinde boyarmadde lif etkileşiminde üç farklı yöntem mevcuttur.

- Fiziksel adsorpsiyon yöntemi
- Mekanik bağlanma yöntemi
- Kimyasal reaksiyon yöntemi

Reaktif boyarmaddelerle boyama sürecinde boyarmaddenin substantivitesi önemli rol oynamakta, boya molekülleri Van der Waals ve hidrojen köprüleri ile fiziksel adsorpsiyon ile bağlanır. Reaktif boyarmaddeyi önemli kılan reaktif boyarmaddelerin liflerdeki fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturulmasıdır. Kuvvetli kovalent bağ sonucu yüksek verimli boyalar elde edilmesidir (Gürten 2008).

Şekil 1.5’de reaktif boyaların liflere tutulması şekil olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Reaktif boyaların liflere tutturulması (Cell = selüloz; R = kromofor)

Reaktif boyarmaddelerin tamamı kimyasal yapılarına göre üç temel gruptan oluşmaktadır. Bunlar; tepkimeye giren grup, çözünürlük sağlayan grup ve kromofor taşıyan renkli grup olarak adlandırılırlar (Waring and Hallas 2013).

1.1.5.a. Reaktif grubun önemi

Reaktif boyarmaddeler 1956 yılında bulunması sentetik boya endüstrisinde önemli buluş olarak gösterilmektedir. Reaktif boyarmaddeler, direk boyamaddelerden daha küçük boyutlu molekülleri ile yüksek verimlilik ve haslıklar elde edilmeye başlandı. Üreticiler yeni reaktif boyarmaddeler üzerine araştırmaya ve geliştirmek için arge çalışmalar yaparak triazin halkadaki klor atomu yerine flor atomu koyularak yeni selülüz lifler üzerine daha iyi bağlandığını ilere sürerek günümüzde yaygın olarak kullanılan florlu reaktif boyalar üretimi başlanmıştır. Reaktif boyarmaddeler önem sırasına göre ;

- Diklortriazin(DCT)
- Monoflortriazin(MFT)
- Diflorpirimidin(DFP)
- Diklorkinoksalin(DCC)
- Vinilsülfon(VS)
- Monoklortriazin(MCT)

- Triklorpimidi(TCP) sıralanır.

Reaktif grubun önemi ve özellikleri ise şu şekilde açıklanabilir:

- Lif ile reaksiyona girdiği için boyarmadde ve lif arasında bir bağlantı görevi görmektedir, bu bağlantı ne kadar kuvvetli olursa boyanın kalitesi iyi derecede yüksek olacaktır.
- Boyarmaddenin üretimi sırasında reaktif grup kolay eklenebilir olmalıdır.
- Boyama işlemi esnasında az miktarda hidrolize uğramalı, life etkij oranı yüksek olmalıdır.
- Maliyetinin düşük olmalı
- Hem boyarmadde, hem de boyanmış malzeme olarak depolama olanağı dayanıklılığı yüksek olmalıdır.

Tekstil boyama süreçlerinde önemli noktalar aşağıdaki sıralanabilir:

- Üniform renk elde etmek
- Boyarmadde kaybının en az indirgenmesi
- Düşük enerji, zaman, işgücü ve diğer maliyetler
- Boyamanın tekrarlanma kolaylığı
- Yüksek haslıklar elde etmek
- Kolay uygulama yöntemi
- Çift ve daha fazla reaktif gruplu boyarmaddeler ile boyama fiksaj yüzdesi arttığı için boyamanın tekrarlanması kolay hale gelmesi sağlanmaktadır.

1.1.6. Boyarmaddelerin sağlık ve çevresel boyutu

Üretim olarak petrol kaynaklı boyarmadde ham maddeler ve oluşan renkli bileşiklerin sağlık bakımında riskler bulunmaktadır. Bu konuda yapılan araştırmalarda boya ve diğer ürünlere solunum , deri yoluyla ve sindirim ile uzun süre etki altında kaldığında basit alerjik sağlık probleminden ,kanserojen etkilere kadar sağlık problemleri oluşabilir.

Boya ve boyama kaynaklı ürünlerin sebep olduğu problemleri üç aşamada sıralanabilir.

- Boyarmaddenin üretimi aşamasından kaynaklanan problemler
- Boyarmaddenin uygulanmasından kaynaklanan problemler
- Renkli ürünün kullanılması sırasında kaynaklanan problemler

Aşağıda yasaklanan boya ve boya üretiminde yardımcı kimyasal listesi Çizelge 1.5 verilmiştir

Çizelge 1.5. Yasaklanan boya ve boya yardımcı kimyasalları

Acid Orange 45	Acid Red 264	Acid Red 148
Acid Red 4	Acid Red 264	Acid Red 150
Acid Red 5	Acid Red 420	Acid Red 158
Acid Red 24	Acid Violet 12	Acid Red 167
Acid Red 26	Acid Violet 49	Direct Yellow 24
Acid Red 73	Acid Brown 415	Basic Red 42
Acid Red 85	Acid Black 29	Basic Brown 4
Acid Red 114	Acid Black 94	Developer 14
Acid Red 115	Acid Black 131	Oxidation Base 20
Acid Red 116	Acid Black 132	Direct Yellow 1
Acid Red 128	Acid Black 209	Basic Red 111
Acid Red 128		
4 –Aminodipheyl	Benzidine	4-Chlor - a - toluidin
2- Naphtylamin	a - Aminoazotoluol	2- Amino - 4 - nitrotolpul
p - Chloranilin	2,4 - Diaminoanisol	4,4 - Diaminodiphenyimetan
3,3 - Dichlorbenzidin	3,3 Dimethoxybenzidin	3,3 - Dimethylbenzidin
3,3- Dimethyl - 4,4'diaminodiphenyimetan	p- Kresidin,	4,4 -Methylen - bis - (2-chloranilin)
4,4 -Oxydianilin	4,4 -Thiodlanilin	a- Toluidin
2,4 –Toluylendiamin	2.5.5 –Trimethylanilin	

Yapılan sağlık araştırmalarında boya meteryallerin deri ile teması sonucunda alerjik etkilere sebep olduğu açıklanmıştır (Gl 1989).

Sanayide birçok sektör, boyarmaddelerin ve renk pigmentlerinin mahsullerini renklendirmek için kullanmaktadır. Boyarmaddeler temiz su kaynaklarına verildiği zaman non-toksik ve inert özelliği taşımaktadır buna rağmen suya renk vermesine sebep olmaktadır. Bazı tür boyarmaddeler en önemlisi de toksik metal kompleksli boyarmaddeler (rneğin Cr veya Co kompleksleri) temiz su kaynakları ve sularda yaşayan canlılar için çok zararlıdır (Juang *et al.* 1997). Halı, kilim gibi ev tekstil ürünleri ve yönlü mamullerin üretiminde boyama işlemlerinde çoğunlukla krom boyalar kullanılmaktadır. Üretim işlemleri sırasında tekstil ürünlerinin boyanması ve yıkanması yapılır ve işlemler sonucunda çıkan atık sular toprak ve suya atık olarak atılır. Suya bırakılan atıklar suda yaşayan canlılar için ve toprağa atılan atıklar ise toprağın verimliliği bakımından olumsuz etkilere sebep olur. Bu boyarmaddelerin canlı vücuduna ağız yoluyla alınması canlı bünyesinde fiziksel acı, istifra, mide bulantısına ve ciddi diareye neden olur (Gl 1989).

Atık suların alıcı ortama boşaltılmadan önce giderilmesi gereken ilk kirletici renktir. Suya karışan küçük miktarlarda boyanın oluşumu (bazı boyalar ;1 ppm'den daha az) nehirler, gller, akarsular ve diğer su birikintilerinde suyun ışık geçirgenliği ile gaz çözünebilirliğini azaltma etkilerini gösterir ve bunun yanı sıra görünüş bakımında kötü görüntülere sebep olur.(Banat *et al.* 1996). Tekstil sektörünün atık suları genellikle BOİ, KOİ, askıda katı madde, pH düzeyleri çok yüksek seviyededir. Bu atık suların temiz su kaynaklarına bulaşması sadece estetik açıdan hoş olmayan bir durum oluşurmaz aynı zamanda su kaynaklarının ortamdaki canlıların yaşamsal faaliyetlerini etkileyecek şekilde ışık geçirgenliğini de engeller. Bu yüzden ekosistem ciddi boyutlarda etkilenebilir (Asfour *et al.* 1985; Choi and Cho 1996; Daniş vd 1998). Ayrıca tekstil endüstrisinin atık suların direk olarak temiz su kaynaklarına boşaltılması, kontrol dışı anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşmasından kaynaklı çevresel olumsuz etkiler de gösterir (Kapdan vd 2000).

1.1.6.a. Boyarmaddelerin çevresel olarak değerlendirilmesi

Tekstil endüstride çevreyi olumsuz yönden etkilere sebep olan bölüm boya ve boyamaya bağlı olan üretim şeklidir. Boyama süreç şartlarına bağlı olarak çevreye olumsuz olarak zarar vermektedir. Çevre şartlarına olumsuz etki olmaması için boyarmaddeler yan etkilerin giderilmesi için arıtılmalıdır. Boyaların arıtılması kimyasal, fiziksel ve biyolojik olmak üzere üç ana başlık altında detaylı incelebilir.

1.1.6.b. Fiziksel arıtma yöntemleri

1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. Atom, iyon veya moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon; tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon; katıya adsorplayıcı (adsorban); katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (çözünen) adı verilmektedir (Çiçek 2005; Alacabey 2014). Şekil 1.6'da bir boya üretim merkezi görülmektedir.



Şekil 1.6. Boya üretim merkezi

2. Membran filtrasyonu

Membran filtrasyonu boyanı devamlı olarak arıtılmasına , atıksudan ayrılması ve konsantre edilmesidir.en büyük avantajı yüksek sıcaklıklığa sebep olmaz bunun yanında çevreye beklenmedik kimyasal ve mikrobiyal aktivitelere karşı direnç göstermesidir. Ters osmoz membranları iyonik türlerin çoğunda %92'in üzerinde verim ve yüksek kalitede permaat eldesi sağlamaktadır.

3. İyon değişimi

İyon değişimi yöntemi atık su ve değişim olan bölgeler doygunluğa olaşana kadar iyon değiştirici özelliği olan reçineler üzerinden geçerek katyonik ve anyonik boyaları ortamdan uzaklaştırabilme özelliğine sahiptir. Yöntemin en büyük avantajı çözücünün tekrar iyileştirip kullanılması , rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması ve atıksu üzerinden boyaları yüksek verimle giderebilmektedir. Dezeavantajı ise yöntemin yüksek maliyetli olmasıdır.

1.1.6.c. Kimyasal yöntemler

Tekstil atıksularının arıtma yöntemlerden kimyasal arıtma yöntemi uzun yıllardan beri en çok kullanılan yöntem olmuştur. Çok kullanılmasının sebebi atık su kalitesinde oluşan olumsuzlukları kullanılan kimyasal maddelerle ve uygulanan dozda yapılan işlemlerde tolere edilmesidir. Tekstil sanayide atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler kimyasal çöktürme ,cucubituril , elektrokimyasal , oksidasyon ve flokülasyon yöntemleri ile arıtmıdır.

1.1.6.d. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel süreçlerden alıcı özelliği olan sistemlere aktarım olan organik için giderim yöntemidir. Günümüzde tekstil endüstrisi atıksuları için yapılan ve önerilen fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemlerin her boyaya uygulanmıyor,

uygulanmalarının sınırlı olmasına sebep olmuştur. Tekstil endüstride teorik olarak kimyasal ve fiziksel yöntemlerine göre daha az miktarda çamur üretmesi, zararlı yan ürünlerin oluşmaması ve maliyetinin düşük olması biyolijik arıtım yöntemi ideal çözüm olarak araştırılarak kabul edilmiştir.

1.2. Adsorbentler

Adsorbentler atık su üzerinde reaktif boyaların arıtımında ve kirletici maddelerin bir katı yüzeyine tutulması işleminde kullanılan alıcı madde olarak tanımlanmaktadır.

İyi bir adsorbent;

- Suda çözünmeyen,
- Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip,
- Çevre için zararsız,
- Ucuz ve kolay elde edilebilen,
- Adsorplanacak maddelere etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar içeren,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip,
- Zehirsiz,
- Geri kazanılabilir olmalıdır.

Adsorbent seçiminde en çok önemli parametrelerin biri yüksek adsorpsiyon kapasitesi olmasıdır. Adsorbentlerin bu özellikleri reaktör tasarımları ve tesis maliyetlerinin belirlenmesinde göz önüne alınmaktadır.

Adsorbsiyon için, adsorbentin por yapısı da önemli bir parametredir. Porlar, ortalama yarıçaplarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir: Makroporlar, $r=1000$ nm; mezoporlar, $r = 100$ nm; mikroporlar, $r = 1$ nm yarıçapa sahip porlardır. Mezoporlar ve mikroporlar iç yüzeyin en önemli kısmını teşkil etmektedirler (%95). Makro ve mezoporlar adsorpsiyon için çok önemli değildirler, ancak mikroporlara doğru hızlı difüzyon için iletici olarak gerekmektedir. Adsorbent kapasitesi yüksek malzemeler

elde etmek için mikrogözenek boyutunda yapılardan yararlanılmaktadır. Mikropor sayısındaki artış, adsorbentin yüzey alanını dolayısıyla adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini artırır. Adsorpsiyon işleminde aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyon masrafları nedeniyle; linyit, uçucu kül bentonit, biyogaz proses atığı, zirai a(r)tıklar gibi daha ucuz adsorbentler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Kullanılan adsorbentler, yenilenebilir olması, kolay bulunabilir olması, bölgesel olarak uygulanabilir olması ve düşük maliyetli olması gibi parametreler avantajlarıdır.

1.2.1. Tarımsal atık adsorbentler

Tarımsal atıklar bitkisel ve hayvansal ürün elde edilmesi ve işlenmesi sonucunda ortaya çıkan atık ve artıklardır. Son yıllarda fiziksel ve kimyasal özelliklerinin avantajları, ucuz ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle tarımsal kökenli atıkların adsorbent olarak kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Ayrıca, işlemde geçirilmemiş tarımsal atıklar çevre kirliliğine yol açabildiği için yapılan bu çalışmalar önem taşımaktadır.

Tarımsal atıklar yenilenebilir, ucuz ve büyük miktarlarda bulunabilir olmaları nedeniyle, diğer materyallerinkine göre adsorbent olarak kullanımları daha avantajlıdır. Aynı zamanda tarımsal atıklar minimum ön işlem gerektirirler ve böylece üretim maliyetini düşürürler.

Tarımsal atıklar, bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklar olmak üzere üç ana gruba ayrılır ve adsorpsiyon dahil olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar.

1.2.2. Bitkisel üretim sonucu oluşan atıklar

Ekili alan, orman, nadas alanı, meyve ve sebze ekili alanlarda yapılan bitkisel üretimler sonucunda oluşan artıklar bitkisel kütle atık olarak adlandırılır. Bu atıklar saman, sap, kabuk, çekirdek, budama atığı olarak gruplandırılabilir. Bitkisel kökenli tarımsal atıklar

yapısında yüksek oranda lignin, selüloz ve hemiselüloz bulunduran lignoselülozik materyallerdir.

1.2.3. Hayvansal üretim sonucu oluşan atıklar

Hayvansal olarak oluşan atıklar hayvan dışkıları ve kesimhanelerde kalan iç organlardır. Hayvan dışkıları ısınma olarak ve gübre olarak kullanılmaktadır.

1.2.4. Tarım ürünlerinin işlenmesi sonucu oluşan atıklar

Tarım ürünlerinin doğrudan kullanıma geçmeden önceki süreçler (öğütme, ayıklama, kurutma...) sonucu ortaya çıkan atıklardır. Bunlar sap, saman, kabuk, çekirdek gibi kullanımı olmayan atıklardır. Bu atıklar günümüzde sıklıkla hayvan yemi ve yakacak olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda tarımsal atıklar düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimlilikleri ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları nedeniyle adsorbent olarak tercih edilmeleri ve kullanımları dikkat çekmektedir. Pirinç kabuğu, çay yaprağı, narenciye kabuğu, buğday kabuğu, ağaç kabuğu, ceviz, fındık, fıstık kabukları ve daha birçok tarımsal atıktan adsorbent olarak yararlanılmaktadır. Bu adsorbentler; ağır metaller, fenol, gazlar ve çeşitli boyarmaddeler gibi birçok kirleticinin gideriminde geniş ölçüde kullanılmaktadır.

1.2.5. Şeker pancarı küspesi

Botanikte “*beta vulgaris saccharifera*” adıyla bilinen şeker pancarı iki yıllık bir bitkidir: Birinci yıl, tohumdan kök ve yapraklar oluşur ve kökte besin olarak sakkaroz toplanır. İkinci yıl bitki tohum verir.

Şeker pancarının bileşimi kullanılan tohum cinsi, toprak, gübreleme, iklim koşulları, hastalıklar, olgunluk derecesi, hasat edilmesi ve işlenmesi arasındaki süre ve koşullar ile

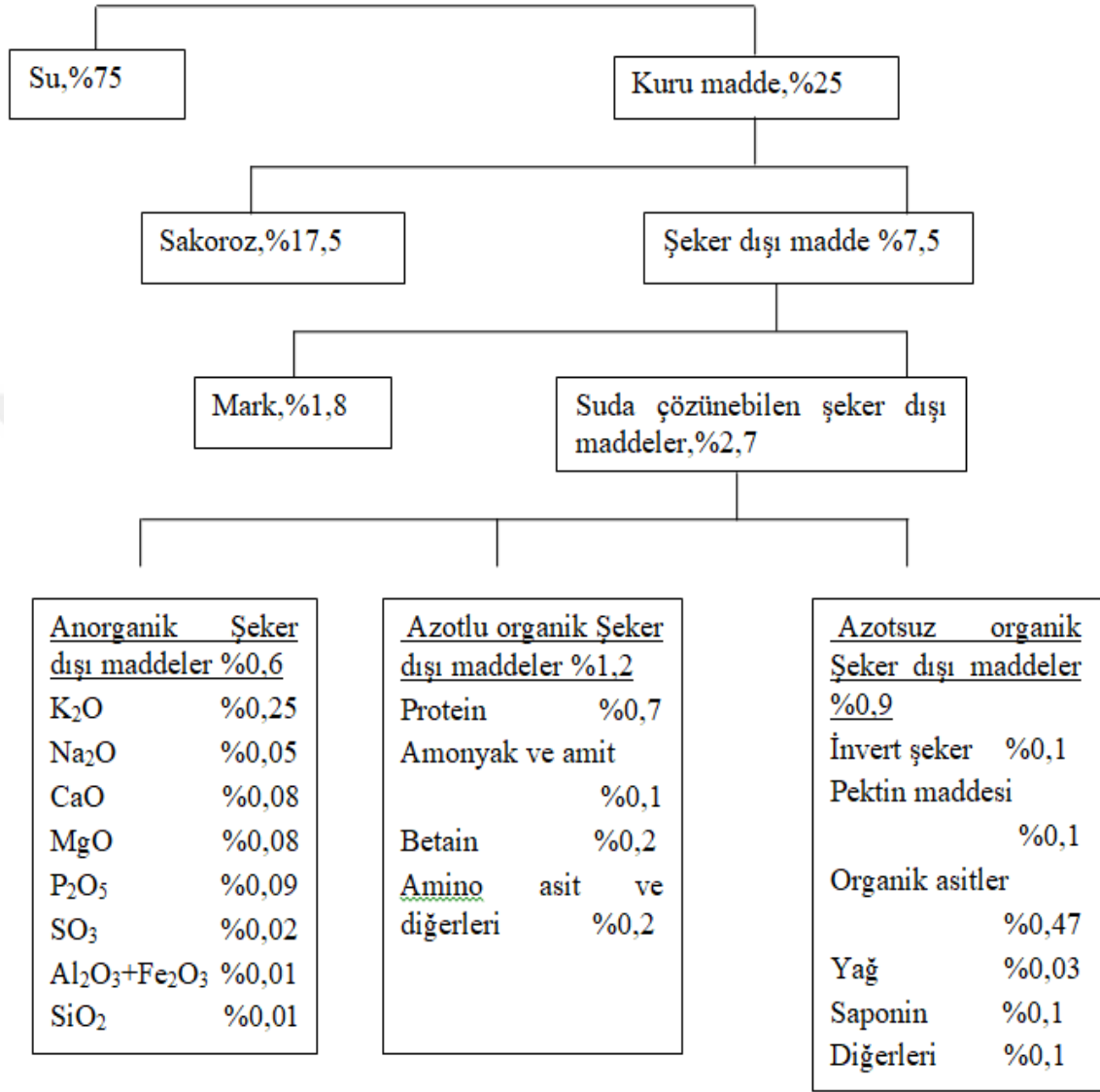
benzeri faktörlere bağlı olarak farklılıklar gösterir.

Şeker pancarının yaklaşık %75'i su, %25'i kuru maddeden oluşmaktadır. Kuru maddenin en önemli bileşeni, pancarın yaklaşık %17,5'ini oluşturan sakkarozdur. Pancarın kapsadığı maddelerin cins ve miktarları Şekil 1.1'de verildiği şekilde genel olarak özetlenebilir. Sakaroz dışındaki kuru madde, suda çözünen ve çözünmeyen olarak ikiye ayrılabilir. Suda çözünen şeker dışı maddeler pancarın ortalama olarak %2,7'sini oluştururken suda çözünmeyen şeker dışı maddeler %4,8'ini oluşturmaktadır. Suda çözünmeyen maddelere mark adı verilir. Mark, şerbet üretimi sırasında küspe adı verilen, şeker ve suda çözünen bileşenleri ekstrakte edilerek alınmış pancar atığında toplanır (Arslanoglu ve Tümen 2015). Çizelge 1.6'da Kuru şeker pancarı küspesinin bileşimi verilmiştir.

Çizelge 1.6. Kuru şeker pancarı küspesinin bileşimi

Bileşim maddeleri	%
Su	10.5- 13.4
Ham protein	8.0-8.6
Ham yağ	0.3-0.6
Ham selüloz	13.6-16.2
Azotsuz maddeler	56.4-59.4
Kül	3.4-4.0
Nişasta değeri	52.1-55.2

Şeker fabrikalarında şeker pancarı fabrikasyona basınçlı su ile sevk edilir. Su ile yüzdürme esnasında pancardan kopan parçalar, pancarın fabrikaya sevki sırasında kopan parçalar ve pancarla fabrika sahasına gelen ot vb. maddeler yüzdürme suyundakalır. Pancar yüzdürme suyu; küspe tutan adı verilen üzerinde suyun geçişini ve bu pancar artıklarının tutulmasını sağlayan süzgeçler bulunan cihazdan geçirilir. Bu cihazın ön kısmında kalan pancar kırıntıları ot v.b ‘‘küspe’’ olarak adlandırılır. Küspe genellikle hayvan yemi olarak çiftçiye verilir. Küspe pancarın işlem görmemiş artığı olduğu için şeker pancarında bulunan bütün bileşenler aynı zamanda pülpün yapısında da bulunmaktadır. Çizelge 1.7’de Şeker Pancarının Bileşimi verilmiştir.

Çizelge 1.7. Şeker pancarının bileşimi**1.2.5.a. Adsorbent hazırlamada uygulanan ön işlemler**

Kirleticilerin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunda, adsorbente çeşitli ön işlemler uygulanarak, adsorbent yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısı çoğaltılabilir, farklı kirleticili bağlama merkezleri açığa çıkarılabilir veya adsorpsiyonu engelleyen yüzey karakteristiklerinin/gruplarının uzaklaştırılması sağlanabilir. Böylece, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir. Ön muamele işlemleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır (Arslan 2013).

Fiziksel ön işlemler;

- Otoklavlama,
- Kurutma,
- Mekanik parçalama
- Vakum ve dondurarak kurutma,
- Kaynatma veya ısıtma sayılabilir.

Kimyasal ön işlemlere ise;

- Yüzey aktif maddeler,
- Organik maddeler (formaldehit, etanol, aseton),
- İnorganik maddeler (NaOH, H₂SO₄, HNO₃, CaCl₂) ile muamele sayılabilir.
- Kimyasal ön işlemler sonucu adsorbent yüzeyindeki yük değiştirilerek adsorpsiyonun pH'a bağıllığı ortadan kaldırılabilir.

1.3. Adsorpsiyon

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir (Gregg and Sing 1982).

Adsorpsiyon; çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. (Çiçek 2005; Alacabey 2014).

Adsorpsiyon, sulu atıkların arıtılmasında maliyeti oranı düşük olduğundan en çok tercih edilen bir arıtım yöntemidir. Fakat adsorpsiyonun, yeni bulgular doğrultusunda kullanım alanı ve şekli atıklar üzerinde farklılık gösterebilir. Adsorbsiyon metotlarından olan konvansiyonel ;cok kararlı olan kirleticilerin gideriminden etkin ve cok verimlidir.düşük maliyetli ve yüksek veriml boya giderimini sağlar. Bu yöntem atıklar

içinde kimyasal özelliği taşıyan küçük partikülleri bölmeden parçalmadan uzaklaştırabilir ve sağlık yönünden kanserojen madde oluşumunu önler (Kayacan 2007).

1.3.1. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler

Adsorpsiyon üzerine etkileyen önemli parametreler alt başlıklar halinde sıralanmıştır.

1.3.1.a. Adsorpsiyon sıcaklığı

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon reaksiyonları normal koşullarda ekzotermiktir. Böylece sıcaklık azalmasıyla adsorpsiyon miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla madde miktarının artması ayrıca, adsorplanan türün çözünürlüğüne, adsorbentin gözenek yapısındaki değişimlere, adsorplanan iyon ya da moleküllerin difüzyon hızlarının artmasına da bağlıdır (Bütün 2006).

1.3.1.b. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleştiği için spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Bu nedenle yüzey alanı ne kadar büyük olursa adsorpsiyon daha iyi gerçekleşmektedir (Saiful Azhar *et al.* 2005). Adsorban parçacık boyutunun küçük olması, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olmasını sağlamaktadır (Tasmakıran 2010).

1.3.1.c. Adsorpsiyon pH değeri

Ortam pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, çözeltinin pH'sı diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilemektedir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkilemektedir. Genellikle pH

azaldıkça sulu çözeltilerden organik ve inorganiklerde nasıl elektrolitlerin adsorpsiyonunun arttığı bilinmektedir (Treybal 1980).

1.3.1.d. Adsorban özellikleri

Hidrofobik (suda az çözünen) yapıdaki adsorbanlarda genellikle çözünen maddenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon işlemi arasında ters orantı vardır. Adsorpsiyon derecesi düşerken, çözünürlük artar ve çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilen) yapılara sahip olduğu için az adsorplanmaktadır.

1.3.1.e. Polarite

Adsorpsiyon işleminde polaritenin etkisi genel olarak daha polar bir çözünenin iyi seçilmesine bağlıdır (Tasmakıran 2010).

1.3.1.f. Adsorpsiyon karıştırma hızı

Tanecik çevresinde oluşan film difüzyonu veya por difüzyonu, adsorpsiyon karıştırma hızı ile kontrol edilmektedir. Tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığından dolayı, düşük karıştırma hızlarında adsorpsiyon hızını düşürmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon işlemi optimum hızla yapılarak gerçekleşmektedir (Berkan 2010).

1.3.1.g. Adsorbanın gözenek boyutu

Adsorbanlar, mikro, makro veya mezo gözeneklere sahip olabilmektedir. Adsorbanlarda gözenekler ne kadar büyük olursa (makro por), yüzey alanı fazla yer tutmasından dolayı kolay adsorbe sağlanmaktadır. Çizelge 1.8’de por büyüklükleri aralıkları verilmektedir.

Çizelge 1.8. Por büyüklüğü

Mikro por	0.8- 2 nm
Mezo por	2-50 nm
Makro por	50 nm'nin üzerinde

1.3.1.h. Adsorbanın yüzey alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

1.3.2. Adsorpsiyon çeşitleri**1.3.2.a. Fiziksel adsorpsiyon**

Adsorplanan madde molekülleri ile adsorbent molekülleri arasındaki elektrostatik ve Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelen, tek veya çok tabakalı, tamamen tersinir bir prosestir. Fiziksel adsorpsiyon aşağıdaki özelliklere sahiptir:

Düşük sıcaklık, her zaman adsorbanın kritik sıcaklığının altındadır.

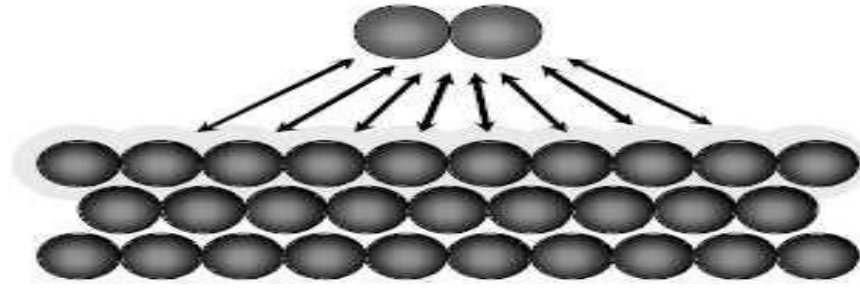
Etkileşim tipi: Moleküller arası kuvvetler (Van der Waals kuvvetleri).

Düşük entalpi: $\Delta H < 20 \text{ KJ / mol}$.

Adsorpsiyon, çok tabakalı olarak gerçekleşir.

Aktivasyon enerjisi düşüktür.

Şekil 1.7'de moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.7. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van der Waals etkileşimleri)

1.3.2.b. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon ise adsorplanan madde molekülleri ile adsorbent molekülleri arasındaki kimyasal bağ kuvvetleri sebebiyle gerçekleşmekte olduğundan tersinmez olup, tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon aşağıdaki özelliklere sahiptir:

Yüksek sıcaklık.

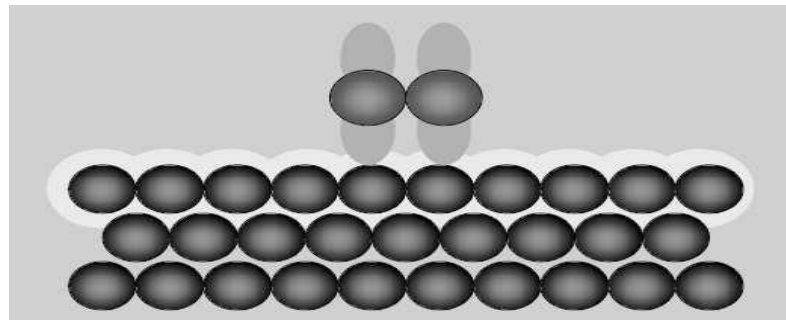
Etkileşim türü: Güçlü; adsorbat ile yüzey arasındaki kovalent bağ.

Yüksek entalpi: $\Delta H \sim 400$ KJ/mol.

Adsorpsiyon sadece tek tabaka halinde gerçekleşir.

Aktivasyon enerjisi yüksektir.

Şekil 1.8’de moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi verilmiştir



Şekil 1.8. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma – Kimyasal bağlar)

Çizelge 1.9’da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılma parametreleri verilmiştir.

Çizelge 1.9. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Hill 1997; Yıldız 2004).

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Tüm Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar	Kimyasal olarak reaktif bazı gazlar
Yüzey örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Hız	Hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Desorpsiyon	Yüksek dönüşüm	Dönüşümsüz
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Non-aktif (Düşük) Aktifleşmiş (Yüksek)
Bağ kuvvetleri	Van der Waals	Kimyasal bağlar
Entalpi	Her zaman ekzotermik	Çoğunlukla ekzotermik
Önem	Gözenek boyutları ve yüzey alanı tayini	Aktif merkez Alan tayini ve yüzey reaksiyon kinetik derecesi

1.3.3. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbanın kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi birtakım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen 2006).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{M} \quad (1.1)$$

C_o = Adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonu(mg/L)

C_e = Çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

V = Çalışmada kullanılan hacim (mL)

M = Adsorban madde miktarı (g)

1.3.3.a. Freundlich izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, heterojen bir şekilde yüzeyde meydana gelerek fiziksel ve tersinir olabilmektedir. Bu izotermde heterojen olarak yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısı ve ilgisinin eşit dağılmadığında, çok tabakalı adsorpsiyonlarda uygulanmaktadır.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e = X/M = K_F \cdot C^{1/n} \quad (1.2)$$

Burada;

$q_e = X/M$ = Birim adsorblanan madde ağırlığı başına adsorblanan madde miktarı (g/g)

M = Adsorblanan maddenin ağırlığı (g)

X = Adsorblanan madde miktarı (g)

K_F = Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit

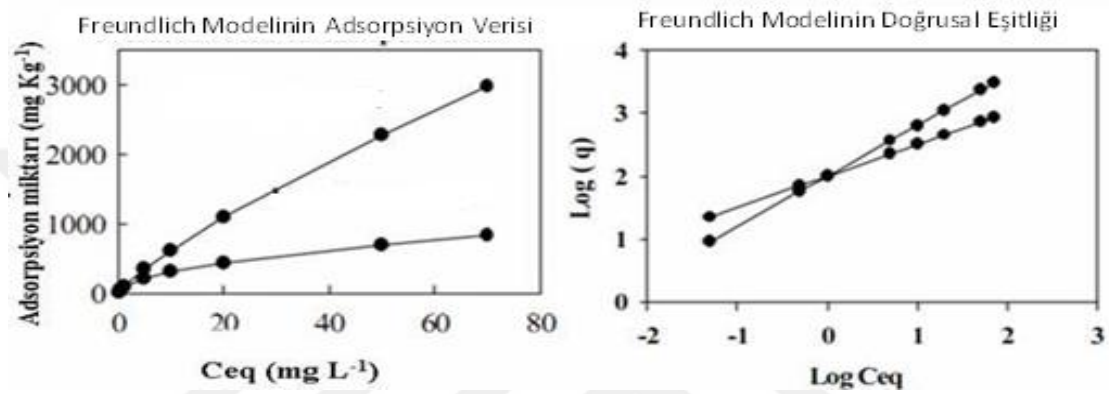
n = Enerji ile ilgili sabit ($n > 1$)

C = Adsorblanan maddenin çözeltideki kalıntı derişimi (mg/L)

$$\log (X / M) = \log K_F + 1 / n \log C \quad (1.3)$$

Atık su arıtılmasında aktif karbon dozlaması için Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır.

Şekil 1.9'da Freundlich izotermin normal ve doğrusal modeli grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 1.9. Freundlich izotermin normal ve doğrusal modeli

Log C ye karşı log (X/M) grafik edilerek (K_F) ve n değerleri hesaplanmaktadır.

1.3.3.b. Langmuir izotermi

Adsorplanan yüzeyin enerji yönünden benzer olduğu kabul edilerek, adsorpsiyonu tek tabakalı homojen olarak açıklamaktadır. Detaylı olarak bu kabuller aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

1. Adsorban yüzeyi homojen ve tek tabaka olarak kabul edilmiştir.
2. Adsorpsiyon lokalizedir (adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket edememektedirler).
3. Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanma esnasında bağımsız olmaktadır.

Bu izoterm adsorpsiyon, adsorban başlangıç konsantrasyonuyla lineer olarak artmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon hızı, adsorban konsantrasyonu ve

yüzeydeki boş adsorpsiyon alanlarıyla doğru orantılı olmaktadır. Langmuir izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e = X/M = a \cdot b \cdot C / (1 + bC) \quad (1.4)$$

Burada;

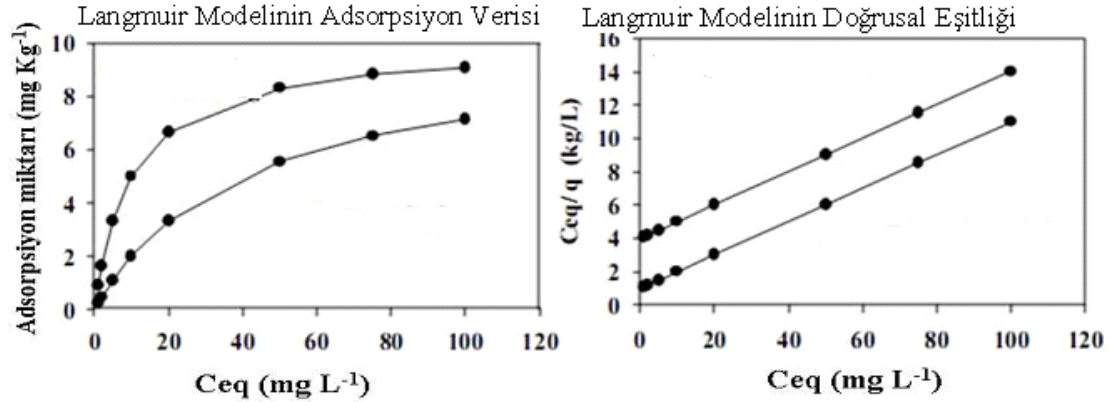
$q_e = X/M$ = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (g/g)

a = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit

b = Enerji ile ilgili sabit

C = Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

Şekil 1.10'da Langmuir'in normal ve doğrusal modeli için grafiksel çizimi verilmiştir.



Şekil 1.10. Langmuir'in normal ve doğrusal modeli

Langmuir adsorpsiyon izotermi lineerize ifadesi ile:

$$C/q_e = C/(X/M) = 1/a \cdot b + C/a \quad (1.5)$$

veya

$$1/q_e = 1/(X/M) = 1/a + (1/a \cdot b) (1/C) \quad (1.6)$$

Şeklindedir.

1.3.3.c. Temkin izotermi

Temkin izoterminde, adsorbe olan maddelerin arasındaki etkileşimler incelenmektedir. Tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi çözelti içinde göz önüne alınmaktadır.

Temkin izotermi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (1.7)$$

Burada;

1. b değeri adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir ($J \cdot mol^{-1}$) ve $B=RT/bT$ olarak tanımlanır.
2. bT Temkin izoterm sabitidir.
3. K_T denge bağlanma sabitidir (L /g).
4. T mutlak sıcaklıktır (K).
5. R ideal gaz sabitidir (J /mol K).
6. B ve K_T değerleri sırasıyla q_e ye karşı $\ln(C_e)$ nin çizilen lineer grafiğin eğim ve kesim noktasından hesaplanmaktadır.

1.3.3.d. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi heterojen bir yüzeyde Gauss enerji dağılımını kullanarak adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmektedir (Dada *et al.* 2012).

Dubinin-Radushkevich izotermi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = q_s e^{B\varepsilon^2} \quad (1.8)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - B\varepsilon^2 \quad (1.9)$$

Burada;

1. q_s teorik izoterm doyum kapasitesi (mg/g)
2. B izoterm sabiti (mol^2/kJ^2)
3. ε Polonyi izoterm sabiti

Adsorban molekül başına E eşitliği:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (1.10)$$

Burada;

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.11)$$

$\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiğini çizildiğinde elde edilen bu dorudan kayması ve eğimi q_s ve B sabitlerini vermektedir.

1.3.3.e. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

BET adsorbsiyon izotermi 1938 yılında geliştirilen bir izotermi modelidir. Yaygın olarak kullanılır bu izoterme göre moleküller adsorbent yüzeyine çok tabakalı olarak adsorbe olmasıdır. BET denklemi adsorbent yüzeyini uniform olarak kabul edilir. Bu yüzden başka bir adsorsiyona etki etmez, böylece yeni tabakalar oluşumun sağlar, Şekil 2.9'da şekil üzerinde gösterimi görülmektedir.

BET adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = X / M = B C Q_0 / (C_S - C)[1 + (B - 1) (C/C_S)] \quad (1.12)$$

Burada;

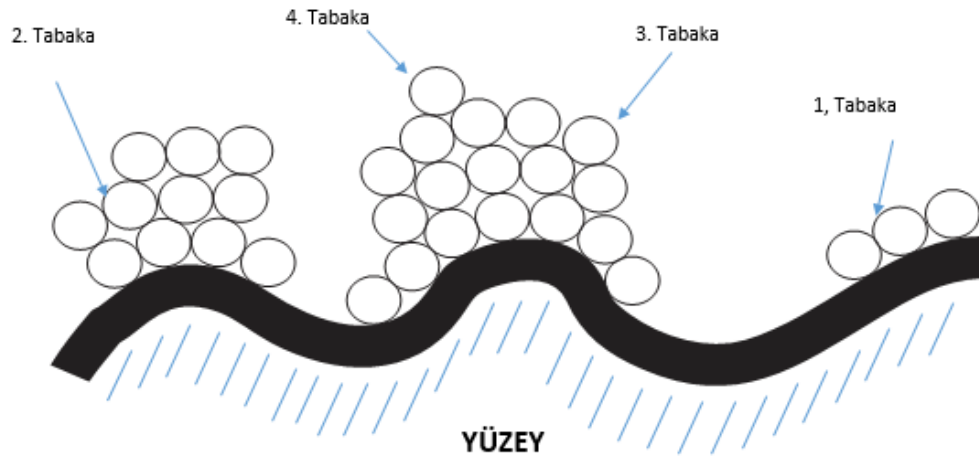
B, Q_0 = Sabitler

B = Yüzey ile enerji alış verışı ile ilgili bir sabit

Yukarıdaki bağıntı lineerize edilirse

$$C / (C_S - C) q_e = 1 / B Q_0 + [(B - 1) / B Q_0] (C/C_S) \quad (1.13)$$

elde edilir. C/C_S ye karşı $1 / (C_S - C) q_e$ grafik edilirse, B ve Q_0 sabitleri hesaplanmaktadır. Şekil 1.11’de BET adsorpsiyon izotermi temsili şekli gösterilmiştir.



Şekil 1.11. BET adsorpsiyon izotermi

1.3.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorbsiyon kinetiğın, adsorbsiyon süreçlerini ele alan yani, boyarmaddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyon işlemi sırasında hangi tür mekanizmanın sebep olduğunu belirlemek için araştırmalar sonucunda belirtilen modeller mevcuttur. Bu kinetik modeller;

1. Yalancı birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)
2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model (pseudo-second order kinetik model)
3. Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)

1.3.4.a. Yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)

Sıvı-katı fazla adsorpsiyon işleminde Lagergren 1898 yılında kinetiğini tanımlamak için yalancı birinci merteye hızlı denklemini ortaya koymuş ve model en eski modellerden olduğu bilinmektedir (Qui *et al.* 2009). Adsorbsiyon kapasitesine ve adsorbsiyon hızına dayalı bir modeldir. (Bhattacharyya and Sharma 2005; Mohan *et al.* 2006)

Yalancı birinci derece denklemi;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1.14)$$

Burada;

1. q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
2. q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
3. k_1 hız sabiti (dk^{-1})
4. t ise temas süresidir

Hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafik edilerek, eğiminden teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanmaktadır.

1.3.4.b. Yalancı ikinci derece kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)

İkinci derece pseudo kinetik model de adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi prensibine dayanır. Yalancı birinci mertebe aksine bu model, bütün olarak adsorbsiyon sürecini tahmin eder İkinci derece model Eşitlik 1.15. ile gösterilir;

Yalancı ikinci derece denklemi;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.15)$$

Burada;

1. q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
2. q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
3. k_2 hız sabiti (g/mg. dk)

Başlangıçtaki adsorpsiyonun hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı grafik edilerek, kesim noktasından ve eğiminden hesaplanmaktadır.

1.3.4.c. Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir (Weber *et al.* 1963).

Partikül içi difüzyon denklemi;

$$q_t = K_i \sqrt{t} + C \quad (1.16)$$

Burada;

1. k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak²)
2. C adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir

Hız sabiti K_i , q_t 'nin $\sqrt{t}$ karşı grafiğinin kesim noktasından C değeri hesaplanmaktadır.

1.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) ve entropisindeki (ΔS°) değişimin belirlenmesi için aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır (Sarıkaya 2007; Şener 2008):

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

Burada;

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = q_e / C_e \quad (1.18)$$

K_C : Görünür denge sabiti

q_e : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Dengedeki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

(1.17) ve (1.18) denkliklerini kullanarak Gibbs serbest enerjisi hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (1.19)$$

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

K_c : Denge sabiti

ΔH^0 değeri adsorpsiyon porosesinde pozitif bulunursa endotermik, negatif değeri bulunursa ekzotermik olduğunu göstermektedir (Aksu 2002; Dakiky *et al.* 2002; Nollet *et al.* 2003).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çeşitli anyonik ve katyonik boyarmaddelerin doğal veya çeşitli ön işlemlere tabi tutularak hazırlanmış biyosorbentlere adsorpsiyonuyla ilgili son 10 yılda yapılmış çok fazla sayıdaki çalışmadan birkaç tanesi aşağıda özetlenmiştir ve bazıları ise kullandıkları boyarmadde-katı atık çeşitleri verilmektedir.

O'Mahony *et al.* (2002) yaptıkları bir çalışmada, yaygın olarak kullanılan üç reaktif boyarmaddenin sulu çözeltilerden biyosorpsiyonunda, kurutulmuş *R. arrhizus*'u kullanmışlardır. Biyokütlenin pH 2.0'de en yüksek 200.0 mg/g'lık Reactive Orange 16 boyarmaddesinin giderimini sağladığını gözlemişlerdir.

Low *et al.* (2008) yaptıkları bir çalışmada, Acid Orange 8 (AO8), Acid Blue 45 (AB45) ve Reactive Orange 16 (RO16) anyonik boyarmaddelerinin uzaklaştırılmasında *Penicillium chrysogenum* miselyumunu kullanmışlardır. Biyokütle yüzeyi polyethylenimine ile modifiye edilmiş, anyonik boyarmadde adsorpsiyonunun arttırılması için ise glutaraldehit ile çapraz bağlanmıştır. AO8, AB45 ve RO16 boyarmaddelerinin en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri modifiyesiz biyokütleler için sırasıyla 33.0; 18.0 ve 25.0 mg/g, yüzey modifiyeli biyokütleler için ise sırasıyla 352.0; 196.0 ve 338.0 mg/g olarak ölçülmüştür.

Güngörmedi vd (2009) yaptıkları bir çalışmada, Reaktif Red 198 boyarmaddesinin *Trametes versicolor* kuru biyokütlesine biyosorpsiyonunu incelemişler ve 35°C sıcaklıkta, pH 2.0'de, 75 mg/l başlangıç boyarmadde derişiminde en yüksek %92.6'lık verim elde etmişlerdir.

Tunç vd (2009) yaptıkları bir çalışmada, Remazol Black B (RB5) boyarmaddesinin gideriminde pamuk fabrikası atıklarından pamuk sapı ve pamuk gövdesinin kullanımını araştırmışlardır. Langmuir denge modeline göre pH 1.0'de pamuk sapı ve pamuk

gövdesine en yüksek RB5 biyosorpsiyonunu sırasıyla 35.7 mg/g ve 50.9 mg/g olarak bulmuşlardır.

Mao *et al.* (2009) yaptıkları bir çalışmada, *Corynebacterium glutamicum* biyokütlesi üzerine polyethylenimin (PEI)'nin çapraz bağlanmasının biyosorpsiyon kapasitesine etkisini araştırmışlardır. PEI modifiyeli *C. Glutamicum*'a en yüksek RR4 adsorpsiyon kapasitesi 485.1 mg/g, modifiyesiz biyoküttele ise 171.9 mg/g olarak ölçülmüştür.

Akar vd (2010a) yaptıkları bir çalışmada, *Pyracantha coccinea* biyokütlesinin yüzey modifikasyonunda hegzadecylethyldimethyl ammonium bromide (HDEDMABr) katyonik yüzey aktif maddesini kullanmışlardır. Kurutulmuş doğal biyokütle ile modifiyeli biyokütle karşılaştırıldığında, Acid Red 44 (AR44) boyarmaddesinin modifiyeli biyosorbentle 105.0 mg/g'lık en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır.

Aksu vd (2010b) yaptıkları bir diğer çalışmada, katyonik boyarmadde Methylene Blue'nun *R. arrhizus*'a biyosorpsiyonuna, çözelti ortamına değişen derişimlerde anyonik yüzey aktif madde sodium dodecylsulfate (SDS)'nin eklenmesinin etkisini incelemişlerdir. Fungus, SDS'li ve SDS'siz ortamda en yüksek MB giderimini pH 10.0'da sağlamıştır. Yüzey aktif madde içermeyen biyosorpsiyon ortamında en yüksek boyarmadde giderimi 370.3 mg/g olarak ölçülmüşken, ortama 1mM SDS eklenmesiyle bu değer 1666.6 mg/g'a yükselmiştir.

Akar ve Divriklioğlu (2010b) yaptıkları diğer bir çalışmada, kirlenmiş çözeltilerdeki Reactive Red 2 boyarmaddesinin yüzey modifikasyonlu makro funguslarla (*A. Bisporus*) giderimini araştırmışlardır. Kesikli sistemde çözeltiden 141.5 mg/g boyarmadde nispeten kısa sürede uzaklaştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda biyokütlenin CTAB ile modifiye edilmesinin biyosorpsiyon için gerekli olan biyosorbent miktarını azalttığı görülmüştür.

Aksu ve Akın'ın (2010a) yaptıkları başka bir çalışmada ise, canlı ve ön işleme tabi

tutulmuş (kurutulmuş, otoklavlanmış, asit (H_2SO_4) ile muamele edilmiş, baz ($NaOH$) ile muamele edilmiş) aktif çamura sulu çözeltilerdeki Remazol Black B'nin biyosorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Deneysel sonuçlara göre tüm iyileştirme yöntemlerinin aktif çamurun boyarmadde biyosorpsiyon kapasitesini düşürdüğünü gözlemişler, pH 2.0'de canlı aktif çamur biyosorbentiyle 134.8 mg/g'lık RBB adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir.

Alvarez *et al.* (2006), Cr(VI) iyonlarının endüstriyel atık sulardan ve sentetik çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalarında, lignoselülozik materyallerin 450-650°C'de asit ($AlCl_3$, HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4) ve bazla ($NaOH$) aktive edilmesiyle elde edilen adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon deneylerinde pH, adsorban dozu ve temas sürelerinin adsorpsiyona etkilerini araştırmışlardır. Cr(VI) için en iyi adsorbanın H_3PO_4 ile aktive edilen materyal olduğunu ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir eşitliğine uygunluğunu tespit etmişlerdir (Dinçtürk, 2007).

Li *et al.* (2016) bu çalışmada, şeker pancarı posa bazlı aktif karbon, metilen mavisi adsorpsiyonu için aktifleştirici madde olarak fosforik asit kullanılarak hazırlamışlardır. Hazırlama işleminin koşulları, metilen-blumun adsorpsiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahipti ve artmış ön-ayırma koşulları aşağıdaki gibiydi: 5'den 5'e kadar sıvı-tortu katı, 450°C'lik ve 3 mol / L'lik fosforik asit konsantrasyonu. Şeker pancarı posa bazlı aktif karbonun özellikleri nitrojen adsorpsiyon izotermiyle karakterize edildi. Adsorpsiyon, temas süresinin, adsorpsiyon sıcaklığının ve pH'ın ve başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun artmasıyla artar. Parti kinetik çalışmaları, adsorpsiyon için 100 dakikalık bir denge süresinin gerekli olduğunu ve metilen mavisinin adsorbansının dengede 244,76 mg / g olduğunu göstermiştir. Kinetik modeller, Weber'in gözenek difüzyon modeli ve Boyd denklemi, mekanik dezmoz emilim ve kontrolden geçenleri incelemek üzere deneysel verilere uygulanmıştır. Her ne kadar, adsorpsiyon kinetiğinin psödozozel-mertebeli tip kinetik modeli izlediği, intra partikül difüzyonunun hız sınırlayıcı mekanizma olmadığı ve adsorpsiyon sürecinin kontrol edildiği gösterilmiştir

Demiralı ve Öztürk (2014) bu çalışmada, şeker pancarı posası ile şeker fabrikası Cr

(VI) giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Şeker pancarı posası Eskişehir Şeker Fabrikasından temin edildi. Klasik seri adsorpsiyon deneyleri ile araştırılan şeker pancarı posalarına adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının uzaklaştırılması. Cr (VI), UV spektrofotometre ile belirlendi. Zaman, sıcaklık, adsorban dozu, ilk konsantrasyonun Cr (VI) çıkarılması gibi parametrelerin etkisi gözlenmiştir. Kinetik verilere uyması için sözde birinci derece ve sözde ikinci dereceden kinetik modeller uygulandı. Adsorpsiyon, sahte ikinci mertebe kinetiğini takip etti. Termodinamik parametreler de belirlendi. ΔH^0 değerinin pozitif değerleri, adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔG^0 değerleri, adsorpsiyonun termodinamik olarak nonspontaneous olduğunu gösterdi. Pozitif ΔS^0 değerleri rastgeleliğin arttığını gösterdi. Daha sonra şeker atımlı hamur hidroklorik asit (AMP) ile modifiye edildi ve modifikasyonun Cr (VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırıldı. Daha sonra AMP için adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapıldı. Pulpa ve AMP'nin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.837 ve 3.01 mg / g olarak belirlenmiştir.

Özer vd (1998) Kadmiyumun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için aktifleştirilmiş karbonların şeker pancarı posasından adsorpsiyon kabiliyeti araştırılmıştır. Şeker pancarı posalarının karbonizasyonu için optimum sıcaklık ve süre 700°C ve 120 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin sonuçları, kadmiyumun effiveremovalı pH'sinin 6,3 veya daha yüksek olduğunu göstermektedir. Kadmiyumun maksimum uzaklaştırma yüzdesi 99.0, 78.2 ve 57.0 olarak bulunmuştur. İzoterm verisine, sırasıyla 100, 250 ve 500 mg 1.1'lik başlangıç kadmiyum konsantrasyonu için 2.5 g "1adsorbent dozajı", optimum pH ve 20°C'de 120 dakikalık bir temas süresi için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri uygulanmıştır. işlemin enerji değişimi -18.03 Kj moJ⁻¹.

Mohamad Rasool Malekbala ve arkadaşları(2011) şeker pancarı küspesi ile atık sudaki metilen mavisi ve safrasında şeker pancarı küspesinin adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. pH: 10'da adsorpsiyon kapasitesi 211mg/g, 147mg/g ve adsorpsiyon yüzdesi %93 seviyesinde olduğu bulunmuştur.

Arslan (2013) Bu tez çalışmasında reaktif boyarmaddelerden anyonik yapıdaki Remazol Black B (RBB) ve katyonik yapıdaki Methylene Blue (MB) boyarmaddelerinin sadece kurutulmuş ve farklı derişimlerdeki katyonik yapıdaki cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) yüzey aktif maddesi ile muamele edilmiş *Rhizopus arrhizus* ve kurutulmuş şeker pancarı küspesi biyosorbentlerine adsorpsiyonu 25°C sıcaklıkta kesikli karıştırmalı sistemde incelenmiştir ve böylece pH 2.0'de kurutulmuş şeker pancarı küspesi için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 45.5 mg/g iken, pH 8.0'de 20 g/l CTAB ile muamele edilmiş şeker pancarı küspesiyle bu değer 333.3 mg/g olarak tespit edilmiştir. Muamelesiz *R. arrhizus* ve şeker pancarı küspesi biyosorbentleri için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla 224.1 mg/g ve 242.1 mg/g olarak gözlenmişken, 20 g/l CTAB ile muamele edilmiş *R. arrhizus* ve şeker pancarı küspesi biyosorbentler için bu değerlerin sırasıyla 58.1 mg/g ve 19.0 mg/g'ye düştüğü gözlenmiştir. Buna göre, her iki biyosorbent için yüzeyinin katyonik kaplanması katyonik yapıdaki MB'nun adsorplama hız ve kapasitesini büyük ölçüde düşürmüştür.

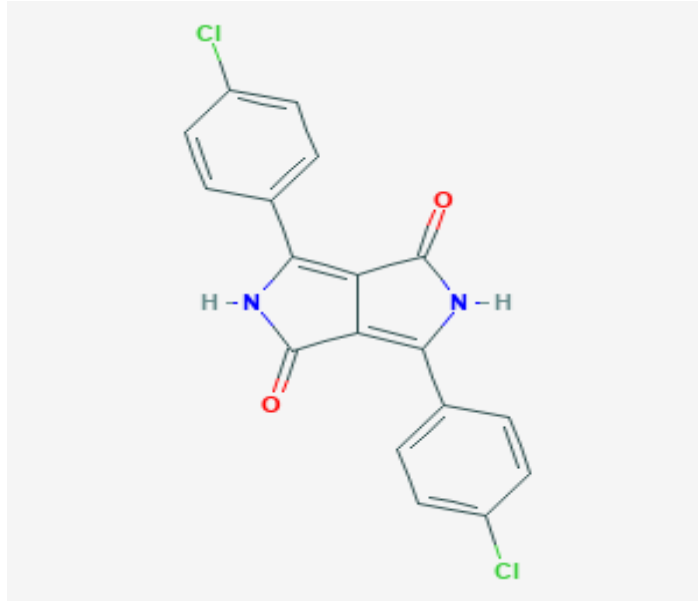
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri

Bu çalışmada, boyar madde olarak da reactobond red k3bs (red 254) boyası sulu çözeltileri kullanılmıştır. R-254 çözeltilerinin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

R-254 IUPAC adı: 1,4-bis(4-chlorophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-3,6-dione; Pyrrolo(3,4-c)pyrrole-1,4-dione, 3,6-bis(4-chlorophenyl)-2,5-dihydro-'dir. Bu boya diğer pek çok boya türünde olduğu gibi farklı ticari isimlerle piyasaya sunulmaktadır. Red 254 renk indeks numarası Cl. 5490942 ve tür Cl pigment 254olarak bilinir. Red 254 tekstil sanayinde deri ve akrilik elyaf boyanmasında, su ürünlerinde ve kağıt sanayinde kullanılmaktadır.

Çizelge 3.1. Red 254 boyanın kimyasal yapısı



Çizelge 3.2. Red 254 boyanın fizikokimyasal özellikleri

Red 254'ün	fizikokimyasal özellikleri
Yaygın adı	Red 254
CAS no:	84632-65-5
IUPAC adı	1,4-bis(4-chlorophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-3,6-dione
Molekül Formülü	$C_{18}H_{10}Cl_2N_2O_2$
Molekül ağırlığı(g/mol)	357,19
SudakiÇözünürlüğü(mg/L)	25°C'de $4 \cdot 10^4$
Renk	Kırmızı
pH	7
λ_{max} (nm)	543

**Şekil 3.1.** Reactobond red k3bs (red 254) boyanın sulu çözeltileri

Sülfürik Asit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi deneylerinde pH ayarlamasında %95'lik H_2SO_4 çözeltisi seyreltilerek 1N çözelti hazırlanıp kullanılmıştır.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi deneylerinde pH

ayarlamasında 1N NaOH kullanılmıştır.

Nitrik Asit Çözeltisi: Nitrik asit, halk arasında kezzap olarak anılan kuvvetli bir anorganik asittir. Ham ŞPK'ın aktivasyonu için kullanılmıştır.

3.1.1. Şeker pancarı küspesinden adsorbentlerin hazırlanması

Bu tez çalışmasında, şeker pancarı küspesinin adsorbent olarak tekstil endüstrisi atıksularından anyonik boyarmaddelerin gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbentlerin hazırlanmasında, Erzurum Şeker Fabrikasının üretim tesisinden temin edilen atık şeker pancarı küspesinden yararlanılmıştır.

3.1.1.a. Kurutulmuş şeker pancarı küspesinden adsorbent hazırlanması

Atık şeker pancarı küspesinin saf su ile üç kez yıkanmış ve baskılanarak fazla suyu alınmıştır. Yıkanan küspe 70°C'da sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Elde edilen kuru şeker pancarı küspesi öğütülmüş ve boyut analizi yapılarak 0,517 -0,27 μm tanecik boyut aralıklarındaki adsorbent tanecikleri elde edilmiş ve adsorbent olarak kullanıma hazır halde hava almayan kaplarda saklanmıştır. Şekil 3.2'de Ham ŞPK numunesinin kullanıma hazır hali gösterilmiştir.



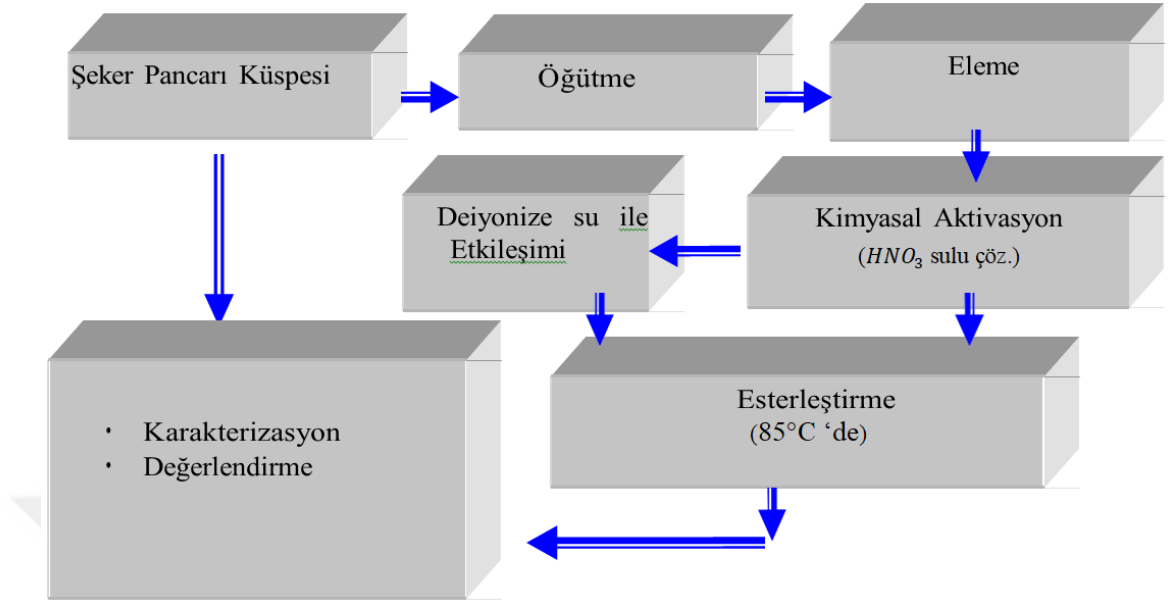
Şekil 3.2. Ham ŞPK numunesi

3.1.1.b. Asidik hidrolize uğratılmış aktive şeker pancarın küspesinden adsorbent hazırlanması

Şeker pancarı küspesinin asidik hidrolizi 2000 ml'lik çözelti hacminde ve iki farklı sıcaklıkta (25°C ve 85°C) gerçekleştirilmiştir. Çalışma sıcaklığına kadar ısıtılmış olan 0,7 M'lık HNO_3 çözeltisine, katı/sıvı oranı 1 g kuru küspe/125 ml asit çözeltisi olacak şekilde kurutulmuş şeker küspesinin ilave edildiği an, hidrolizin başlangıç anı olarak kabul edilmiş ve altı saat süre ile hidroliz tepkimesi sürdürülmüştür. Bu süre sonunda, hidrolizat sıvısı santrifüjlenerek katı kısımdan ayrılmıştır. Katı kısım, pH değeri nötr olana kadar saf su ile yıkanmış ve daha sonra 85°C'de etüve konularak sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş ve adsorbent olarak kullanıma hazır halde hava almayan kaplarda saklanmıştır. Şekil 3.3'de Aktive ŞPK numunesinin kullanıma hazır hali ve Şekil 3.4'de Aktive ŞPK hazırlanmasının şeması gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Aktive ŞPK numunesi



Şekil 3.4. Aktive şeker pancarı küspesinin (Aktive ŞPK) hazırlanmasının şeması

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Retsch öğütme aleti

Erzurum Şeker Fabrikasında atık olarak atılan şeker pancarı küspesi (70°C) kurutulduktan sonra öğütücüde (Retsch Çapraz Rotorlu Öğütücü SK 100) yeterli süre öğütülmüştür.

3.2.2. Çalkalayıcı ve ısıtıcı

Bu tez çalışmasında çözeltilerin çalkalanması ve ısıtılması Edmund Bühler markalı GmbH KS-15 model cihaz vasıtasıyla yapılmıştır. Bu cihazın dakikadaki devir sayısı 30-420 rpm aralığındadır. Deneyler 225 rpm ve 25-30-35-40-45-50°C sıcaklıklarda yapılmıştır.

3.2.3. Santrifüj cihazı

Bu tez çalışmasında santrifüj işlemi 2000-5000 rpm aralığında çalışmakta olan Nüve NF 1215 cihazı kullanılarak yapıldı. Yapılan deneyler sonunda süspansiyon çözelti 5000 rpm’de santrifüjlenerek birbirinden ayrılmıştır.

3.2.4. pH metre

Bu tez çalışmasında çözeltilerin pH ölçümü Thermo Orion 3 Star cihazı ile tespit edilmiştir.



Şekil 3.5. Thermo Orion 3 Star pH metre cihazı

3.2.5. UV-Spektrofotometre

Bu tez çalışmasında çözeltilerin konsantrasyonlarının A değerini hesaplamak için Thermo Evolution 500 UV-Visible-Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Ayrıca boyarmaddenin maksimum dalga boyu (λ_{max}) spektrum taraması bu cihaz kullanılarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.6. Thermo Evolution 500 UV-Visible-Spektrofotometre cihazı

3.2.6. Hassas terazi

Bu tez çalışmasında adsorban miktarının hassas bir şekilde tartılması için tartımlar maksimum 200g ağırlık ölçebilen 0.0001g hassasiyete sahip Denver Instrument hassas terazisi ile yapılmıştır.

3.2.7. Etüv

Bu tez çalışmasında kullanılan balon joje, erlen, pipet, mezür, santrifüj tüpü gibi laboratuvar araç-gereçlerinin saf suyla yıkanıp temizlendikten sonra nem uzaklaştırma ve kurutma işlemleri için Memmert etüv cihazı kullanılmıştır.

3.2.8. Süzgeç kâğıdı

Yapılan deneyeler sonunda süspansiyon çözelti 5000 rpm'de santrifüjlenerek birbirinden ayrılarak Grade 589/5 Kırmızı kurdeleli 125 mm gözenek çapına sahip süzgeç kâğıdı kullanılmıştır.

3.2.9. BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu ölçüm cihazı

Bu tez çalışmasında maddelerimizin Bet yüzey alanını ölçmek için Micromeritics 3Flex cihazı kullanılmıştır.

3.2.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bu tez çalışmasında yapılan deneylerde kullandığımız maddelerin sem görüntüleri ve edax analizleri için ZEISS SİGMA 300 cihazı kullanılmıştır.

3.2.11. X-Işını kırınım cihazı (XRD)

Yapılan deneylerde kullanılan kullanılan adsorbanların analizleri için PANalytical Empyrean cihazı kullanılmıştır.

3.2.12. Tane büyüklüğü ve zeta potansiyel tayin cihazı (Zetasizer)

Yapılan deneylerde kullanılan kullanılan adsorbanların tane büyüklüğü ve zeta potansiyeli analizleri için Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazı kullanılmıştır.

3.2.13. FT-IR spektrofotometresi

Yapılan deneylerde kullanılan kullanılan adsorbanların analizleri için Bruker VERTEX 70v Cihazı kullanılmıştır.

3.3. DeneySEL Yöntemler

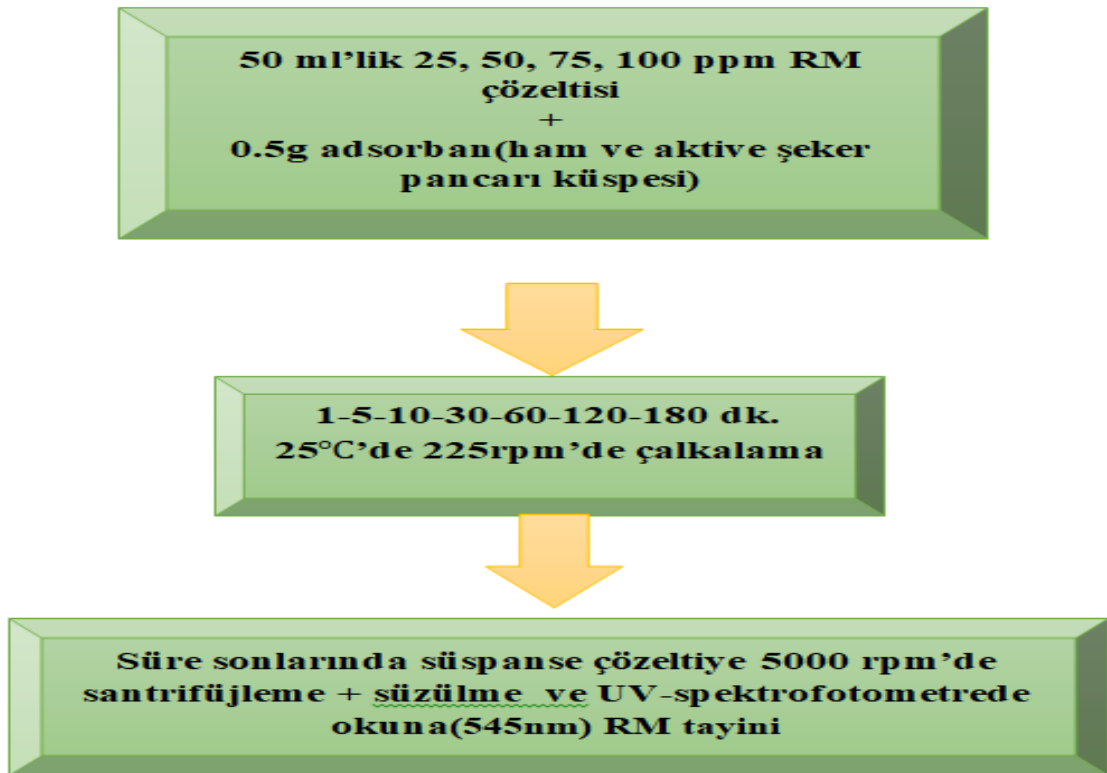
Boyar madde stok çözeltisini hazırlamak için 2g RM 1000ml suda çözünmüştür. Daha sonra değişik konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanarak 545nm dalga boyunda UV-spektrofotometresinden absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen absorbans değerleri ile standart çözelti konsantrasyonlarının kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve kalibrasyon denklemi elde edilmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinde dikkate alınan parametreler; temas süresi, pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklıktır.

Deneyler 250ml'lik ağzı kapaklı şilifli erlenler kullanılarak çözeltilerin farklı faktörlerdeki etkileri incelenmesi suretiyle yapılmıştır. Çalkalama işlemi her zaman 225rpm'de gerçekleştirilmiştir. Santrifüj ve süzülme işleminden sonra UV-Spektrofotometre cihazı yardımıyla boya konsantrasyonları hesaplanmıştır.

3.3.1. Temas Süresinin İncelenmesi

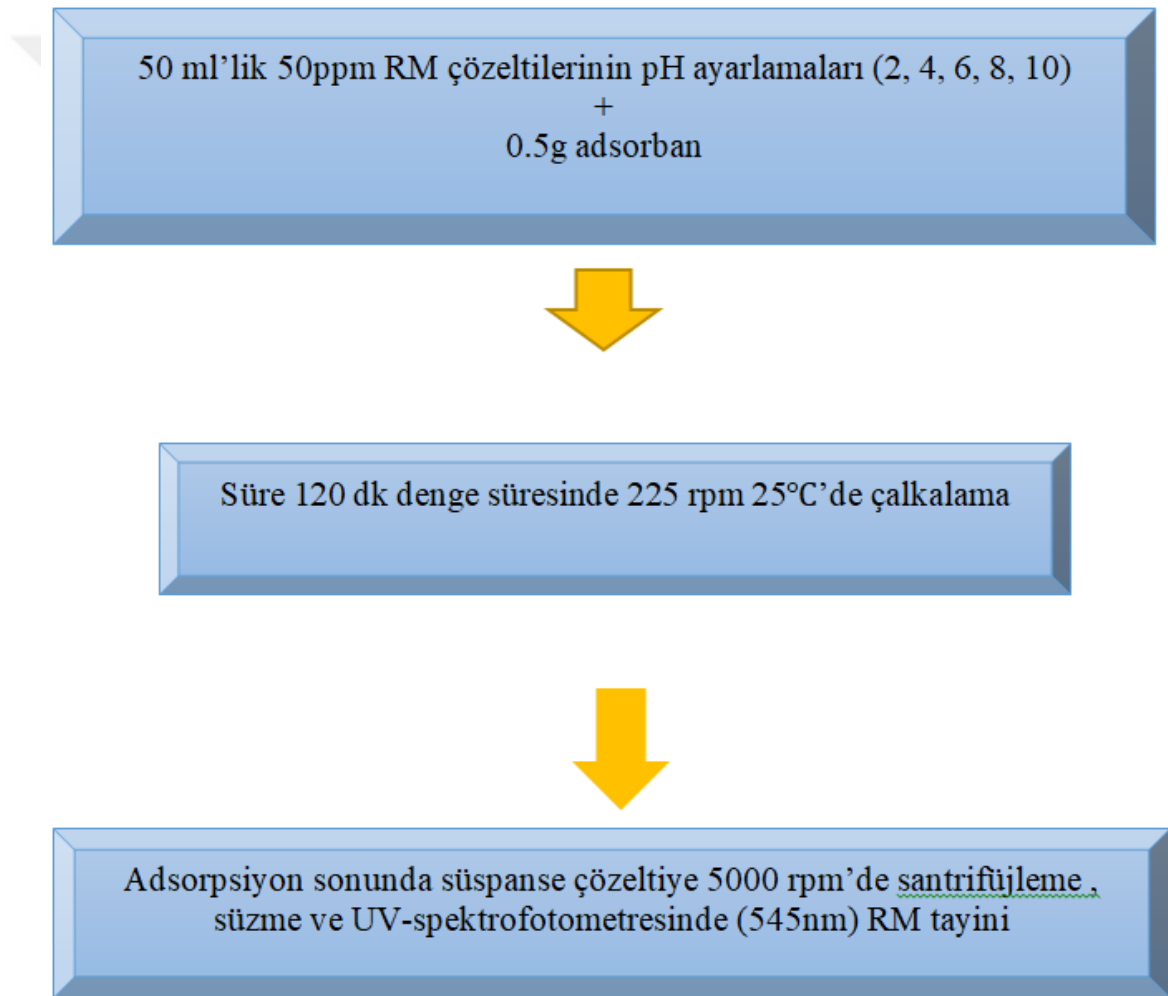
RM'nin farklı başlangıç konsantrasyonları üzerine 0.5g adsorban (ham ve aktive şeker pancarı küspesi) kullanılarak 1-180 dk. Zaman aralığında adsorpsiyon işlemi, ortam sıcaklığı ve pH sabit tutularak kesikli sistemde deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyin akış şeması Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Adsorpsiyon temas süresinin belirlenmesi akış şeması

3.3.2. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesi

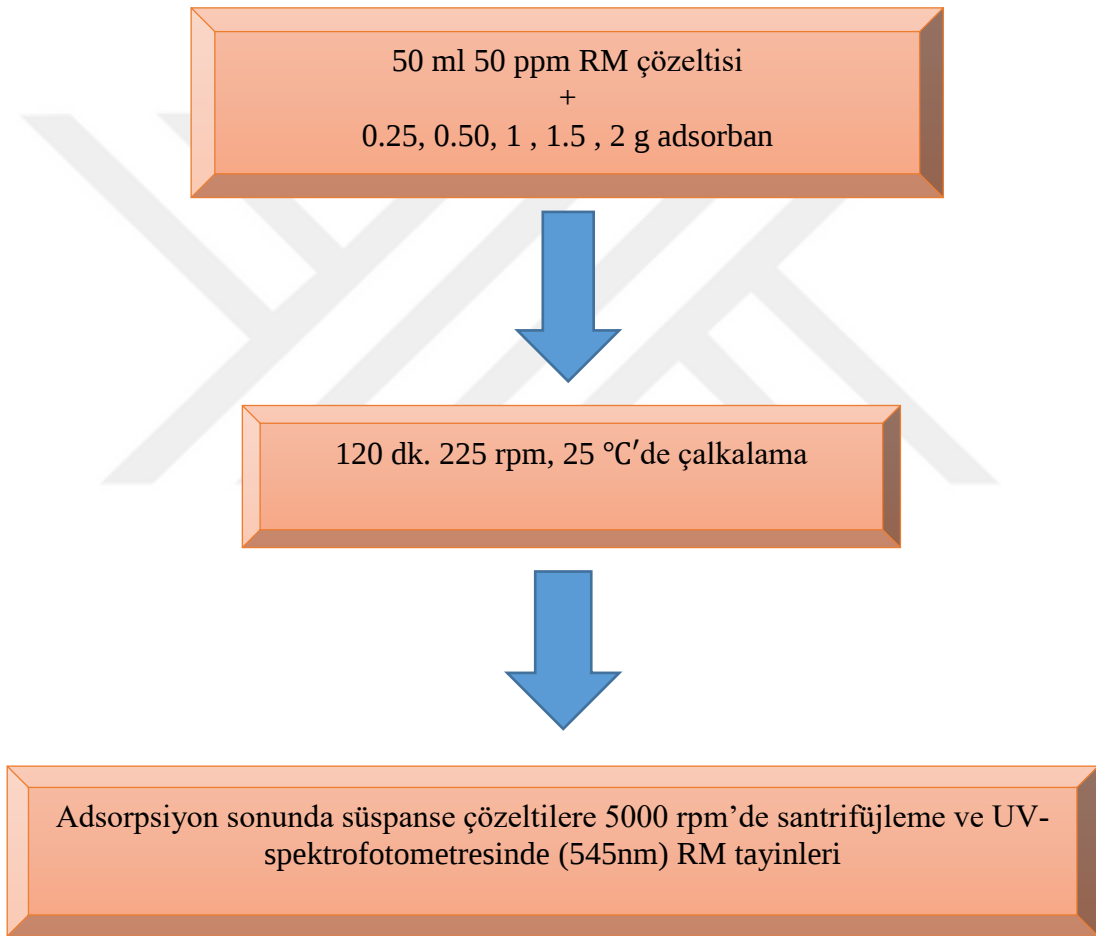
Adsorpsiyonda pH etkisini incelemek için; 0.1M NaOH ve 0.1M HCl çözeltileri ile pH 2 – 10 aralığında 5 farklı pH değeri hazırlanmıştır. Adsorban(ham ve aktive şeker pancarı küspesi) miktarı 0.5 g alınarak, ortam sıcaklığı ve temas süreleri sabit tutulmuştur. Çözeltinin 50 ppm deki serbest pH'ı 5.69 olarak tespit edilmiştir. Yapılan deneyin akış şeması Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Adsorpsiyonda pH değerinin etkisi akış şeması

3.3.3. Adsorban miktarının incelenmesi

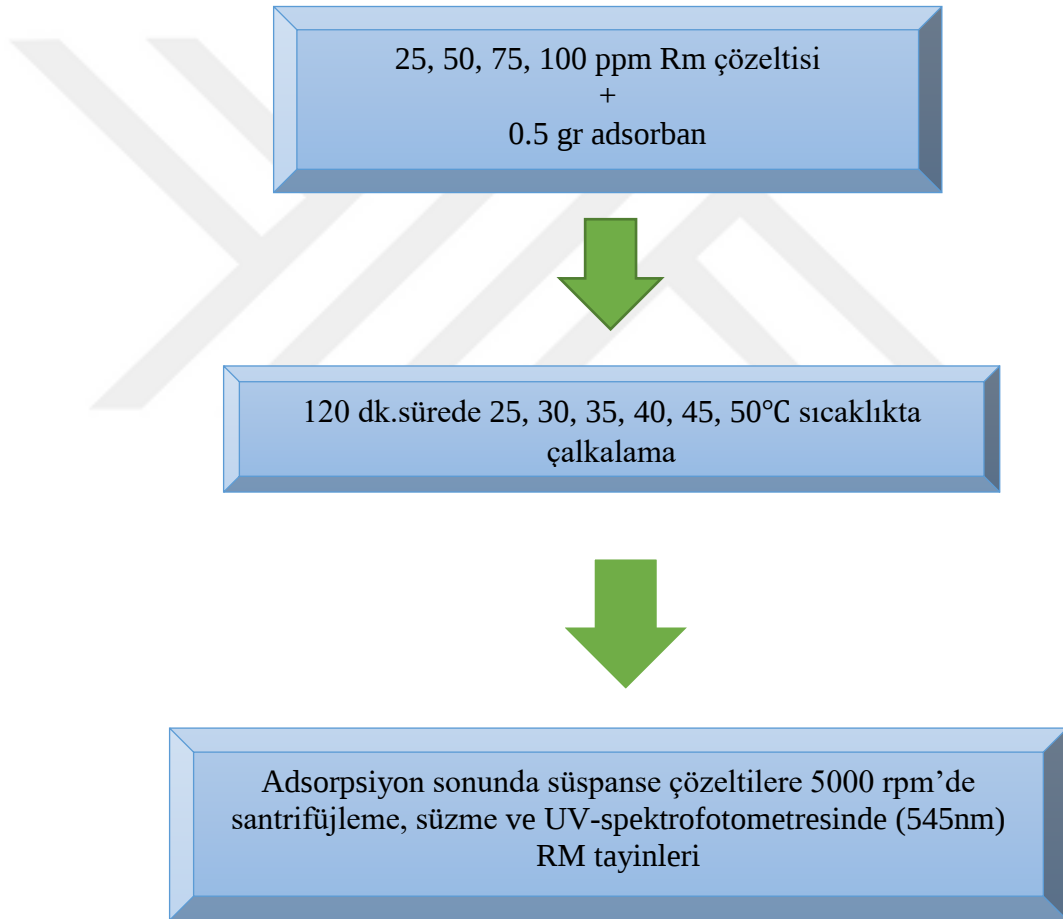
Beş farklı adsorban miktarının etkisi incelenmiştir ve bu işlem esnasında pH, temas süresi ve ortam sıcaklığı sabit tutulmuştur. Yapılan deneyin akış şeması Şekil 3.9’de verilmiştir.



Şekil 3.9. Adsorpsiyonda incelenen adsorban miktarının akış şeması

3.3.4. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Değişik konsantrasyonlardaki RM boya çözeltileri 0.5g adsorban kullanarak temas süresi 120 dk ve serbest pH'ta deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyin akış şeması 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Adsorpsiyonda incelenen sıcaklık etkisinin akış şeması

Bu metotlar kullanılarak elde edilen sonuçlar "Araştırma Bulguları ve Tartışma" kısmında detaylı olarak verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında adsorban olarak kullanılmış olan Aktive edilmiş ŞPK ve ham ŞPK'ın, xrd, sem, bet, temas açısı, tanecik boyutu, zetasizer ft-ır ve edax analizleri Atatürk Üniversitesi Merkez Laboratuvarı olan Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezimiz (DAYTAM)'de yapılmıştır.

4.1. Ham Şeker Pancarı Küspesi (ŞPK) ve Aktive Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi (ŞPK)

Erzurum Şeker Fabrikasının üretim tesisinden temin edilen atık şeker pancarı küspe yararlanılmıştır. Atık şeker pancarı küspesi ve asidik hidrolize uğrattığımız şeker pancarı küspesi kullanılmıştır.

4.1.1. XRF analizleri

Kuru şeker pancarı küspe numunesinde yapılan XRF analiz sonuçlarından elde edilen kimyasal bileşenler Çizelge 4.2'te verilmiştir. Çizelge 4.2 verileri değerlendirildiğinde K₂O oranı %0,25 oranlarında olduğu görülmektedir. Kimyasal yapısındaki MgO miktarları ŞPK daki Klorit mineralinin varlığını göstermektedir.

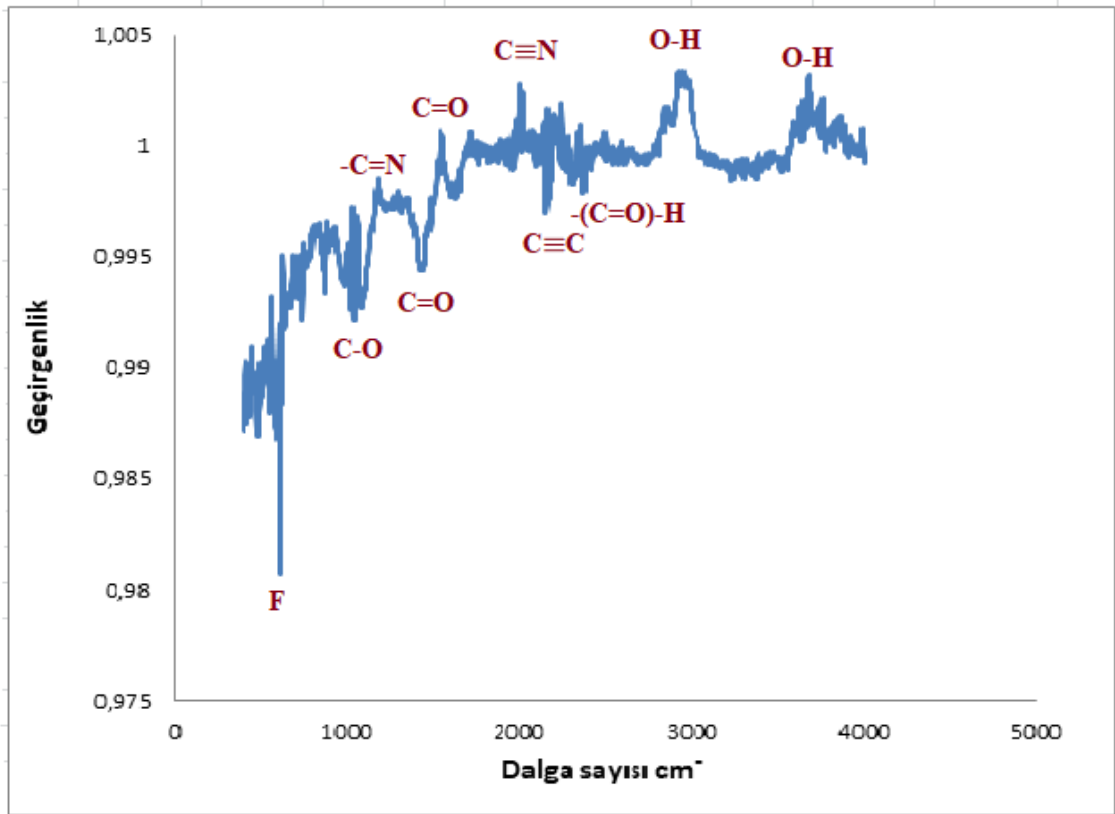
Çizelge 4.1. Kuru şeker pancarı küspesinin bileşimi

Bileşim maddeleri	%
Su	10.5- 13.4
Ham protein	8.0-8.6
Ham yağ	0.3-0.6
Ham selüloz	13.6-16.2
Azotsuz maddeler	56.4-59.4
Kül	3.4-4.0
Nişasta değeri	52.1-55.2

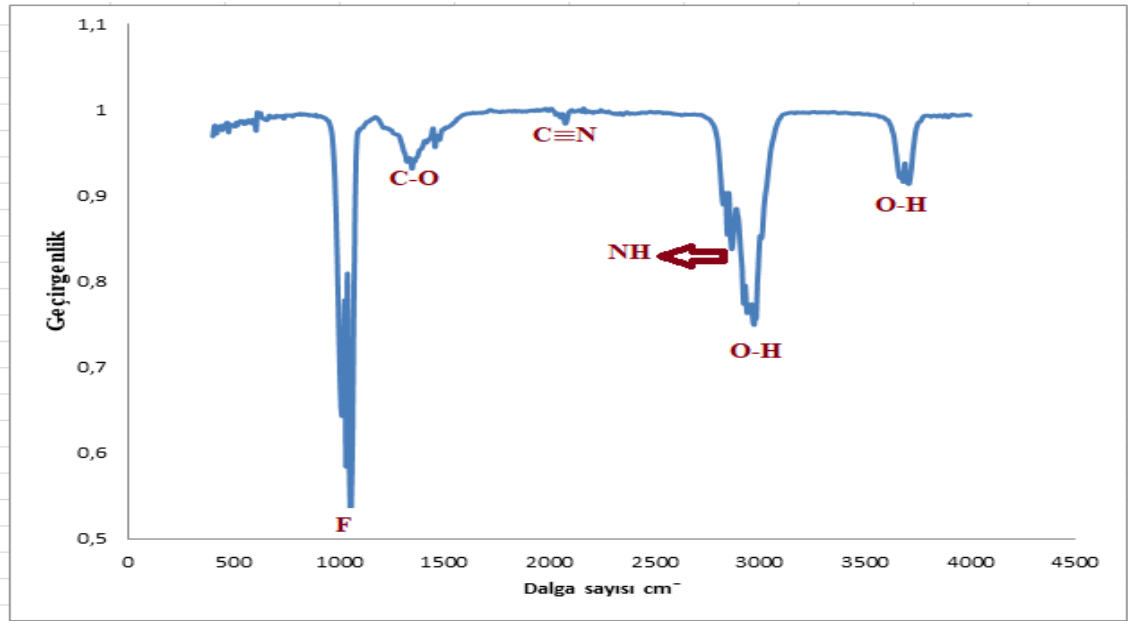
Çizelge 4.2. Kuru şeker pancarı kütse numunesinin kimyasal bileşenleri

Bileşim maddeleri	%
K ₂ O	%0,25
Na ₂ O	%0,05
CaO	%0,08
MgO	%0,08
P ₂ O ₅	%0,09
SO ₃	%0,02
K ₂ O	%0,25

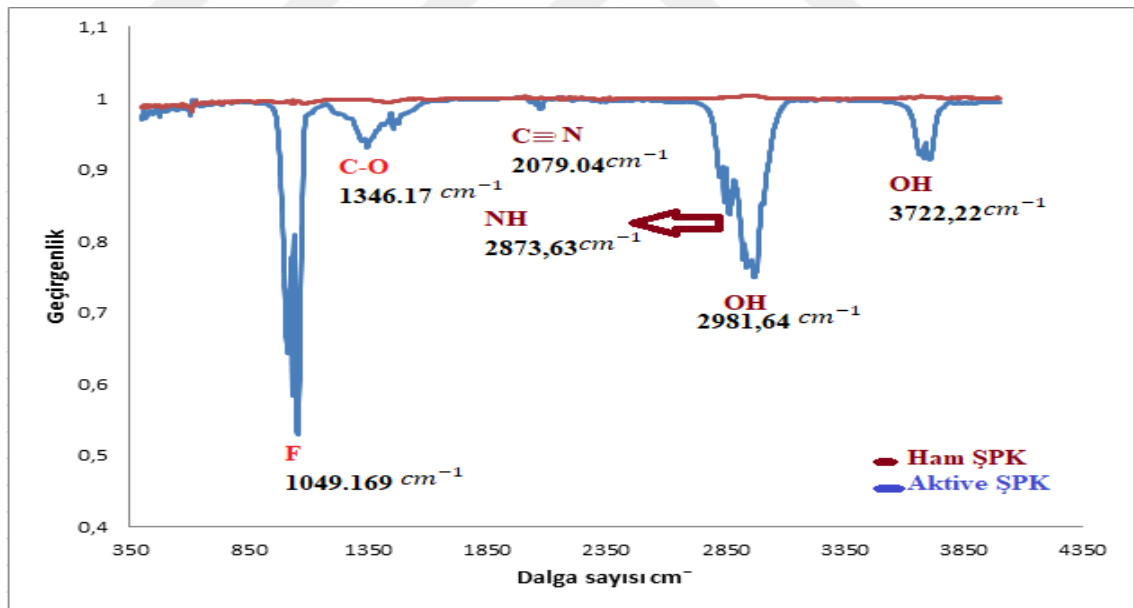
4.1.2 FT-IR analizi



Şekil 4.1. Ham ŞPK numunesinin FT-IR analizi



Şekil 4.2. Aktive ŞPK numunesinin FT-IR analizi



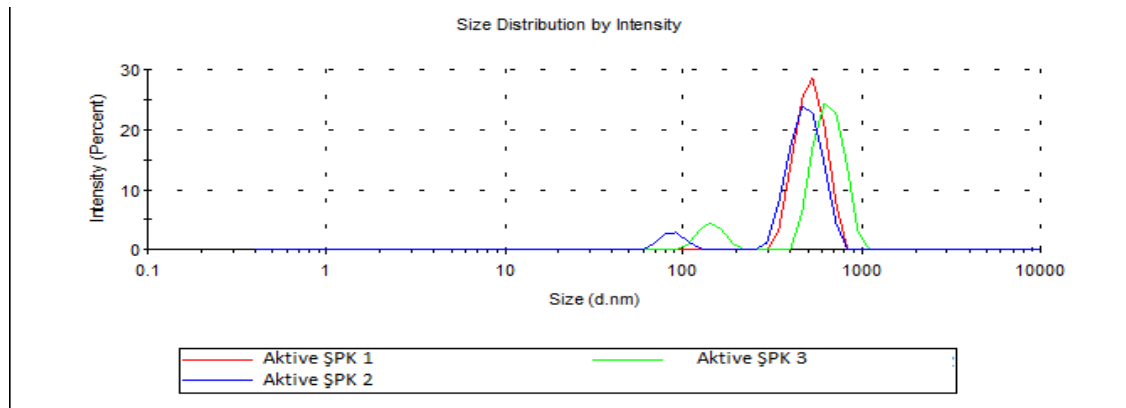
Şekil 4.3. Aktive ŞPK ve Ham ŞPK numunesinin FT-IR analizinde karşılaştırılması

Ham ŞPK ve aktive edilmiş ŞPK FT-IR spektrumları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmektedir. Şekil 4.3’e Lignoselülöz yapısındaki –OH titreşim bandları 3722.22 cm^{-1} de gözlenen geniş bant selülozun OH- gruplarının varlığına NH_3^+ ve NH_2 gruplarının titreşimine işaret eder. 2981.64 cm^{-1} deki bandlar $\text{NH}_3^+ \text{ NH}_3^+$, 2873.63 cm^{-1} deki bandlar

OH grupların varlığına işaret etmektedir. 1346.17 cm^{-1} deki güçlü bant ise fenolik ve karboksil guruplarının C-O ve $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşimine işaret eder. $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen bandlar C-C titreşimlerine işaret eder. Aktive ŞPK'nin Ham ŞPK'ne göre bu bandlarda bayaa bir değişim gözlenmiştir. $1710,19$ ve $1626,46\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar protein peptit bağlarına, amid I ve amid II bandlarına işaret eder. Adsorpsiyondan sonra bu bağlarda bir etkileşimin meydana geldiği ve $1626,46\text{ cm}^{-1}$ deki pikin $1613,42\text{ cm}^{-1}$ e kaydığı gözlenmiştir (Sakalar 2010; Bilir 2012).

4.1.3. Tanecik boyutu analizi

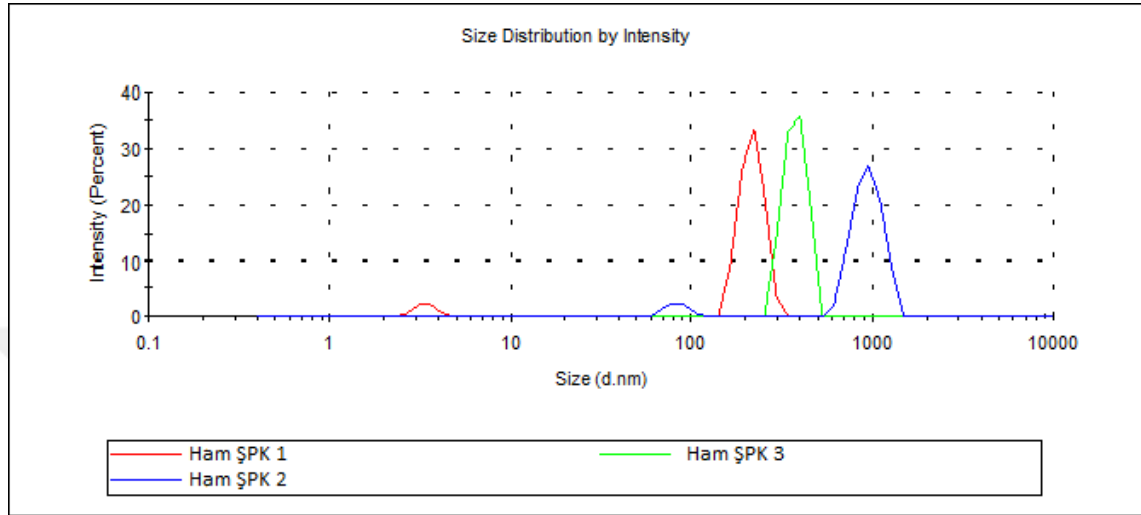
Yapılan deneylerden elde edilen partikül boyut analizlerinden; her bir partikül boyutu için toplanan tozların, sisteme giren toz miktarına oranını hesaplamak mümkündür. Eğer her bir partikül için yapılan deneylerde, en küçük toz boyutundan başlayarak, her bir partikül boyutu için toplama verimi hesaplanırsa siklonun o debideki fraksiyonel verimi elde edilir. Bu fraksiyonel verimlere bakarak sistemde incelenen debide, toplamayı başardığı tozların partikül boyutuna göre değişimini görmek mümkündür. Bu deneylerden elde edilen fraksiyonel verim eğrileri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Aktive ŞPK adsobanın tanecik boyut analizi

Yapılan deneylerden elde edilen partikül boyut analizlerinden; Şekil 7.4 de görüldüğü gibi $25\text{ (}^{\circ}\text{C)}$ 'de Hız Oranı 285 (kcps) de 1. Pikte 531 nm, 2. Pikte 459 nm ve 3. Pikte

615 nm boyutlarında pik vermiştir. Grafikte görüldüğü gibi %95.9 yoğunlukta partikül boyutu 519.2 nm'dir



Şekil 4.5. Ham ŞPK adsobanın tanecik boyut analizi

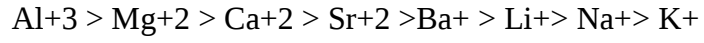
Yapılan deneylerden elde edilen partikül boyut analizlerinden; Şekil 4.5’de görüldüğü gibi 25 (°C) de Hız Oranı 118.8 (kcps) de 1. Pikte 220 nm, 2. Pikte 396 nm ve 3. Pikte 825 nm boyutlarında pik vermiştir. Grafikte görüldüğü gibi %94.2 yoğunlukta partikül boyutu 217.6 dir

4.1.4. Zeta potansiyeli analizi

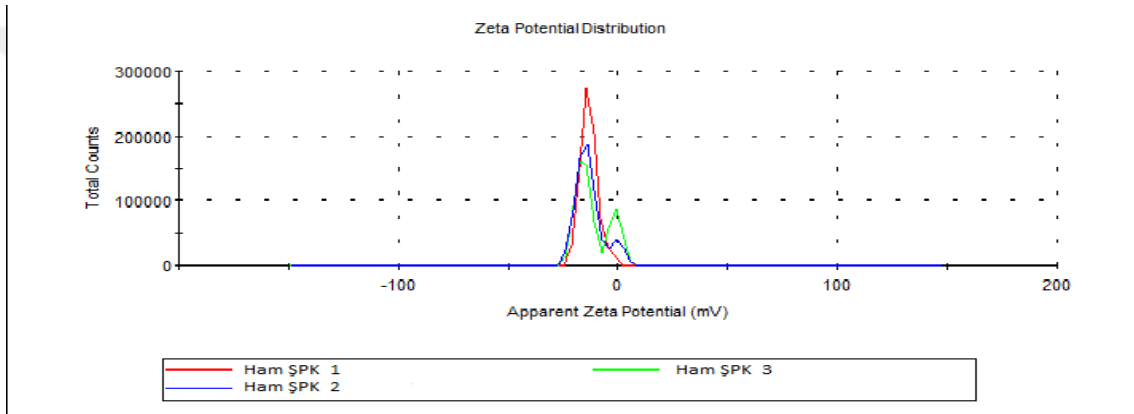
Zeta Potansiyel, bir taneciğin bir dispersiyonda kazandığı yüküdür. Simgesi ζ , birimi Volt tur. Tüm tanecikler çok büyük negatif ya da pozitif zeta potansiyele sahipse, tanecikler birbirini iterler ve dispersiyon kararlı olur. Tanecikler düşük zeta potansiyele sahipse taneciklerin bir araya toplanmasını engelleyecek kuvvet bulunmadığından dispersiyon kararsızlığı (topaklanma ve çökelme) oluşur.

Hidrofilik tanecikleri çöktürme yeteneğine göre bazı anyon ve katyonların sıralaması şu şekilde olur:

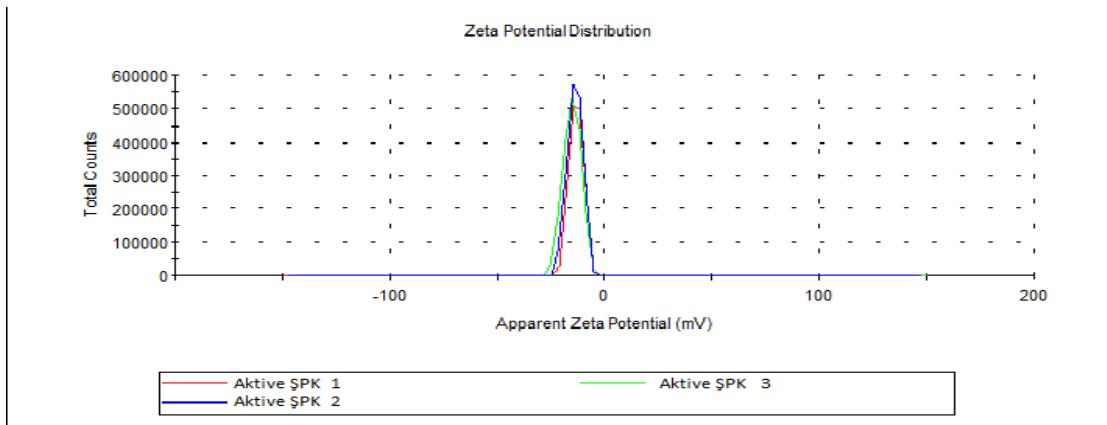
Katyonlar;



Anyonlar;



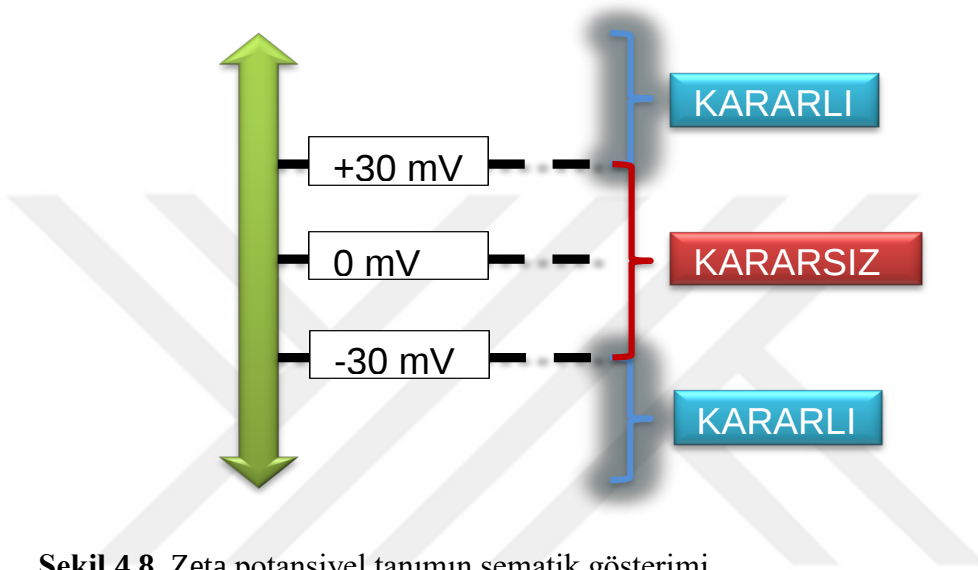
Şekil 4.6. Ham ŞPK adsorbanın zeta potansiyeli analizi



Şekil 4.7. Aktive ŞPK adsorbanın zeta potansiyeli analizi

Yapılan deneylerden elde edilen partikül zeta potansiyeli analizden; KARARLI ve KARARSIZ sulu dispersiyon arasındaki ayırım, genellikle ya +30 ya da -30 mV

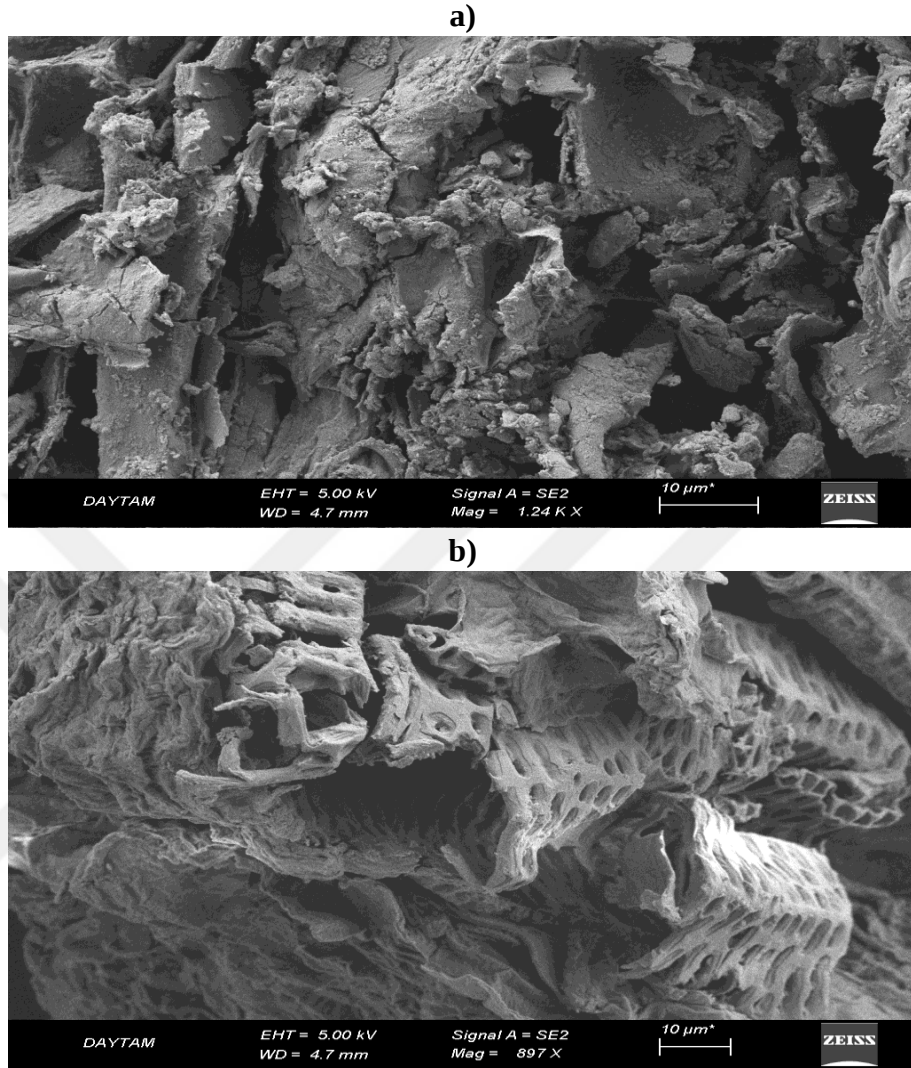
değerleriyle yapılır. Şekil 4.6’da görüldüğü gibi 30 mV ile -30 mV arasındaki değere denk geldiğinden zeta potansiyel değeri olan tanecikler KARARSIZ olarak kabul edilir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi -15.2 mV negatif zeta potansiyel değere sahip olduğundan dolayı tanecikler düşük KARARLI olarak kabul edilir.



Şekil 4.8. Zeta potansiyel tanımının şematik gösterimi

4.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

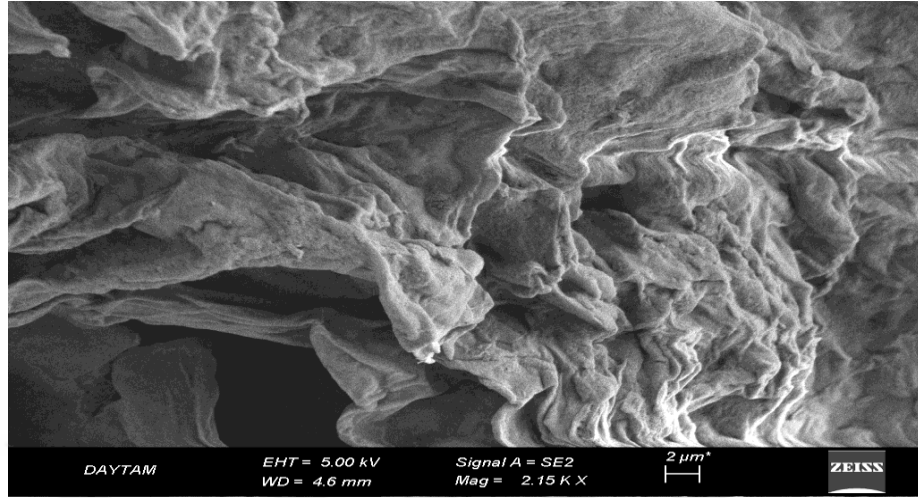
Ham ŞPK ve Aktive ŞPK’in adsorpsiyondan önce ve sonra Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile çekilen görüntüleri aşağıda Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



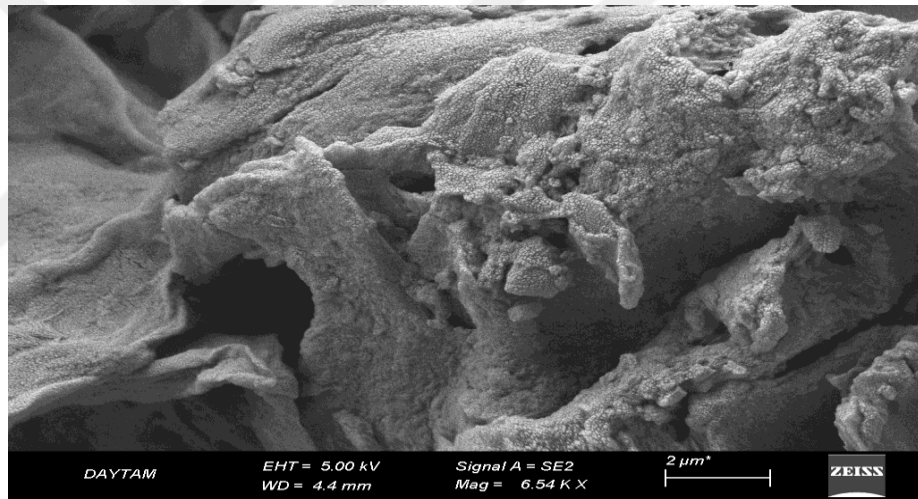
Şekil 4.9. a) Ham ŞPK b) Aktive ŞPK numunesinin yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü

Ham ŞPK'nın SEM görüntüleri incelendiğinde oldukça düz gözeneksiz ve parçalı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Yüzey alanının düşük değerlerde olması bu yapıyı desteklemektedir. Kimyasal aktivasyon sonucu oluşan ŞPK'nın SEM fotoğrafları incelendiğinde ise ham maddeden farklı yapıda oldukları görülmektedir. Aktive edilmiş ŞPK'nın dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların olduğu görülmektedir. HNO_3 kimyasal aktivasyonu sonucu oluşan ŞPK'nın yapısının oldukça fazla gözeneğe sahip olduğu görülmektedir. HNO_3 'ün ham maddenin yapısını bozarak gözenekliliği arttırdığı açıkça görülmektedir. BET analizleri de bu durumu desteklemektedir

a)



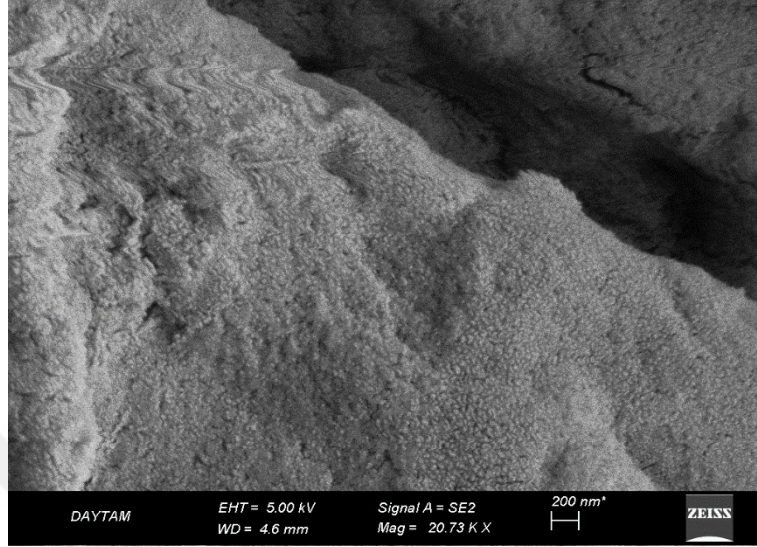
b)



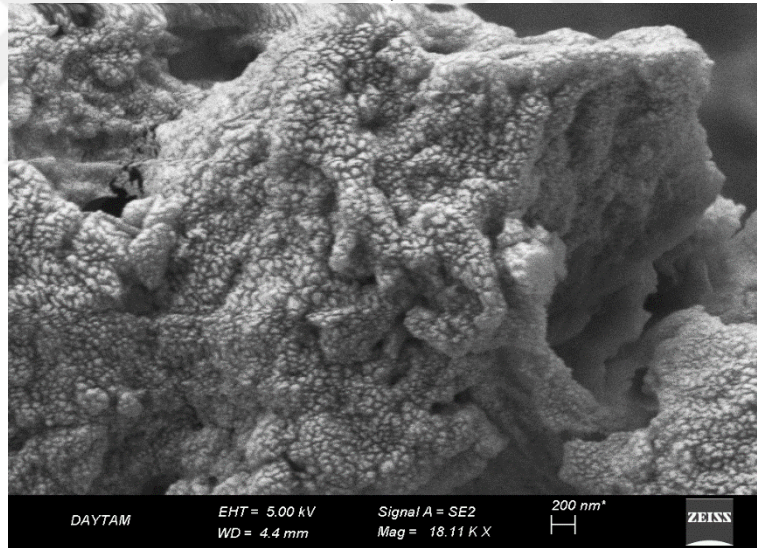
Şekil 4.10. Ham ŞPK'in a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası numunesinin yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü

Şekil 4.10'da Ham ŞPK'in adsorpsiyon öncesi SEM fotoğrafı incelendiğinde; Ham ŞPK'in gözenekli bir yapıya sahip olduğu, dış yüzeylerinin girintili, çıkıntılı olduğu ve birçok oyuklardan oluştuğu görülmektedir. Ham ŞPK'in adsorpsiyon sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde, Red mix'in partikül içlerine pek nüfuz etmediği fakat Ham ŞPK'in yüzeyinde adsorplandığı görülmektedir.

a)



b)

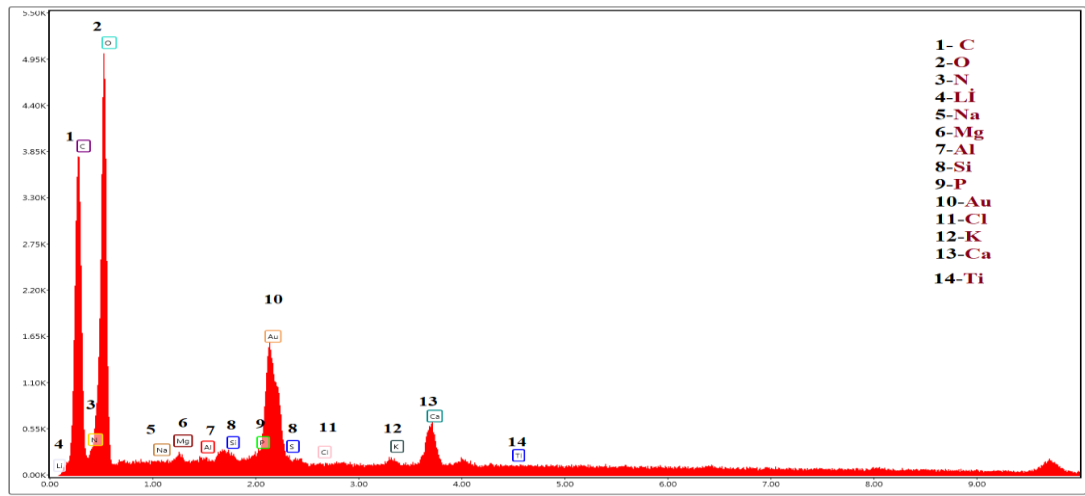


Şekil 4.11. Aktive ŞPK'nin a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası numunesinin yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü

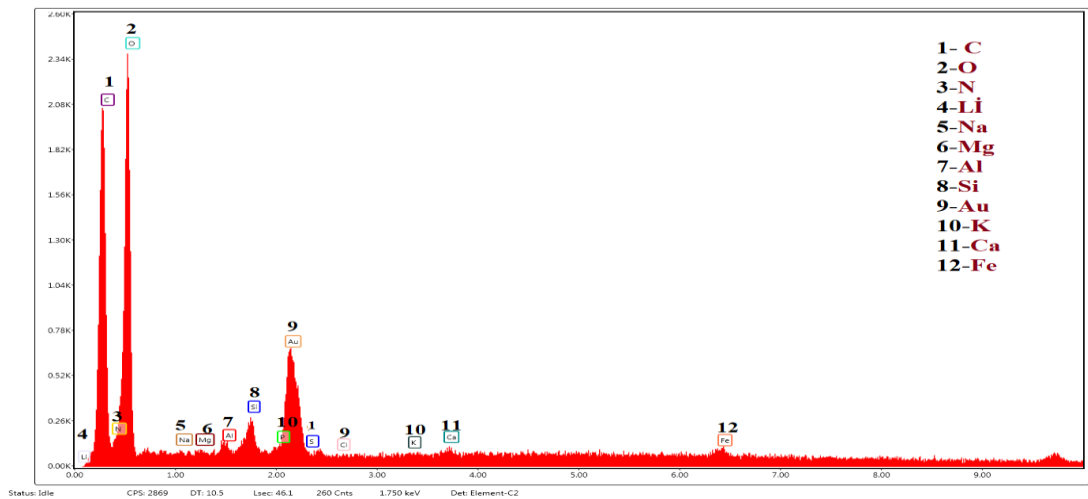
Şekil 4.11'de Aktive ŞPK'nın adsorpsiyon öncesi SEM fotoğrafı incelendiğinde; Aktive ŞPK'nın gözenekli bir yapıya sahip olduğu, dış yüzeylerinin girintili, çıkıntılı olduğu ve birçok oyuklardan oluştuğu görülmektedir. Aktive ŞPK'nın adsorpsiyon sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde, Red 254'ün partikül içlerine nüfuz etmediği fakat Aktive ŞPK'nın yüzeyinde adsorplandığı net şekilde görülmektedir.

4.1.6. Edax analizi

Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları için EDX spektrumunu göstermektedir. EDX analizleri 2 µm'lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık (50µm x 50µm)'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.12. Ham ŞPK'ın edax grafiği



Şekil 4.13. Aktive ŞPK'ın edax grafiği

Çizelge 4.3. Ham ŞPK ve aktive ŞPK pik verileri

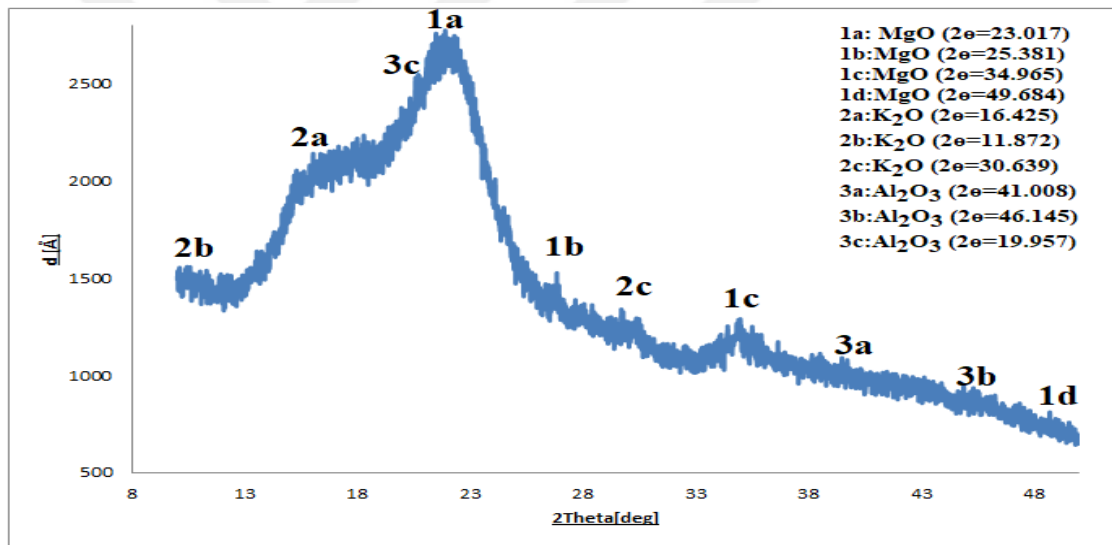
Elementler	Ham ŞPK	Aktive ŞPK	Değişim
C	3048	2060	-988
O	4957	2350	-2607
N	535	250	-285
Li	40	30	-10
Na	108	100	-8
Mg	220	90	-130
Al	280	130	-150
Si	360	270	-90
	210	210	0
P	320	0	-320
Au	530	760	+230
Cl	180	90	-90
K	250	80	-170
Ca	630	120	-510
Ti	110	0	-110
Fe	0	50	+50

Yaklaşık 50µm x 50µm'lik bir alanın taranması ile malzemenin farklı noktalarında 2.5 µm'lik bir derinlikte yapılan analizler C, N ve O elementlerinin beklendiği gibi malzemenin her tarafında homojen olarak dağılmıştır (Şekil 4.12 ve 4.13). Ayrıca malzemede çok fazla miktarda bir safsızlık oluşumu da mevcuttur. EDX spektrumuna bakarak ham ŞPK maddesinde bileşik oluşturmayan Fe yüzdesinin çok az miktarda olduğunu söyleyebiliriz. Şeker pancarı küspesinin asitle aktivasyonu olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir. Adsorbanlar iletken olmadığından yüzeyi altınla kaplandığı için altın yüzdeside görülmektedir. Bu durumlar yukarıda verilen SEM analiz sonuçları ile uyum içerisindedir.

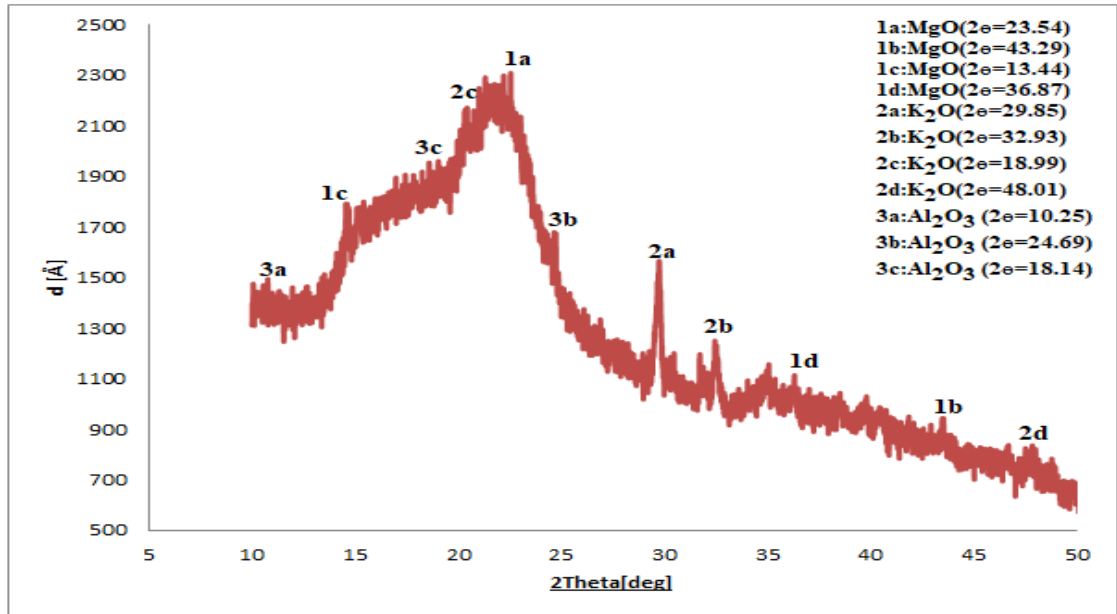
4.1.7. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD)

XRD yöntemi genellikle ağır elementlerden oluşan, katı inorganik ve kristal yapıları

maddelerin araştırılmasına uygun bir yöntemdir. Yöntem, süperiletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bazı adli olaylarda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması bazı kristal veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Ve bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır.



Şekil 4.14. Ham ŞPK'ın XRD görüntüsü



Şekil 4.15. Aktive ŞPK'nın XRD görüntüsü

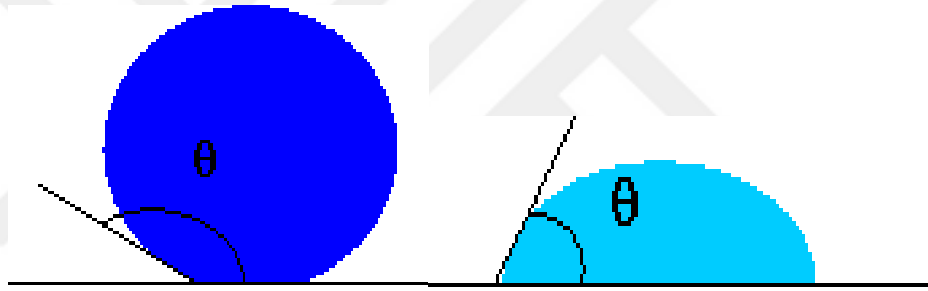
Yapılan XRD analizlerinde Ham ŞPK ve Aktive ŞPK görüntüleri sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Ham ŞPK adsorbanın amorf yapılı olmasından dolayı XRD geniş spektrumları bir kaç tepe noktası oluşmuştur (Şekil 4.14). Bu tepe noktalarında güçlü olarak periklaz .monoklinik ve kubik yapılı MgO, Hexagonal yapılı K₂O, Al₂O₃ ve çok düşük piklerde ortorombik yapılı P₂O₅ ve Hexagonal SiO₂ rastlanmıştır. Aktive ŞPK yapısında ise bu Yapılar bulunmuştur fakat Kristal malzeme bir dizi keskin doruk gösterirken (K₂O) ve şiddetsel ve yüzey alanı olarak geniş alana yayılmıştır elementler. Kristal malzeme amorf yapılı ürünler geniş bir alana yayılmıştır. Bu drumda sulu ortamlarda MgO ve K₂O pozitif temas edebilir böylelikle düşük pHlarda hidroksitlenmiş (OH) Mgo ve K₂O elektrostatik olarak negatif yüklü maddeleri çekmek için mono ve poli yapılı kompleks yapıya gelmiştir (Yao *et al.* 2011).

4.1.8. Temas açısı analizi

Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) göreceli

büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur. Diğer bir ifade ile büyük bir temas açısı sıvı katı çekim kuvvetlerinin azlığının, küçük bir temas açısı ise bu kuvvetlerin büyük olmasının bir göstergesidir. Ayrıca temas açısının büyüklüğü, katı yüzeyin düzlüğü ve temizliğinden başka sıvının saflık derecesine de bağlıdır

- Temas açısı 90 dereceden büyükse – hidrofobik (ıslatmaz)
- Temas açısı 90 dereceden düşükse – hidrofilik (ıslatma)
- Temas açısı 140 dereceden büyükse – süper hidrofobik
- Temas açısı 0 dereceye çok yakınsa – süper hidrofilik



Şekil 4.16. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı



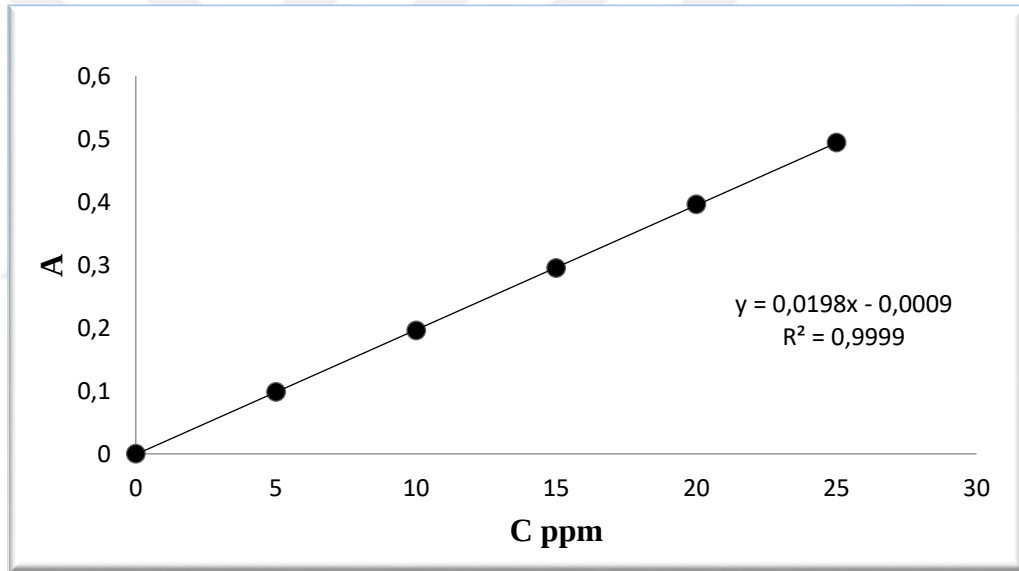
Şekil 4.17. Adsorbsiyon sonrası Aktive ŞPK'ın temas açısı (66.37°)

Adsorbsiyon sonrası Aktive ŞPK'ın temas açısı 66.11° olduğundan yukarıda ki tanıma göre temas açısı; yüzey hidrofiliktir ve sıvı yüzeyi ıslatma eğilimi oldukça yüksektir

ayrıca sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) büyük olmasını göstermektedir. (Akbulut *et al.* 2011).

4.2. RM'in konsantrasyon-absorbans kalibrasyon grafiği

RM'in konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrisi Şekil 4.18'te verilmiştir. RM 0,5,10,15,20,25 ppm, 50 ml'lik balon jojelerde hazırlanarak UV-spektrofotometre cihazıyla (545nm) adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.4'te bu değerler gösterilmiştir.



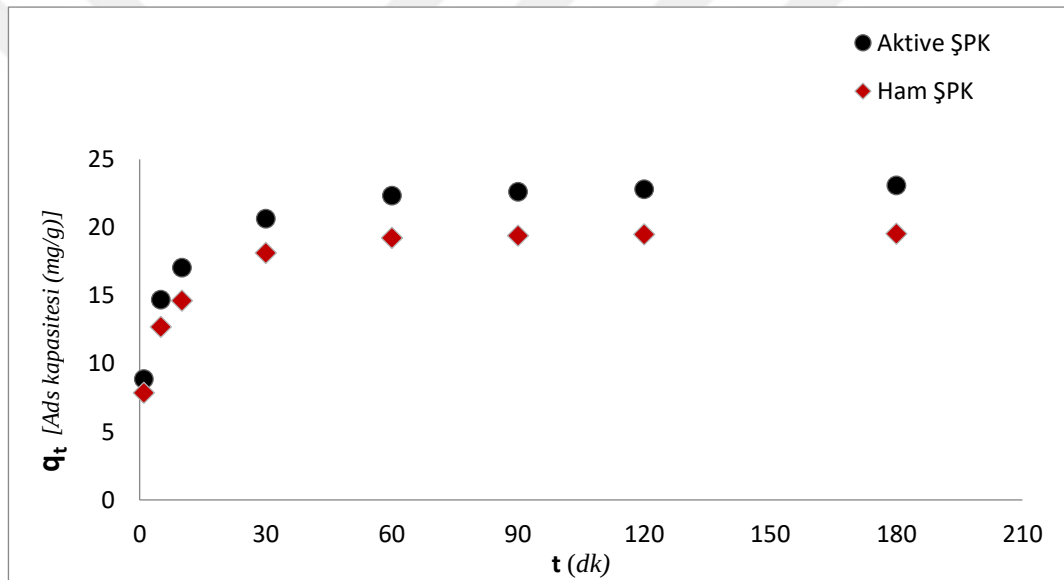
Şekil 4.18. RM'in konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrisi

Çizelge 4.4. UV-spektrofotometresinde okunan değerler

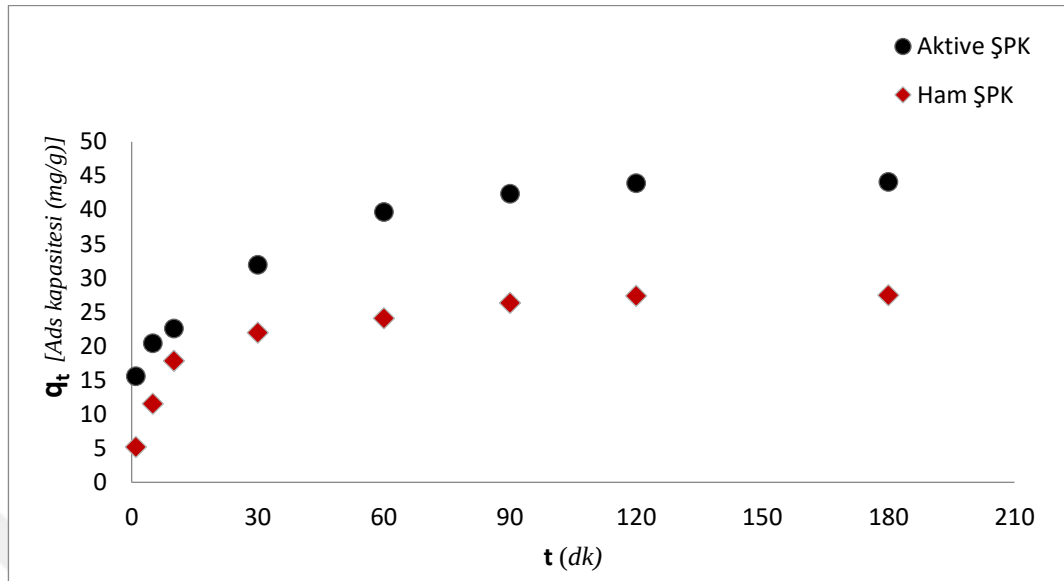
C (ppm)	A
0	0
5	0,098
10	0,196
15	0,295
20	0,396
25	0,494

4.3. Temas Süresinin Etkisi

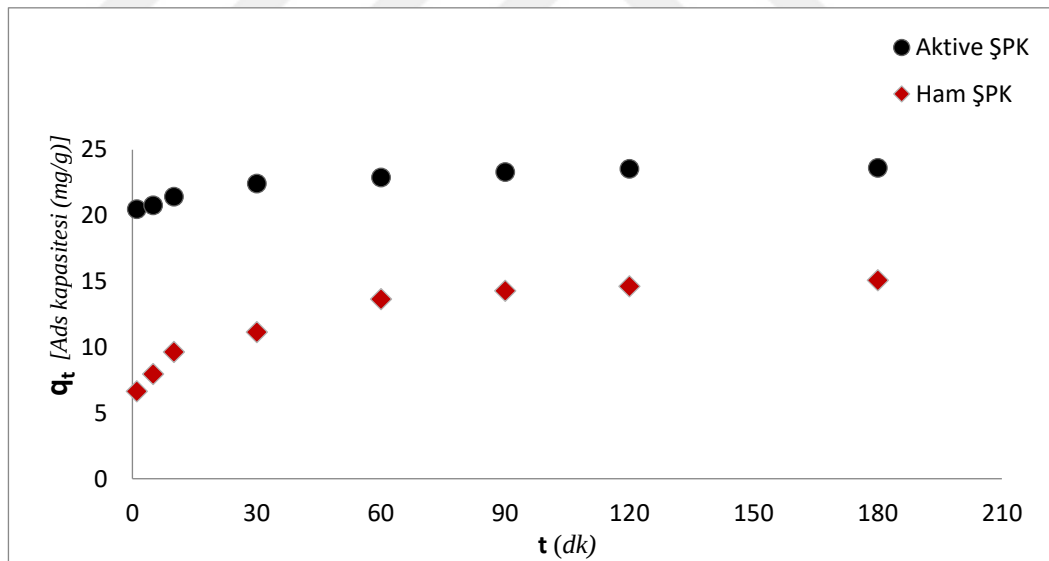
RM stok çözeltisinden hazırlanan 25, 50, 75, 100 ppm'lik numunelere 0.5 gr adsorbentler eklenerek 250ml'lik erlenler içerisinde 50 ml olacak şekilde ayarlayıp 1-180 dk arasında adsorpsiyon işlemine tabi tutularak temas süresi incelenmiştir. Bu deneyde pH ve sıcaklık değerleri sabit tutulmuştur. Numuneler her bir zaman aralığı için ayrı çalkalayıcıya konulmuştur. Süresi dolan numune çalkalayıcıdan çıkartılıp santrifüjlendikten sonra UV-spektrofotometre cihazını kullanarak analiz edilmiştir.



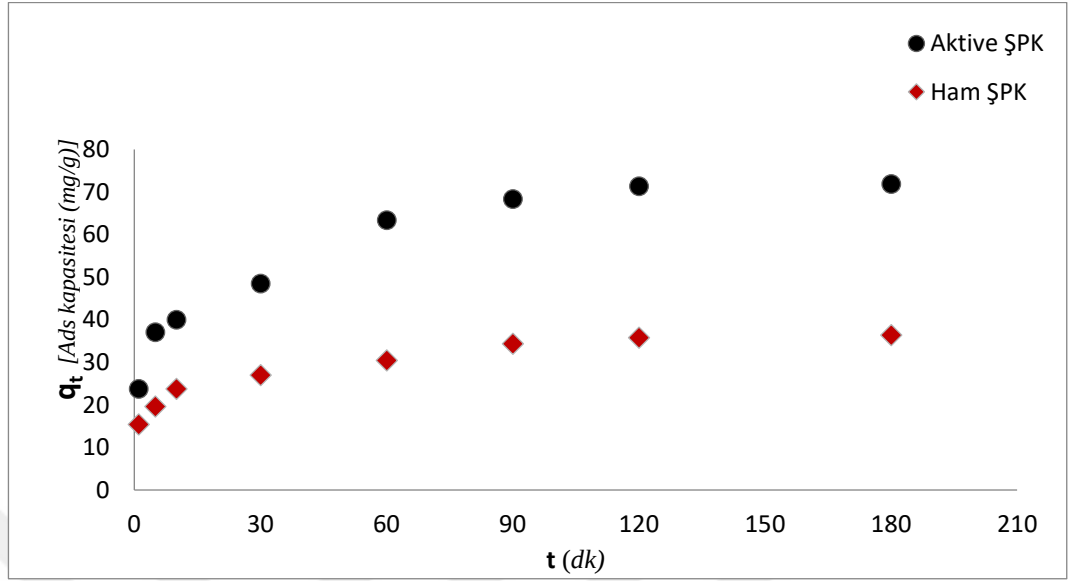
Şekil 4.19. 25 ppm RM çözeltisinin temas süresinin incelenmesi (Serbest pH, 0,5g aktive ŞPK ve ham ŞPK adsorbanlar, 225 rpm, 25°C)



Şekil 4.20. 50 ppm RM çözeltisinin temas süresinin incelenmesi (Serbest pH, 0.5g aktive ŞPK ve ham ŞPK adsorban, 225 rpm, 25°C)



Şekil 4.21. 75 ppm RM çözeltisinin temas süresinin incelenmesi (Serbest pH, 0.5g aktive ŞPK ve ham ŞPK adsorban, 225 rpm, 25°C)

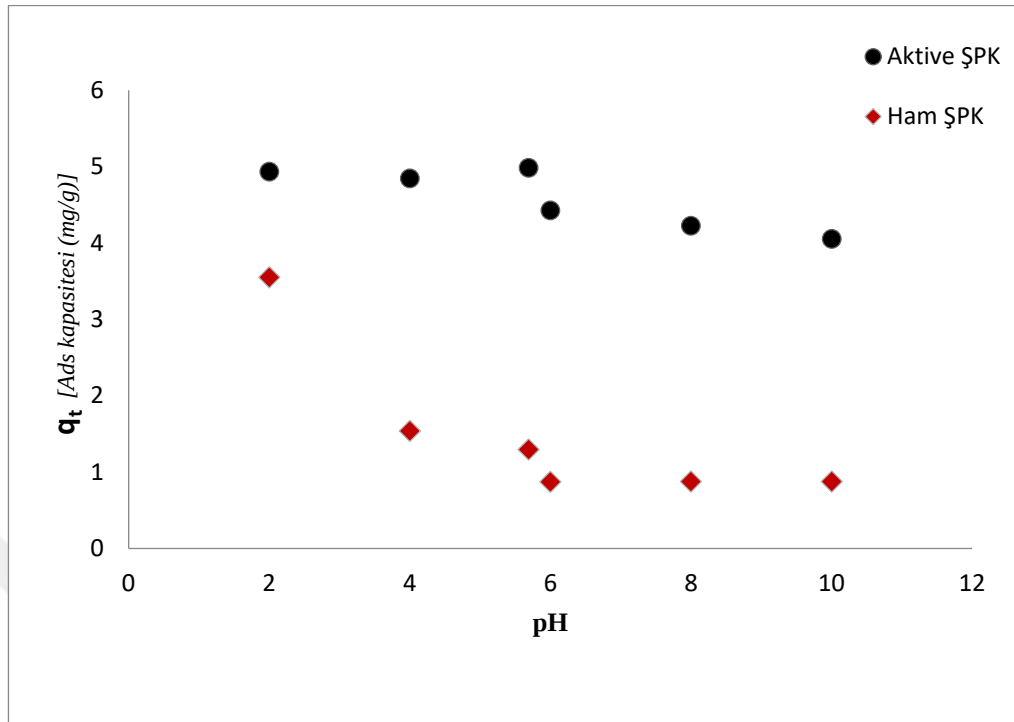


Şekil 4.22. 100 ppm RM çözeltisinin temas süresinin incelenmesi (Serbest pH, 0.5g aktive ŞPK ve ham ŞPK adsorban, 225 rpm, 25°C)

Şekil 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22’de doğal aktive şeker pancarı küspesi ile ham şeker pancarı küspesi adsorbanı üzerine RM’in adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık 120 dk olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle sonraki bütün adsorpsiyon deneylerinde denge süresi 120 dk olarak alınmıştır.

4.5. RM Adsorpsiyonunda pH’ın İncelenmesi

Aktive ŞPK ve ham ŞPK adsorbanı üzerine RM boyasının adsorpsiyonunda pH etkisi incelenirken adsorban miktarı, çalkalama süresi ve boya konsantrasyonu sabit tutulmuştur. RM’in adsorpsiyonunda pH etkisinin incelenmesi Şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.23. RM adsorpsiyonunda pH değişiminin etkisi (25°C, 0.5g aktive ŞPK ve ham ŞPK adsorban, 225 rpm, 50 ppm RM çözeltisi)

Çizelge 4.5. RM adsorpsiyondan pH parametreleri ile aktive ŞPK ile ham ŞPK'ın karşılaştırılması

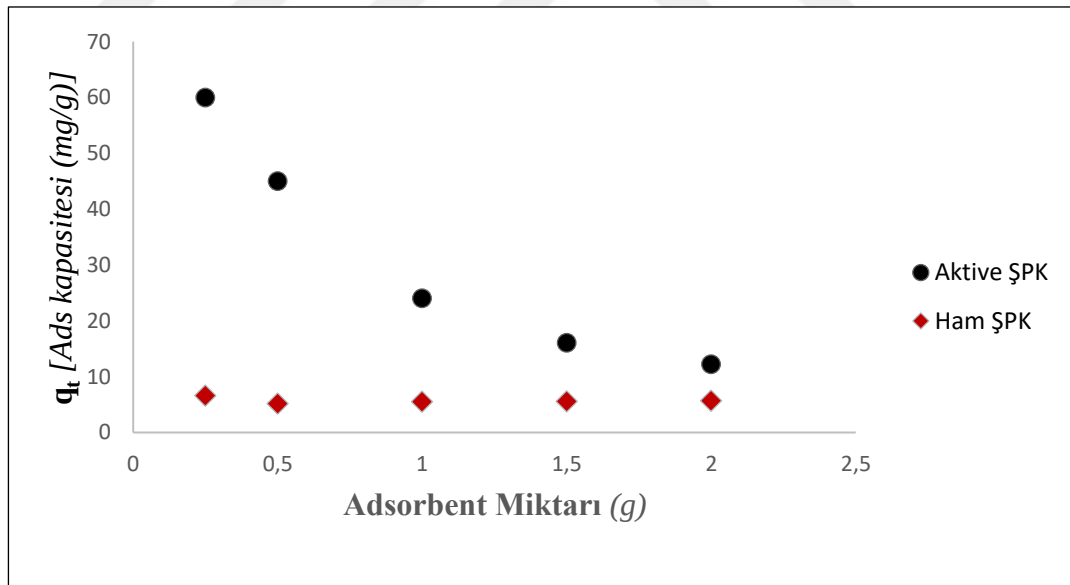
pH	AKTİVE ŞPK (% Adsorplanan)	HAM ŞPK (% Adsorplanan)
2	99,04	71,24
4	97,40	31,00
5,69	87,86	26,06
6	89,04	17,54
8	84,88	17,58
10	81,25	17,62

Aktive ŞPK ve ham ŞPK adsorbanı üzerine RM'in adsorpsiyonunun etkisi incelenerek, adsorpsiyon işleminden önce ve sonra ölçülen pH değerlerine göre değişiminin çok olduğu gözlemlenmiştir ve pH'ın etkisi başlangıçtaki çözeltinin pH değerleri değiştirilerek incelenmiştir. Bu etki Şekil 4.23 ve Çizelge 4.5'de gösterilmiştir. RM'in sulu çözeltisindeki serbest pH'ı yaklaşık 5.69 olarak tespit edilmiştir. RM yapısındaki

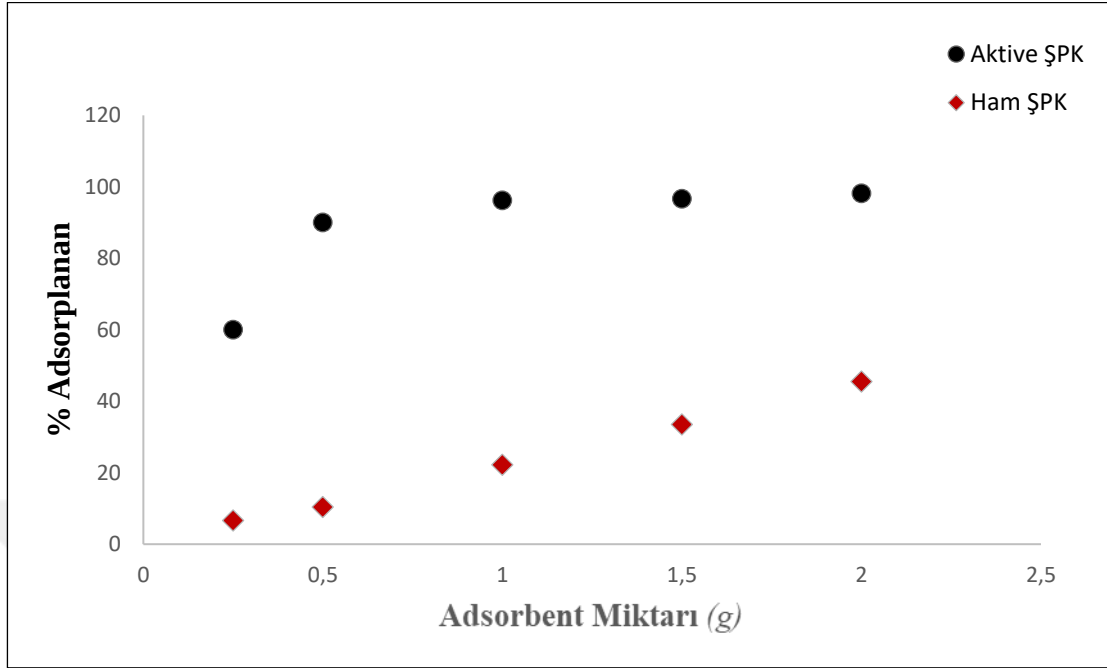
Sülfonat iyonları (SO_3^-) içeren boyalar anyonik boyalardır ve pozitif yüklü adsorplayıcılara adsorplanabilirler. pH'ın azalmasıyla aktive ŞPK ve ham ŞPK yapısında OH^- bulunduğu için anyonik boyanın pozitif yükünü çekerek adsorpsiyon kapasitesinin az miktarda artmasına neden olduğu belirlenmiştir. pH 2 değerinde adsorpsiyon kapasitesinin maksimum düzeyde olduğu görülmüştür. Maliyeti düşük tutma açısından diğer deneylerde serbest pH'ta çalışılmıştır.

4.6. RM'in Adsorpsiyonunda Adsorban Miktarının Etkisi

Ham ŞPK ve aktive ŞPK adsorbanlarında (0.25 – 0.5 – 1 – 1.5 - 2 gr) miktarlarında 50ppm 50 ml RM çözeltisinin kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinde ; serbest pH değeri, temas süresi ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24. RM adsorpsiyonunda adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi (25°C, serbest pH, 225 rpm, 50 ppm RM çözeltisi)



Şekil 4.25. RM adsorpsiyonunda adsorban miktarının adsorplanma yüzdesi ile ilişkisi (25°C, serbest pH, 225 rpm, 50 ppm RM çözeltisi)

Çizelge 4.6. RM adsorpsiyondan adsorbent parametreleri ile aktive ŞPK ile ham ŞPK'ın karşılaştırılması

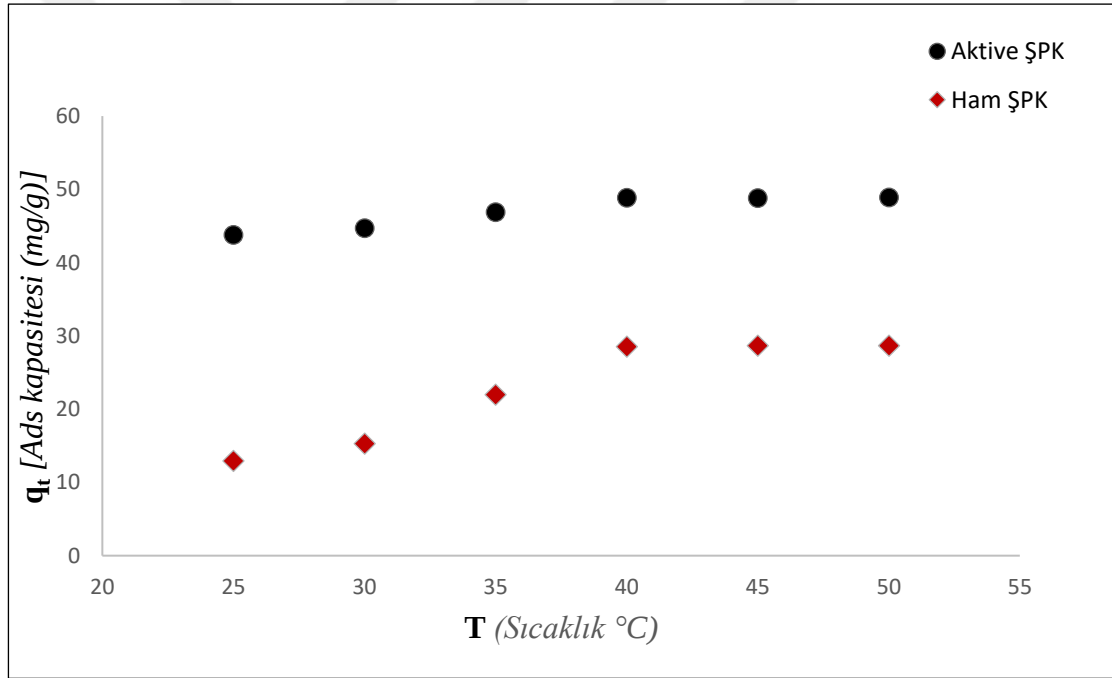
Adsorbent miktarı (gr)	AKTİVE ŞPK (%) (% Adsorplanan)	HAM ŞPK (%) (% Adsorplanan)
0,25	60,002	6,604
0,50	90,066	10,420
1,00	96,180	22,248
1,50	96,658	33,492
2,00	98,186	45,492

RM'in adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de belirtilmiştir. Aktive ŞPK miktarı 0.25 g/L'den 0.5 g/L'ye arttığında adsorpsiyon yüzdesi 60.02'den 90.07'a hızla artmıştır. Ham ŞPK miktarı ise yüzdesi 6,60'den 10,04 yükselmiştir. Aktive ŞPK adsorplanma yüzdesi daha yüksektir. Bunun nedeni katyonik yapıli adsorbent oluşu ve adsorpsiyon site sayısının artmasıdır. Adsorban miktarı 0.5 - 1 g/L arasındaki artma hızı çok düşüktür. Bu durumda adsorpsiyon

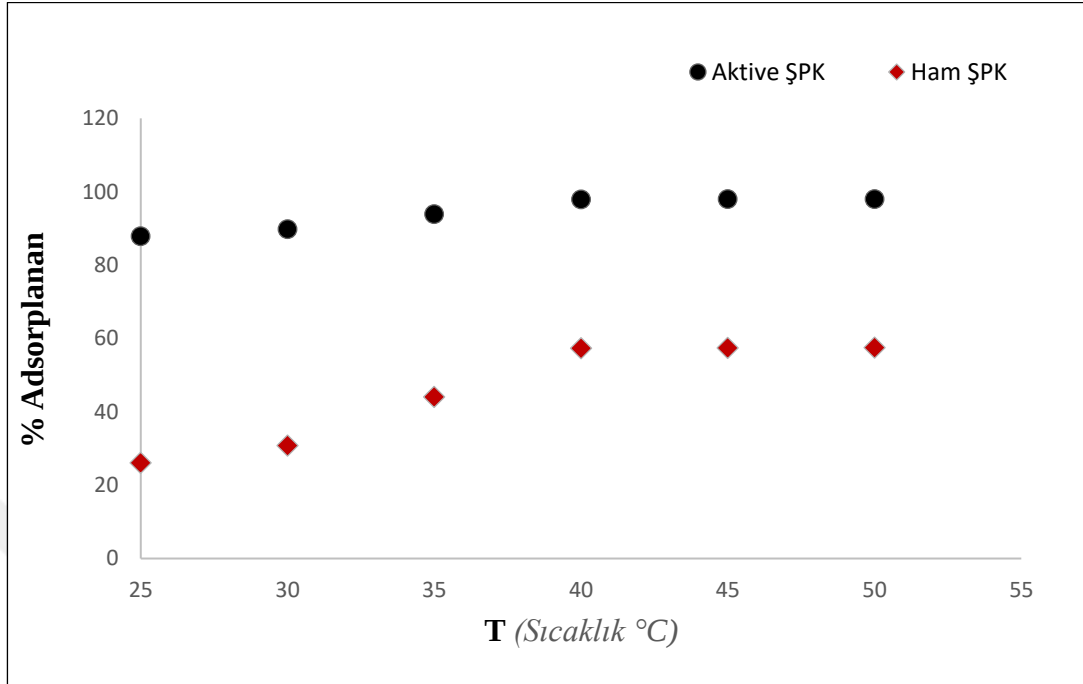
kapasitesi, adsorban miktarının artmasıyla azalmıştır. Ayrıca azalma hızı düşük dozajlarda daha fazla olmaktadır.

4.7. RM'in Adsorpsiyonunda Sıcaklık Değişiminin Etkisi

Başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35, 40, 45, 50°C) adsorplanan değişim miktarı Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de incelenmiştir. Bu deneylerde pH, adsorban miktarı ve temas süresi sabit tutulmuştur. Sonuçlara göre, sıcaklığın adsorplanan miktar üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu tespit edilmektedir.



Şekil 4.26. RM adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin etkisi (Serbest pH, 0.5g adsorban, 225 rpm, 50 ppm RM çözeltisi)



Şekil 4.27. RM adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin yüzde adsorplanma etkisi (Serbest pH, 0.5g adsorban, 225 rpm, 50 ppm RM çözeltisi)

Çizelge 4.7. RM adsorpsiyonu sıcaklık parametreleri ile adsorbentlerin karşılaştırılması

SICAKLIK(°C)	AKTİVE ŞPK (% Adsorplanan)	HAM ŞPK (% Adsorplanan)
25	87,860	26,060
30	89,818	30,760
35	93,855	44,030
40	97,892	57,300
45	97,976	57,400
50	98,016	57,480

Bu sonuçlara göre ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanlarının 50 ppm çözelti konsantrasyonunda ve 40°C’de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 57,480 ve 97.892 mg/g olarak görülmektedir.

Yapılan bütün deney parametreleri Çizelge 4.8’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.8. RM adsorpsiyonu deney parametreleri ve seçilen parametreler

Parametreler	Değerler						
Başlangıç Konsantrasyonu	25ppm		50ppm*		75ppm		100ppm
Temas Süresi	1	5	10	30	60	120*	180
Sıcaklık	25*	30		35	40	45	50
pH	2	4	5.69*	6	8		10
Adsorban Miktarı	0.25	0.5*		1,0	1,5		2

*Sabit seçilen parametreler

4.8. Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalar, RM'nin adsorban üzerine adsorpsiyon prosesinin kinetiğinin kontrol edilmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyon hızını bulmak için literatürde uygulanan kinetik modeller; Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon'u incelenmektedir.

4.8.1. Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modeli

Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları üzerine RM adsorpsiyonu yapılan deneylerden elde edilen grafikler Şekil 4.28 ve 4.29'da ve Çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4.1)$$

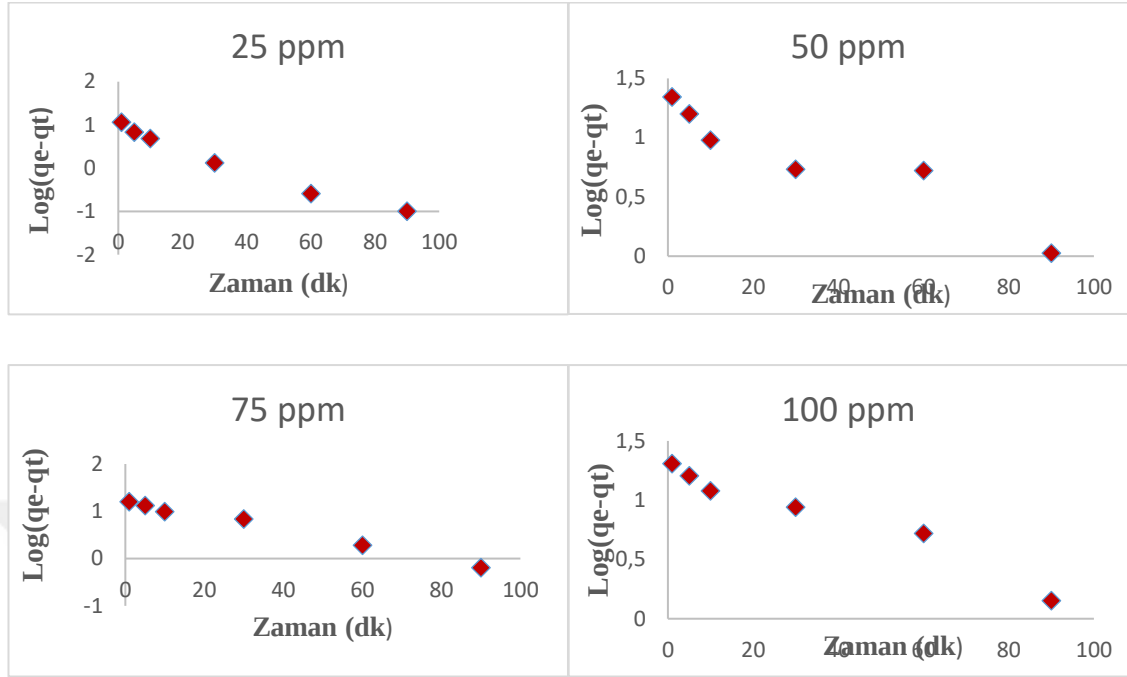
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (4.2)$$

Burada;

q_e (mg/g) : denge anında adsorplanan miktar

q_t (mg/g) : herhangi bir t anında adsorplanan miktar

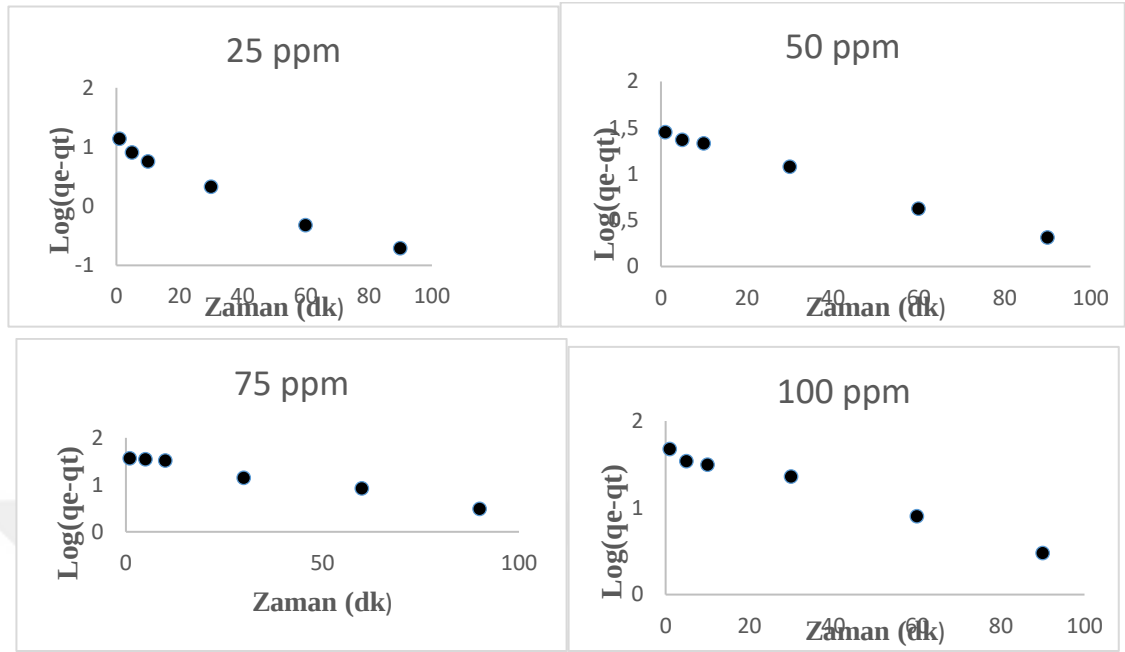
k^1 (dk^{-1}) : yalancı birinci derece hız sabiti



Şekil 4.28. Ham ŞPK adsorbantı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.9. Ham ŞPK adsorbantı için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Yalancı Birinci Derece model sabitleri	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g) Hesaplanan	R^2	q_e (mg/g) Deneysel
25 ppm	0.05	8,72	0.978	19.51
50 ppm	0.03	14,43	0.897	27,39
75 ppm	0.02	17,62	0.892	14.61
100 ppm	0.03	19,11	0.963	35.76



Şekil 4.29. Aktive ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.10. Aktive ŞPK adsorbanı için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Yalancı Birinci Derece model sabitleri	$k_1 \text{ (dk}^{-1}\text{)}$	$q_e \text{ (mg/g)}$ Hesaplanan	R^2	$q_e \text{ (mg/g)}$ Deneysel
25 ppm	0.05	10.43	0.981	22.82
50 ppm	0.03	28.26	0.985	43.92
75 ppm	0.03	38.93	0.987	56.90
100 ppm	0.03	45.76	0.986	71.36

4.8.2. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli

Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları olarak yapılan deneylerden elde edilen grafikler Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de ve Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de gösterilmiştir.

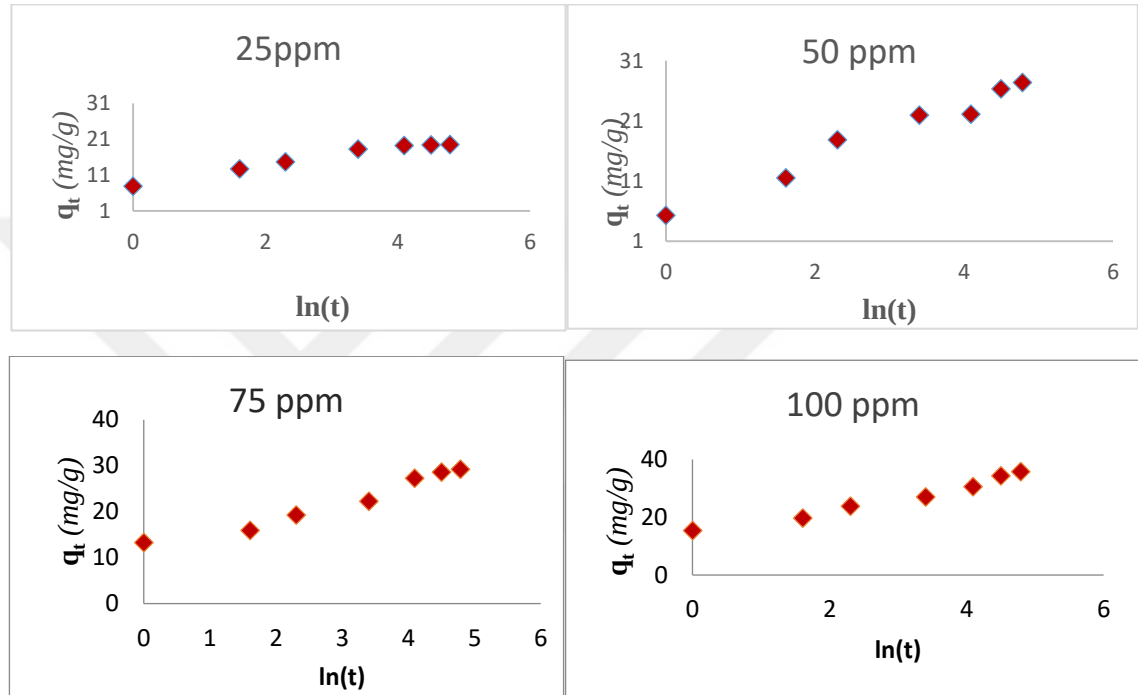
$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e) \quad (4.3)$$

Burada;

$k_2(\text{dk}^{-1})$: yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti

$q_t (\text{mg/g})$: herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş madde miktarı

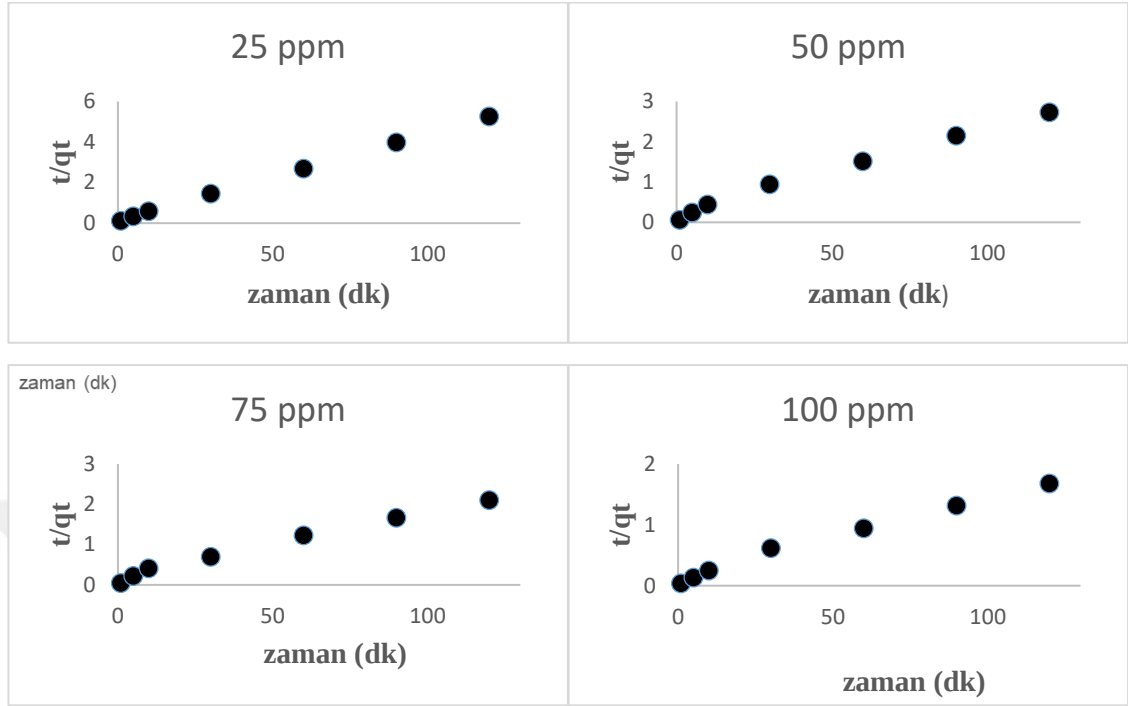
$q_e (\text{mg/g})$: yalancı 2. Mertebe adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesidir.



Şekil 4.30. Ham ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.11. Ham ŞPK adsorban için Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Yalancı ikinci derece model sabitleri	$k_2 (\text{dk}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$ Hesaplanan	R^2	$q_e(\text{mg/g})$ Deneyssel
25 ppm	0.02	19.87	0.999	19.51
50 ppm	0.01	28.51	0.998	27.39
75 ppm	0.01	28.41	0.998	14.61
100 ppm	0.01	37.30	0.996	35.75



Şekil 4.31. Aktive ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.12. Aktive ŞPK adsorban için Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Yalancı ikinci derece model sabitleri	$k_2 (dk^{-1})$	$q_e(mg/g)$ Hesaplanan	R^2	$q_e(mg/g)$ Deneyssel
25 ppm	0.01	23.34	0.998	22.82
50 ppm	0.01	43.09	0.999	43.92
75 ppm	0.002	59.84	0.998	56.89
100 ppm	0.002	74.07	0.997	71.36

4.8.3. Elovich reaksiyon kinetiği modeli

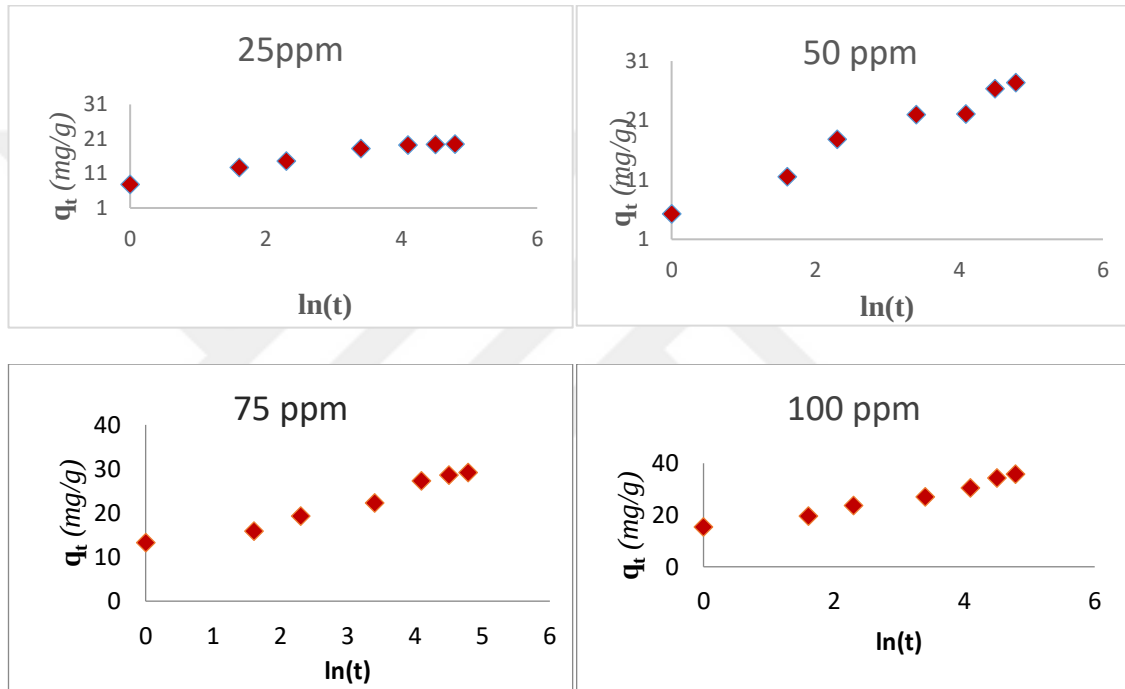
Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları olarak yapılan deneylerden elde edilen grafikler Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de ve Çizelge 4.13 ve 4.14’de gösterilmiştir.

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (4.4)$$

Burada;

α : grafiğin eğimi

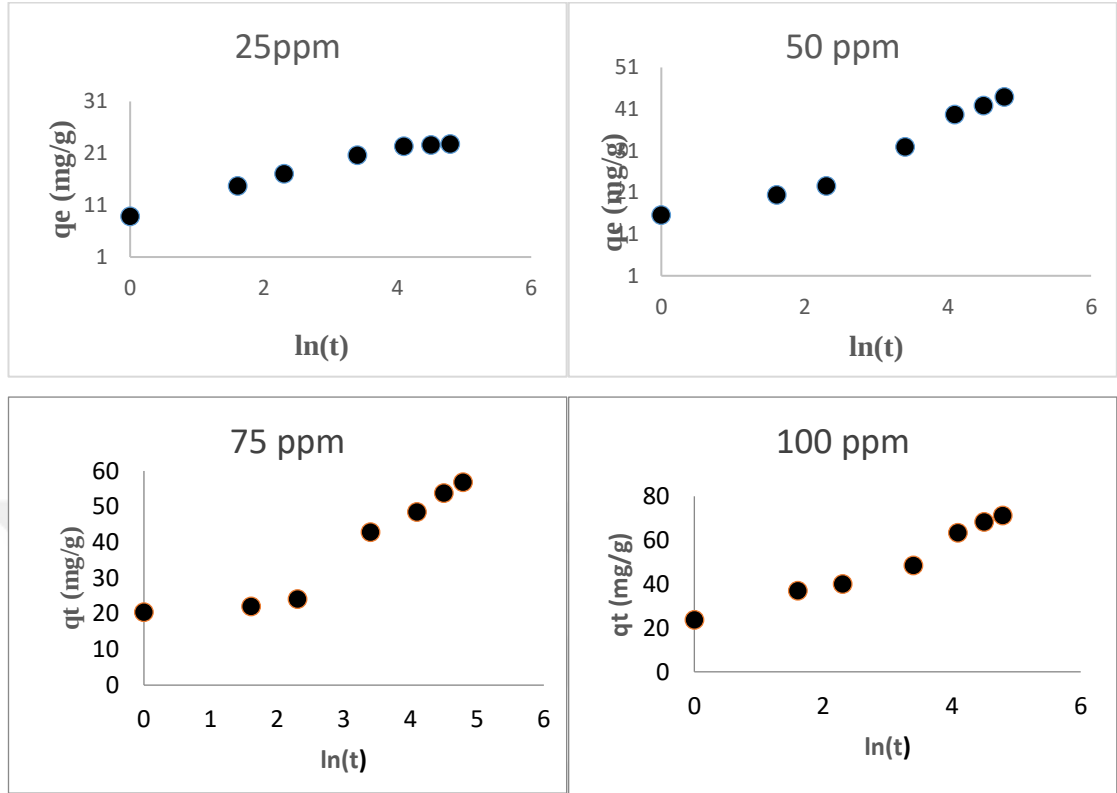
β : grafiğin kesişim noktası



Şekil 4.32. Ham ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Elovich reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.13. Ham ŞPK adsorbanı için Elovich reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Elovich model sabitleri	α (mg/g.dk)	β (mg/g.dk)	R^2
25 ppm	74.70	0.40	0.972
50 ppm	88.55	0.21	0.986
75 ppm	93.31	0.28	0.961
100 ppm	113.10	0.23	0.972



Şekil 4.33. Aktive ŞPK adsorbantı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Elovich reaksiyon kinetiği model

Çizelge 4.14. Aktive ŞPK adsorbantı için Elovich reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.

Elovich model sabitleri	α (mg/g.dk)	β (mg/g.dk)	R^2
25 ppm	76.63	0.33	0.979
50 ppm	41.95	0.16	0.946
75 ppm	40.02	0,12	0.889
100 ppm	77.89	0.10	0.859

4.8.4. Partikül İçi Difüzyonu reaksiyon kinetiği modeli

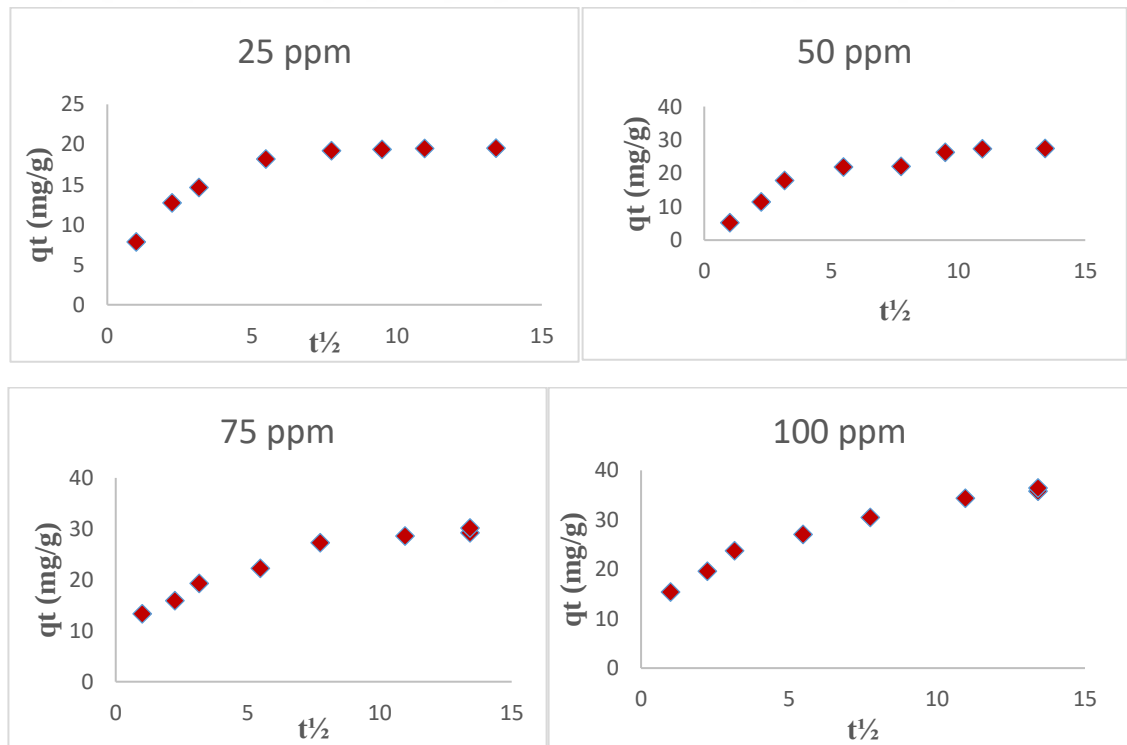
Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları olarak yapılan deneylerden elde edilen grafikler Şekil 7.33, 7.34’de ve Çizelge 4.15, 4.16’da gösterilmiştir.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (7.5)$$

Burada;

K_i (dk^{-1}): Partikül içi difüzyon sabiti

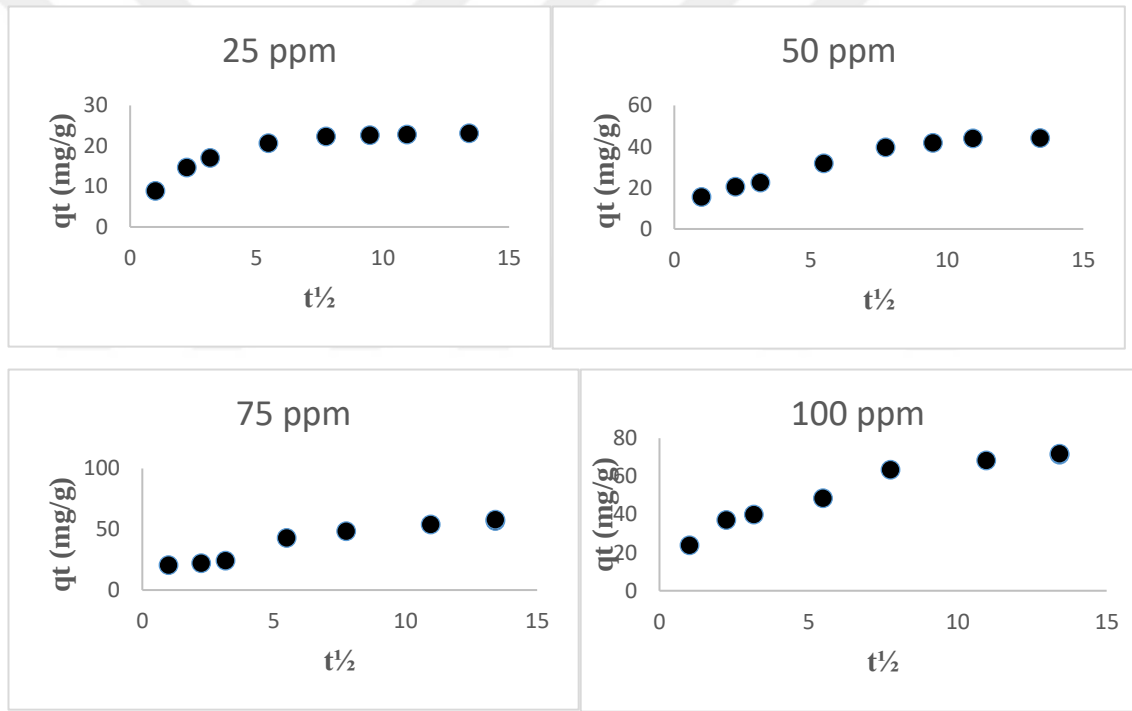
q_t (mg/g) : dengede adsorplanan adsorban miktarı



Şekil 4.34. Ham ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.15. Ham ŞPK adsorbanı için Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Partikül İçi Difüzyon Model Sabitleri	k_i (mg/g.dk ²)	C	R ²
25 ppm	0.83	10.84	0.736
50 ppm	1.65	8.96	0.827
75ppm	1.25	14.26	0.918
100 ppm	1.52	18.93	0.944



Şekil 4.35. Aktive ŞPK adsorbanı ile 25, 50, 75, 100 ppm RM adsorpsiyonunun Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.16. Aktive ŞPK adsorbanı için Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Partikül İçi Difüzyon Model Sabitleri	k_i (mg/g.dk ²)	C	R ²
25 ppm	1.01	12.31	0,963
50 ppm	1.03	15.79	0,926
75ppm	1.03	18.51	0,925
100 ppm	1.04	27.66	0.932

Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları için adsorbsiyon kinetik model değerleri ve Çizelge 4.17 ve 4.18 gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. Ham ŞPK adsorbanı için adsorpsiyon kinetik modellerinin değerleri

Kinetik model	Parametreler	Konsantrasyon			
		25ppm	50ppm	75ppm	100ppm
Yalancı Birinci Derece	k_1	0.05	0.03	0.02	0.03
	q_e	8.72	14.43	17.62	19.11
	R ²	0.978	0.897	0.892	0.963
Yalancı İkinci Derece	k_2	0.02	0.04	0.01	0.04
	q_e	19.87	28.51	28.41	37.30
	R ²	0.985	0.988	0.97	0.96
Elovich	A	74.70	88.55	93.31	113.10
	B	0.40	0.21	0.28	0.23
	R ²	0.97	0.98	0.96	0.97
Partikül İçi Difüzyon	k_i	0.83	1.65	1.25	1.52
	C	10.84	8.96	14.26	18.93
	R ²	0.74	0.83	0.92	0.94
Deneysel	q_e	19.51	27.92	29.22	35.75

Çizelge 4.18. Aktive ŞPK adsorbanı için adsorpsiyon kinetik modellerinin değerleri

Kinetik model	Parametreler	Konsantrasyon			
		25ppm	50ppm	75ppm	100ppm
Yalancı Birinci Derece	k_1	0.05	0.03	0.03	0.03
	q_e	10.43	28.52	38.93	45.76
	R^2	0.978	0.989	0.97	0.986
Yalancı İkinci Derece	k_2	0.01	0.01	0.002	0.002
	q_e	23.34	43.09	59.84	74.08
	R^2	0.998	0.999	0.999	0.996
Elovich	A	76.63	41.95	40.02	77.73
	B	0.33	0.16	0.12	0.10
	R^2	0.98	0.95	0.89	0.86
Partikül İçi Difüzyon	k_i	1.01	1.03	1.03	1.04
	C	12.31	15.79	18.51	27.66
	R^2	0.96	0.93	0.93	0.93
Deneysel	q_e	22.82	43.92	56.89	71.36

Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları ile adsorpsiyon kinetik parametreleri incelenerek, Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18 ‘de görüldüğü gibi korelasyon katsayısı her iki adsorbentte de Yalancı Birinci Mertebe Modeli ile Yalancı İkinci Mertebe modeli diğer kinetik modellerine göre en yüksek değer olarak tespit edilmiştir ve birbirlerine çok yakın olduğundan Çizelge 4.19’da görüldüğü gibi iki model ve deneysel parametrelere bakılarak adsorpsiyon kapasitesi Yalancı İkinci Mertebe Modeli ile uyumludur. Bu yüzden Ham ŞPK ve Aktive ŞPK üzerine RM’nin adsorpsiyon davranışını tanımlamak için Yalancı İkinci Mertebe kinetik modeli kullanılacağını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.19. Kinetik model ve deneysel parametrelerin kıyaslanması

		Parametreler	Ham ŞPK				Aktive ŞPK			
			Konsantrasyon(ppm)				Konsantrasyon(ppm)			
			25	50	75	100	25	50	75	100
Kinetik Model	Yalancı derecede 1.	q_e	8.72	14.43	17.62	19.11	10.43	28.52	38.93	45.76
		R^2	0.978	0.897	0.892	0.963	0.978	0.989	0.97	0.986
	Yalancı derecede 2.	q_e	19.87	28.51	28.41	37.30	23.34	43.09	59.84	74.08
		R^2	0.985	0.988	0.97	0.96	0.998	0.999	0.999	0.996
Deney	Deneysel	q_e	19.51	27.92	29.22	35.75	22.82	43.92	56.89	71.36

4.9. İzoterm Çalışmaları

Bu çalışmalarının amacı deneysel verileri kullanarak en uyumlu adsorpsiyon izotermine belirlenmesidir. Literatürde adsorpsiyon çalışmalarını belirli bir modelle tanımlayabilmek için birçok model çalışılmıştır. RM'in farklı başlangıç konsantrasyonlarından elde edilen adsorpsiyon sonuçlarına göre en yaygın olarak; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri bu tez çalışmasında uygulanmıştır. Bu çalışma 298, 303, 308, 313,318, 323 K sıcaklıkları arasında yürütülmüştür.

4.9.1. Langmuir izotermi

Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de ve verileri Çizelge 4.20'de gösterilmiştir. Hesaplama aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + (1/K_L \cdot q_m) \quad (4.6)$$

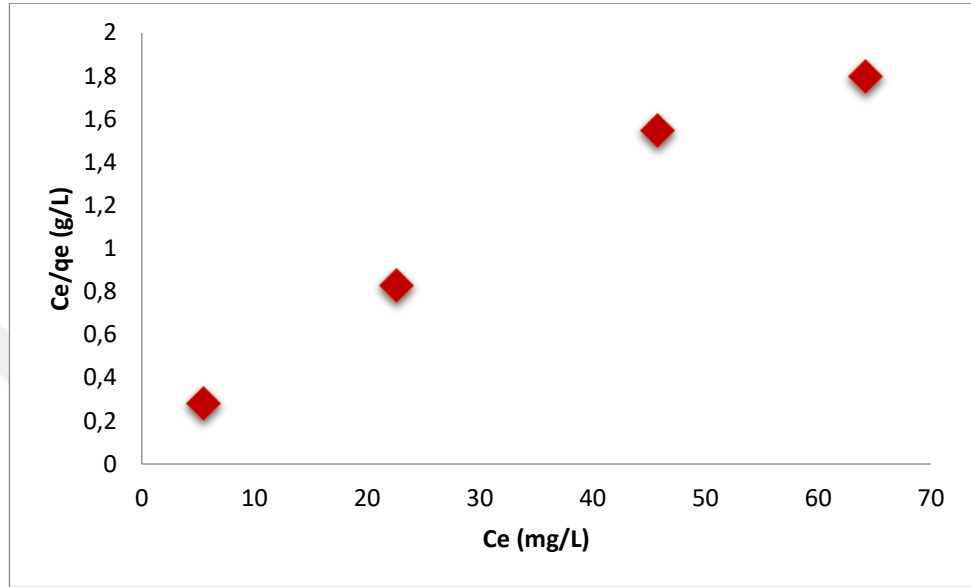
Burada;

q_e (mg/g) : adsorban üzerine adsorplanan RM'in denge miktarı.

q_m (mg/g) : adsorbanın tek tabaka adsorpladığı miktardır.

C_e (mg/L) : RM'i çözeltisi denge konsantrasyonudur.

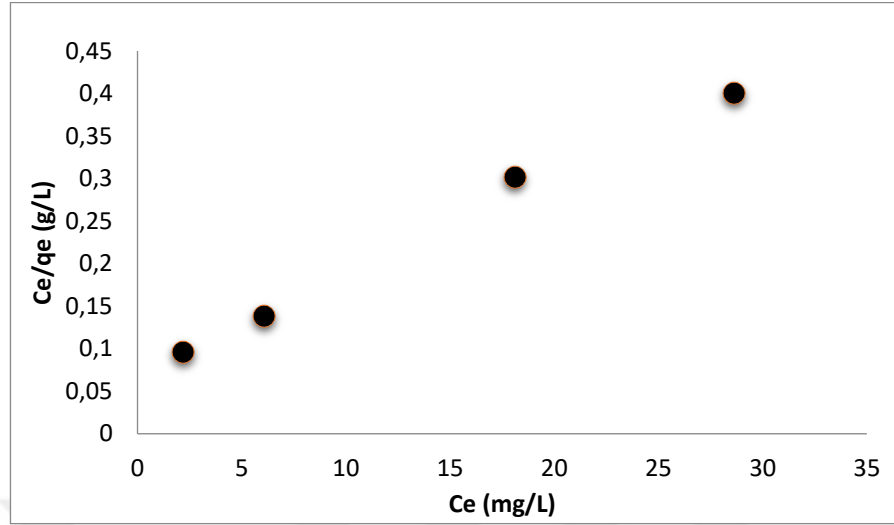
K_L (L/mg) : Langmuir sabitidir.



Şekil 4.36. Ham ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Langmuir izoterm grafiği

Çizelge 4.20. Ham ŞPK adsorbanı için Langmuir izotermi elde edilen verileri

Langmuir İzoterm Sabiti	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
25ppm (25°C)	37.74	0.13	0.98	0.95
50ppm (25°C)	37.74	0.13	0.98	0.83
75ppm (25°C)	37.74	0.13	0.98	0.70
100ppm (25°C)	37.74	0.13	0.98	0.63



Şekil 4.37. Aktive ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Langmuir izoterm grafiği

Çizelge 4.21. Aktive ŞPK adsorbanı için Langmuir izotermi elde edilen verileri

Langmuir İzoterm Sabiti	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
25ppm (25°C)	84.75	0.16	0.99	0.98
50ppm (25°C)	84.75	0.16	0.99	0.93
75ppm (25°C)	84.75	0.16	0.99	0.82
100ppm (25°C)	84.75	0.16	0.99	0.75

4.9.2. Freundlich İzotermi

Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da ve verileri Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.23’de gösterilmiştir. Hesaplamada aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

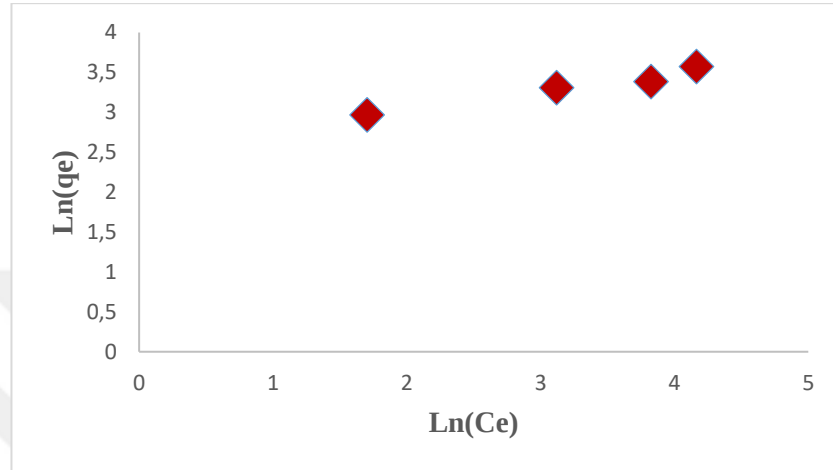
$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (7.7)$$

Burada;

q_e (mg/g) : adsorban üzerine adsorplanan dengedeki MY'nin miktarıdır.

K_F (L/mg) : adsorpsiyon kapasitesini gösteren ampirik bir sabittir.

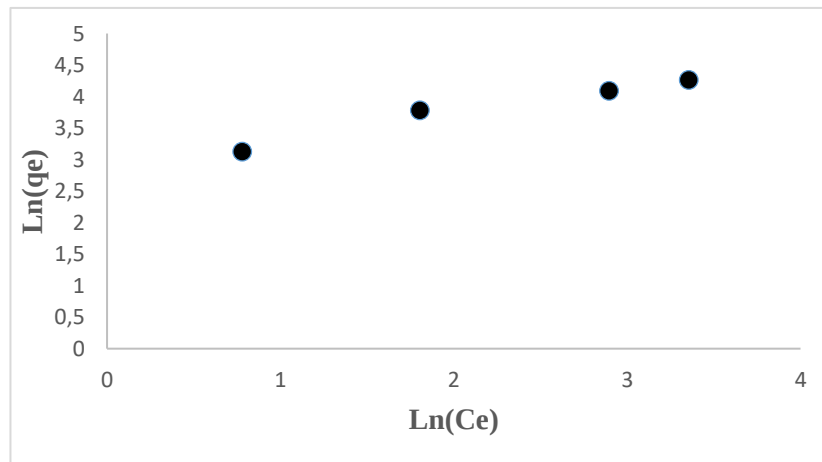
C_e (mg/L) : RM'in çözeltisi denge konsantrasyonudur.



Şekil 4.38. Ham ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 4.22. Ham ŞPK adsorbanı Freundlich izotermi elde edilen verileri

Freundlich İzoterm Sabitleri	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n (gr/L)	R ²
25°C	2.59	0.23	0.97



Şekil 4.39. Aktive ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 4.23. Aktive ŞPK adsorbanı Freundlich izotermi elde edilen verileri

Freundlich Izoterm Sabitleri	$K_f \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$	$n \text{ (gr/L)}$	R^2
25 °C	2.7	0.43	0.96

4.9.3. Temkin izotermi

Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de ve verileri Çizelge 4.24 ve Çizelge 4.25’de gösterilmiştir. Hesaplama aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (4.8)$$

$$B_T = RT/b \quad (4.9)$$

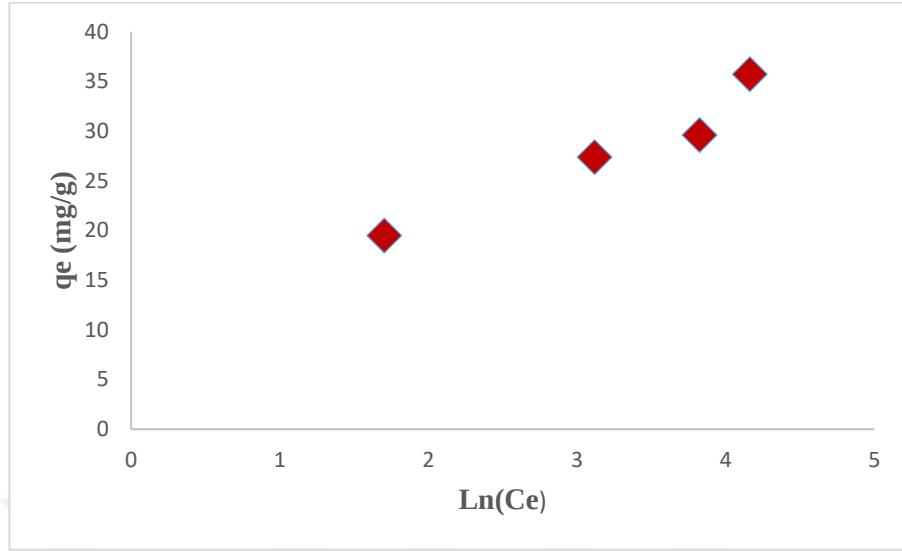
Burada;

B_T : temkin sabiti

$K_T \text{ (L/g)}$: denge bağ sabiti

$b \text{ (j/mol)}$: adsorpsiyon ısıyla ilgili değer

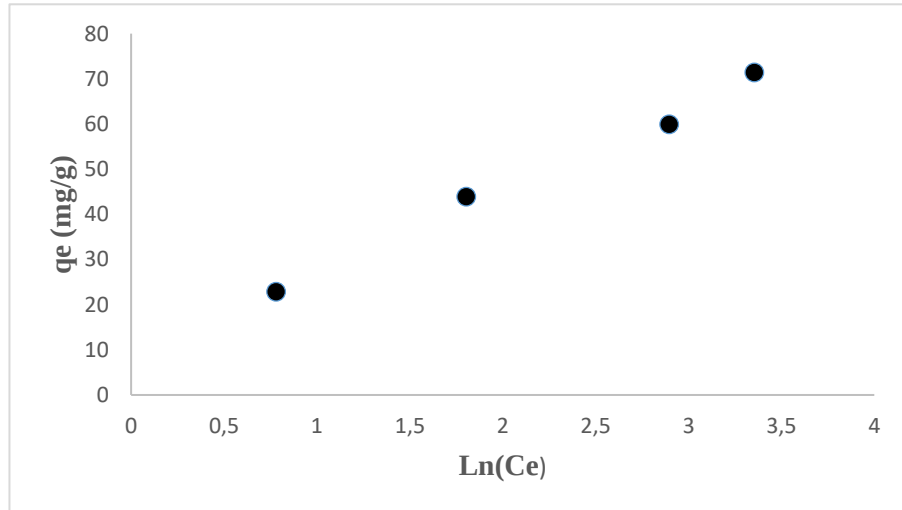
$R \text{ (kj/mok. K)}$: gaz sabiti



Şekil 4.40. Ham ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Temkin izoterm grafiği

Çizelge 4.24. Ham ŞPK adsorbanı için Temkin izoterm elde edilen verileri

Temkin İzoterm Sabitleri	b (kJ/mol)	K_T (L/gr)	B	R^2
25°C	275.44	0.89	0.59	0.94



Şekil 4.41. Aktive ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Temkin izoterm grafiği

Çizelge 4.25. Aktive ŞPK adsorbanı için Temkin izoterm elde edilen verileri

Temkin İzoterm Sabitleri	b (kJ/mol)	K _T (L/gr)	B	R ²
25°C	136.23	9.34	18.19	0.99

4.9.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.42 ve Şekil 4.43’de ve verileri Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27’de gösterilmiştir. Hesaplamada aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

$$\ln q_e = \ln q_m + \beta \varepsilon^2 \quad (4.10)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (4.11)$$

Burada;

ε : polanyi potansiyeli

q_e (mg/g) : adsorbanın birim ağırlığınca tutulan RM’in miktarı

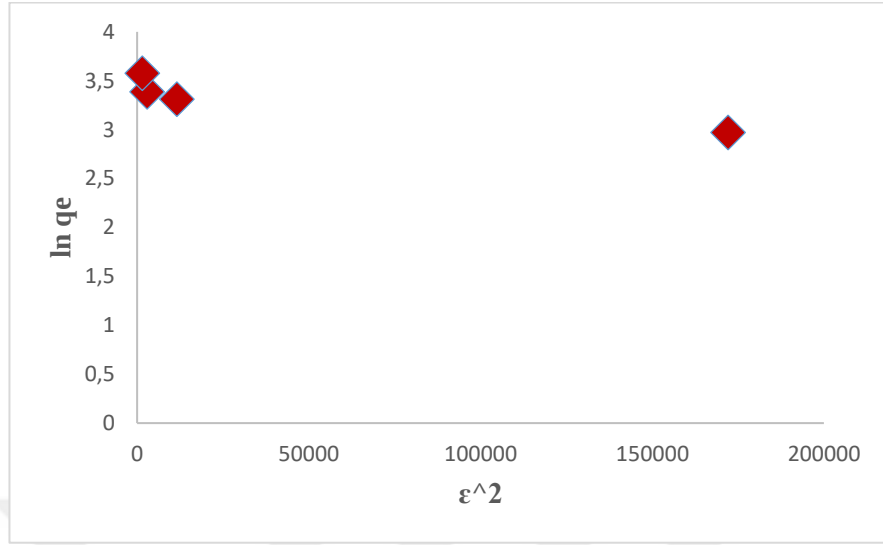
q_m (mg/g) : adsorbanın maksimum kapasitesi

C_e (mg/L) : RM’i çözeltisinin denge konsantrasyonu

β : D-R izoterm sabiti

R (kJ/mol. K) : gaz sabiti

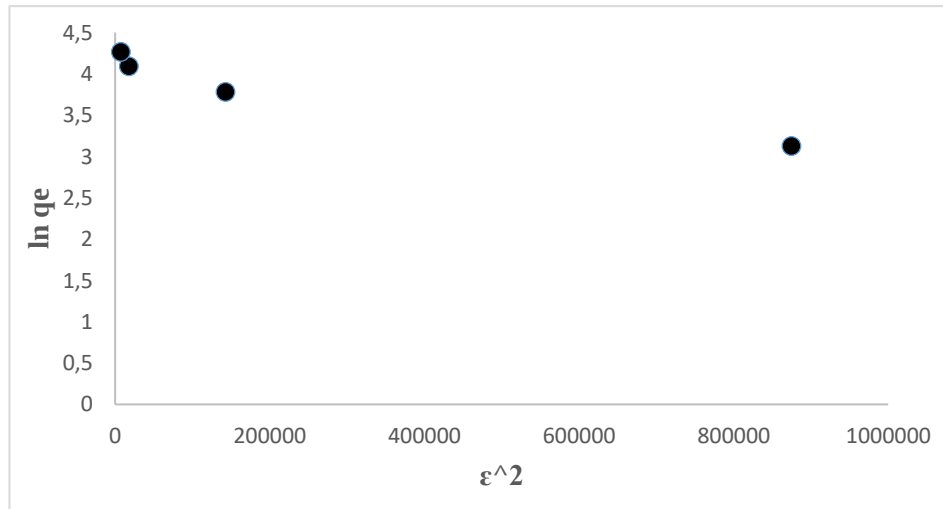
T (K) : sıcaklık



Şekil 4.42. Ham ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izoterm grafiği

Çizelge 4.26. Ham ŞPK adsorbanı için Dubinin-Radushkevich izoterm elde edilen verileri

Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabitleri	q_m (mg/g)	B (mol ² /j ²)	R^2	E (kJ/mol)
25°C	3.44	0.000006	0.84	0.41



Şekil 4.43. Aktive ŞPK adsorbanı için farklı RM konsantrasyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izoterm grafiği

Çizelge 4.27. Aktive ŞPK adsorbanı için Dubinin-Radushkevich izoterm elde edilen verileri

Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabitleri	q_m (mg/g)	B (mol ² /j ²)	R^2	E (kJ/mol)
25°C	4.13	0.000001	0.93	0.77

4.9.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.28’de ve Şeki 4.44, 4.45, 4.46, 4.47’de gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında maddelerimizin Bet yüzey alanını ölçmek için Micromeritics 3Flex cihazı kullanılmıştır.

Çizelge 4.28. Adsorbanların yüzey analiz sonuçları

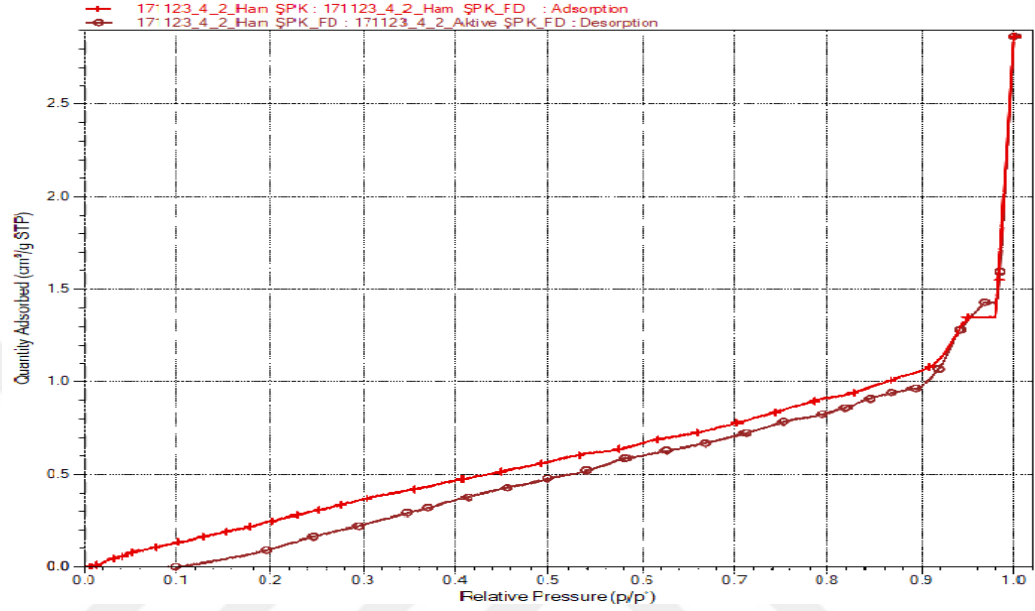
	Yüzey Alanı (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Por Çapı (nm)
Adsorbanlar	S	V	dp
Ham ŞPK	1.7244	0.002071	4.8038
Adsorpsiyon sonrası Ham ŞPK	0.1230	0.001408	15.7823
Aktive ŞPK	2.9406	0.003509	4.7736
Adsorpsiyon sonrası Aktive ŞPK	2.6368	0.002867	4.3492

BET analiz sonuçlarına göre $p/p^\circ = 0.277$ olarak hesaplanmıştır.

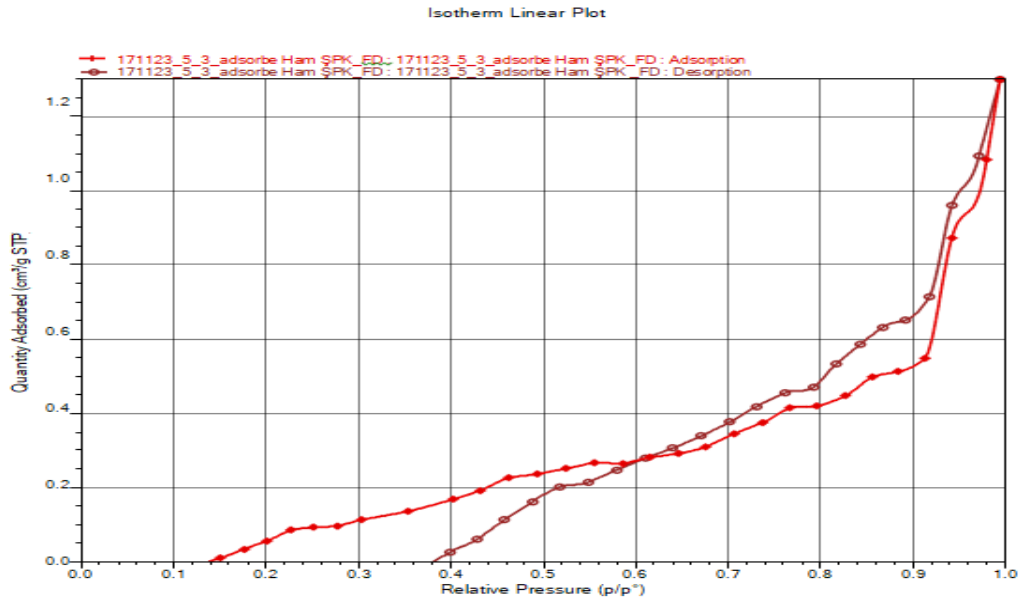
Yüzey alanı Brunauer-Emmett Teller (BET) nitrojen adsorpsiyon tekniği ile ölçülmüştür. Adsorbentin yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por çapı Çizelge 4.28 gösterildiği gibi bulunmuştur.

Ham ve aktive ŞPK adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi Şekil 4.49, Şekil 4.50, Şekil 4.51, Şekil 4.52’de verilmiştir. İzoterm incelendiğinde II. tip izoterme benzemekte olduğu için fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği olabileceği görülmüştür. Ayrıca

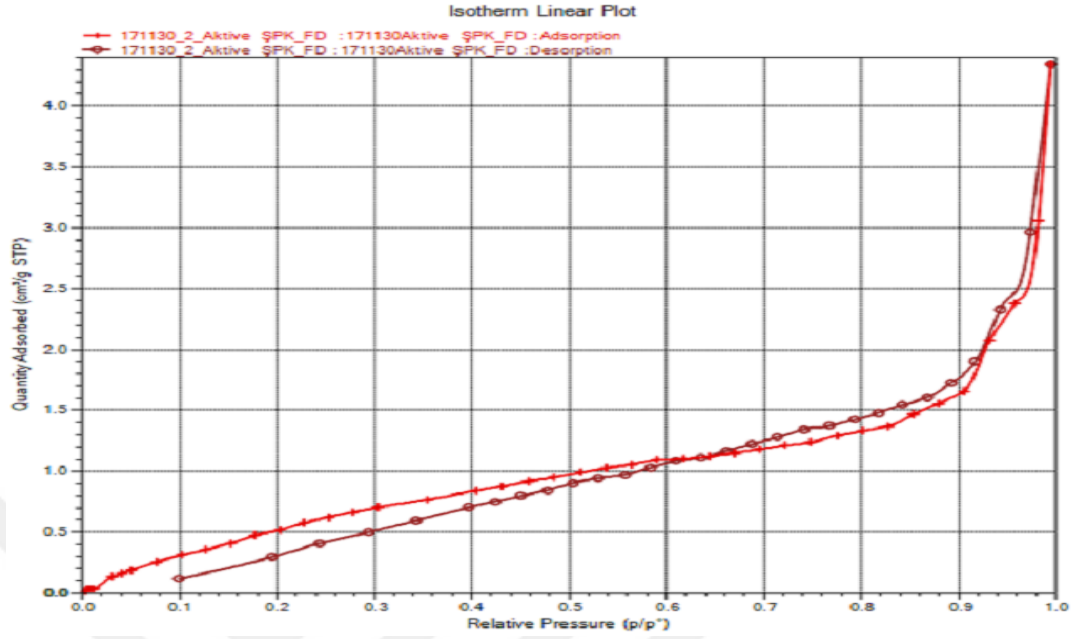
ortalama gözenek çapının değerinin 20 nm altında olduğu için mikro gözenekli yapıya sahip olduğunu gösterir. P/P_0 değeri çoklu tabaka adsorpsiyonunu mümkün kılmaktadır.



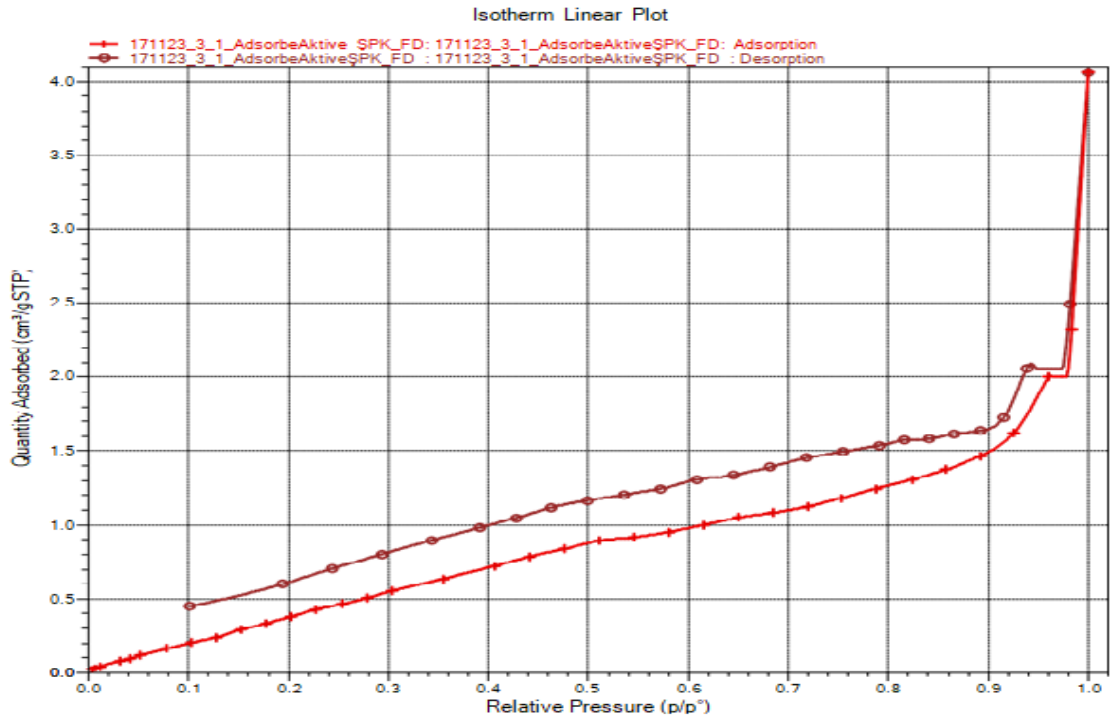
Şekil 4.44. Adsorpsiyon öncesi Ham ŞPK adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği



Şekil 4.45. Adsorpsiyon sonrası Ham ŞPK adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği



Şekil 4.46. Adsorpsiyon öncesi Aktive ŞPK adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği



Şekil 4.47. Adsorpsiyon sonrası Aktive ŞPK adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği

4.10. Termodinamik Çalışmalar

Bu tez çalışmasında Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları üzerine yapılan deneylerden elde edilen adsorpsiyonun termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35, 40, 45, 50°C) deneyler yapılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar kullanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler, katı-sıvı ara yüzeyi üzerine çözüldüğü 1 mol çözünenin transferinden dolayı adsorpsiyon işlemlerinde standart entalpi ΔH° , standart entropi ΔS° ve standart Gibbs enerjisi ΔG° değişimleri bulunmaktadır. Bu parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak bulunmuştur.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (4.12)$$

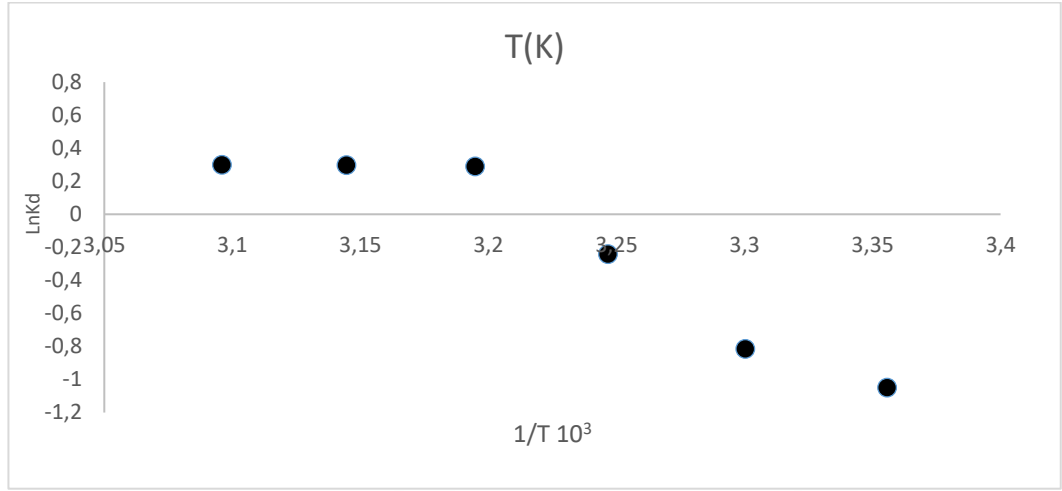
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.13)$$

Eşitlik 4.12 ve 4.13'ün modifiye edilmesiyle eşitlik 4.14 bulunmuştur.

$$\ln K_D = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (4.14)$$

$$K_D = q_e / C_e \quad (4.15)$$

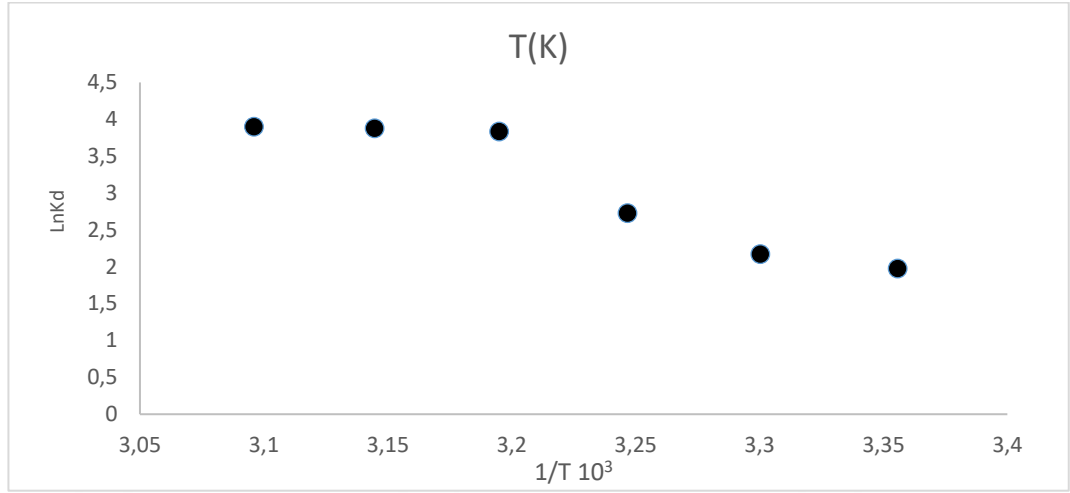
Buna göre deneysel veriler kullanılarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılım katsayısı $\ln K_D$ değerleri $1/T \cdot 1000$ 'ye karşı grafik edilip Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da verilmiştir. Elde edilen grafiğin eğiminden ΔH° , kesim noktasından ΔS° değerleri elde edilmiştir. Sonra $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ eşitliği kullanılarak her bir sıcaklıktaki ΔG° değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.48. Ham ŞPK adsorbanı ile gerçekleştirilen RM'in adsorpsiyon termodinamiğinin grafiği

Çizelge 4.29. Ham ŞPK adsorbanı ile gerçekleştirilen RM'in adsorpsiyon termodinamik parametreleri

T (°C) sıcaklık	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (J/mol)
298	48.86	0.016	-0.53
303	48.86	0.016	-1.31
308	48.86	0.016	-2.08
313	48.86	0.016	-2.86
318	48.86	0.016	-3.64
323	48.86	0.016	-4.42



Şekil 4.49. Aktive ŞPK adsorbanı ile gerçekleştirilen RM'in adsorpsiyon termodinamiğinin grafiği

Çizelge 4.30. Aktive ŞPK adsorbanı ile gerçekleştirilen RM'in adsorpsiyon termodinamik parametreleri

T (°C) sıcaklık	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (J/mol)
298	72.65	0.26	-4.76
303	72.65	0.26	-6.06
308	72.65	0.26	-7.35
313	72.65	0.26	-8.65
318	72.65	0.26	-9.96
323	72.65	0.26	-11.25

Çizelge 4.29 ve Çizelge 4.30'da görüldüğü gibi ΔH° değeri 0'dan büyük olduğu için, endotermik olarak gerçekleşmektedir. ΔH° değeri sırasıyla; Van der Waals kuvvetleri için 4-10 (kJ/mol), hidrofobik bağ kuvvetleri için 5 (kJ/mol), hidrojen bağ kuvvetleri için 2-40 (kJ/mol), dipol bağ kuvvetleri için 2-29 (kJ/mol) ve kimyasal kuvvetler için >60 (kJ/mol) olarak verilmektedir (Njoku *et al.* 2014).

Standart entropi değerleri (ΔS°) Ham ŞPK ve Aktive ŞPK için pozitif olarak

bulunmuştur. ΔS° değerinin pozitif çıkması ise adsorbent ile boyar madde arasında yapısal bir değişimin olabileceğine işaret etmektedir.

ΔG° değerleri ise; $-20(\text{kJ/mol}) < \Delta G^\circ < 0$ arasında ise fiziksel, -80 ile -40 (kJ/mol) arasında kimyasal, -20 ile -40 (kJ/mol) değerlerin arasındaysa iyonik olarak tanımlanmaktadır. Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanın ΔG° değerleri negative olduğu için sıcaklık arttıkça azalmaktadır ve fiziksel adsorpsiyon kabul edilir. Bu nedenle adsorpsiyon kendiliğinden oluşmaktadır (Şahan and Öztürk 2014).

4.11. Ham ŞPK ve Aktive ŞPK Adsorbanların Optimum Şartlarda Adsorpsiyonu

Yapılan analizde Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanların optimum karşılaştırılması yapılmıştır. Çizelge 4.31’de görüldüğü gibi aktivasyonlu ŞPK adsorpladığı yüzde 99.498 dir burada çıkardığımız sonuç asitle aktivasyon yapılan ŞPK daha iyi sonuç vermiştir bu yüzden Ham ŞPK’ya göre daha verimli bir adsorbenttir. Alternatif adsorbent olarak ideal bir adsorbandır.

Çizelge 4.31. Ham ŞPK ve aktive ŞPK adsorbanların optimum şartlarda adsorpsiyonun karşılaştırılması

Boya Konsantrasyonu	Adsorbent miktarı	Sıcaklık	rpm		
50 PPM	1 GR	40(°C)	225		
Adsorbent Cinsi	Zaman	A değeri	C	Qt(mg/g)	Ads. Yüzdesi
aktivasyonlu ŞPK	120 dk	0,006	0,251	99.75	99,498
Ham ŞPK	120dk	0,372	19,347	80.64	61,306

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında kesikli proses yöntemi uygulanarak tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde kullanılan red 254 boyarmaddesinin gideriminde maliyet açısından ucuz olan ve atık olan Erzurum Şeker Fabrikasından temin edilen ham şeker pancarı küspesinin ve bunun nitrik asitle aktivasyon yapılan şeker pancarı küspesinin adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Literatür taramalarına göre minimum maliyetle maksimum verimi elde edebilmek için şeker pancarı küspesi çok uygun bir doğal materyaldir.

Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanla Red 254 giderimi işleminde adsorpsiyona etki eden parametreler olarak; adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık, çözelti pH'ı ve çözelti başlangıç konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir.

Adsorban, SEM, BET, XRD, XRF, EDAX, FT-IR, TANECİK BOYUTU, ZETA POTANSİYELİ, TEMAS AÇISI, analizleri ile karakterize edilmiştir. Ham ŞPK ve Aktive ŞPK'nın SEM görüntüsünden yapısı ve BET yüzey alanı değerlerinden adsorpsiyon prosesi için uygun bir materyal olduğu belirlenmiş ve vurgulanmıştır. XRD, XRF, FT-IR ve EDAX analizleri ile Ham ŞPK ve Aktive ŞPK yapısı incelenip içeriği belirlenmiştir.

Adsorpsiyon denge süresinin 120 dk olduğu tesbit edildi. Adsorpsiyon prosesinde başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. Ham ŞPK ve Aktive ŞPK için pH'ın 5.69 değerinde sabit koşullarda RM'nin giderim yüzdesi 40°C sıcaklıkta, 60 dakika temas süresinde ve 50 ppm'de sırasıyla %61.31, %99,50 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre serbest pH altında ve 25°C ortam sıcaklığında sırasıyla; boya konsantrasyonu 50 ppm, temas süresi 120 dk ve adsorban miktarının 0.5g olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi belirlemede, deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermi ile ilişkili olarak analiz edilerek korelasyon katsayıları tespit edilmiştir ve Langmuir izotermi korelasyon katsayısı 0.99 olduğundan en uyumlu izoterm modeli bulunmuştur.

Adsorpsiyon kinetik modeli belirlenmesinde; deneysel veriler Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon kinetik modelleri için denenmiş ve korelasyon katsayıları göz önüne alınmıştır. Sayısal sonuçlara göre Ham ŞPK ve Aktive ŞPK için Yalancı İkinci Derece kinetik modelin korelasyon katsayıları diğer modellere göre yüksek olduğu için en uygun kinetik model olarak kabul edilmiştir.

Adsorpsiyon termodinamiği açısından Ham ŞPK ve Aktive ŞPK adsorbanları için ΔH° (kJ/mol), ΔS° (kJ/molK) ve ΔG° (kJ/mol) değerleri belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre serbest enerji değişimi negatif, entalpi ve entropi değişimi pozitif olarak bulunmuştur. Bulunan serbest enerji değerlerinin -20 (kJ/mol) $<\Delta G^\circ < 0$ şartına uyması nedeniyle kendiliğinden gerçekleşen ve fiziksel bir proses olduğunu gösterilmiştir. Benzer şekilde, ΔH° ve ΔS pozitif değerleri ve buna ek olarak adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde tüm çalışmalarda sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. ΔH° değerinin 0'dan büyük olduğu için, endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Aktive ŞPK, RM'in sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için kullanılabilecek oldukça iyi bir adsorbandır. Ham ŞPK ise aynı amaca hizmet etmekte zayıf kalmaktadır.

Aktive ŞPK adsorplama kapasitesi Ham ŞPK'ın yaklaşık iki kat daha fazladır.

RM'in sulu çözeltilerden giderilmesi için Aktive ŞPK adsorbanının kullanılmasının etkin ve ekonomik olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlar, tekstil endüstrisi atıksularının giderilmesinde Aktive ŞPK adsorbanı Ham ŞPK adsorbanından uygun bir adsorban olduğunu desteklemektedir.

Adsorpsiyon için optimal adsorban değeri bulunmak isteniyorsa, boyar madde konsantrasyonunun da yüksek olmasına ayrıca kullanılan adsorban miktarının fazla olmaması ile beraber başlangıç konsantrasyonu ile orantılı olmasına dikkat edilmelidir.



KAYNAKLAR

- Akar, T., Çelik, S., Akar, S., 2010a. Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyracantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions, *Chemical Engineering Journal*, 160, 466-472.
- Akbulut, S., Gürses, A., Arasan, S., Ejder Korucu, M., Kurt, Z., 2011. Kil Tanelerin (Nanokil) Kristal Yapılarının Poliorganiklerle Desteklenerek Killerin Hidrolik İletkenlik ve Mukavemet Özelliklerinin İyileştirilmesi Proje No: 107Y295, 36-38, Erzurum.
- Akın, A. B. 2006, Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyarmaddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 154 s.
- Akkaya, G., 2005, Supranol Red 3BW (Acid Red 2749) Boyasının *Dicranella varia*'ya biyosorpsiyonuna ortam koşullarının etkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 93 s.
- Aksu, Z. and İsoğlu, İ.A. 2006. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, B137; 418-430.
- Aksu, Z., Gülen, H., 2002, Binary biosorption of iron (III) and iron (III)- cyanide complex ions on *Rhizopus arrhizus*: modelling of synergistic interaction, *Process Biochemistry*, 38, 161-173.
- Aksu, Z., İsoğlu A., 2006, Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 418-430.
- Altundoğan, H.S., Bahar, N., Müjde, B., Tümen, F., 2007, The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr(VI) removal, *Journal of Hazardous Materials* 144 :255-264.
- Andriá-Cerezo, D., M., Llobat-Estellés, M., Mauri-Aucejo, A., R., 199 Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 51, 531-536.
- Ania, C.O., Para, J.B., Menendez, J.A. and Pis, J.J. 2005. Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85, 7-15.
- Anonim. 2009. Web sitesi. <http://ansiklopedi.turkcebilgi.com/Boyarmaddeler>. Erişim Tarihi: 15.02.2009.
- Argun, M.E., Dursun, S., Özdemir, C., Karatas, M., 2006, Heavy metal adsorption modified oak sawdust, *Thermodynamics and Kinetics. Journal of Hazardous Materials* 141: 77-85.
- Arslan, G. (2013). Yüzey Modifiyeli *Rhizopus arrhizus* ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Ankara: hacettepe üniv.
- Arslanoglu, H., & Tümen, F. (2015, 01 27). sitrik asitle modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi ile sulu çözeltilerden Pb ve Cu giderimi. *Fırat Üniv Mühendislik Bilimsel Dergisi*, s. 1-6.

- Bai, S.R., Abraham, T.E., 2003, Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass, *Bioresource Technology*, 87:17-26.
- Bakır, M., 2006, Kalsiyum alginatta immobilize edilen termofil *Phormidium sp.* ile boya giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Mersin, 46 s.
- Başer, Đ., Đnanıcı, Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayın No: 482, Teknik Eğitim Fakóltesi Yayın No: 2, Đstanbul.
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y. 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakóltesi Tekstil Eğitimi Bölümü yayını, 216 s., İstanbul.
- Demiral, Y. F. (2012). Doğal ve Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi ve Pülpü Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Đyonlarının Uzaklaştırılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi .
- El-Hendawy, A.A. 2006. Variation in the FTIR spectra of a biomass impregnation. carbonization and oxidation conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75, 159-166.
- Elmacı, A. Yonar, T., Özenin, N., Türkoğlu, H., Zn(II), Cd(II) ve Remazol Turkish Blue-G boyar maddesinin sulu çözeltilerde kurutulmuş *Chara sp.*, *Cladophora sp.*, ve *Chlorella sp.*, türleri ile biyosorpsiyonun araştırılması, *Ekoloji*, 14, 55, 24-31, 2005.
- Genç, N. 2005/2. Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 101-116.
- Gokmen, V. and Serpen, A. 2002. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. *J. Food Eng.* 53, 221–227
- Gül, R., 2001, Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması, DSD Teknik Bülteni, Sayı: 75:53- 58.
- Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A., Kolankaya, N., *Trametes versicolor* biyokütlesi ile Reactive Red 198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakóltesi Dergisi, Cilt 12, Sayı 2, 2009. ,
- Gürten, İ. I. (2008). Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi.
- İçoğlu, H.İ., 2006. Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- İlhan S., Çabuk A., Filik C., Çalışkan, F., Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass, *Trakya University J Sci*, 5(1), 11-17, 2004.
- Jeyagowri, B. and Yamuna, R. T., 2016. Potential efficacy of a mesoporous biosorbent *Simarouba glauca* seed shell powder for the removal of malachite green from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 57(24), 11326-11336.
- Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S., 2005, Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies, *Chemosphere*, 60:1009-1017.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakóltesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 2002.
- Koçer, O. (2013). Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Kodal, S. P., 2010, Değişik biyosorbentlerle tekli ve ikili yüzey aktif madde ve boyarmadde biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yüzey aktif maddenin boyarmadde biyosorpsiyonu üzerine etkilerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 100 s.
- Li, W., Zhang, Li-bo., Peng, Jin-hui., Li, N. and Zhu, Xue-yun. 2008. Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation. Industrial Crops and Products, Paper in pres.
- Malik, P.K. 2003. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36. Dyes and Pigments, 56; 239-249.
- Namasivayam, C., Sangeetha, D., 2006, Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto $ZnCl_2$ activated coir pith carbon, Journal of Hazardous Materials, B135, 449–452.
- Njoku, V. O., Foo, K. Y., Asif, M. and Hameed, B. H., 2014. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. Chemical Engineering Journal, 250, 198-204.
- O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M., Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, Enzyme and Microbial Technology, 31, 456-463, 2002.
- Sezer, K., 2010, Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun atıksulardaki 2,4-D ve Metribuzin pestisitlerinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 109 s.
- Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H. and Ismadji, S. 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. Bioresource Technology, 97, 734-739.
- Sulak, M.T., Demirbas, E. and Kobya, M. 2006. Removal of astrazon yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. Bioresource Technology.
- Tamago, F.G., Turiel, E., Martin-Esteban, A., 2006. Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: Recent developments and future trends. Journal of Chromatography A.
- Tasmakıran, A. F. 2010. Ziraat ürünlerinin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tezer, S., 2002, Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan reaktif boyaların biyosorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 199 s.
- Theydana, S.K., Ahmed, M.J., Adsorption of methylene blue onto biomass- based activated carbon by $FeCl_3$ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 97, 116–122,
- Treybal, R. E., 1980, Mass Transfer Operation, McGraw Hill, Kogakusha Ltd., Tokyo.
- Tunç, Ö., Tanacı, H., Aksu, Z., Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye, Journal of Hazardous Materials, 163, 187- 198, 2009.
- Tutak, M. (TEKP 302). Boyarmadde kimyası. Kayseri: Erciyes Üniversitesi.
- Türkyılmaz, A., 2011, Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi Ve Yüzey Özellikleri, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 186 s.

- Verma, A. Chakraborty, S., Basu, J.K., 2005, Adsorbtion study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. Separation and Purification Technology.
- Vural, N., 2007, Paulownia ağacı odunundan $zncl_2$ aktivasyonu ile aktifleştirilmiş karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 96 s.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee D.H. and Zheng, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, 86, 1781-1788.
- Yıldız, N., Gönülşen, R., Koyuncu, H. and Calımlı, A. 2005. Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 260, 87–94.
- Yılmaz, A., 2011. Sürekli Kolonda Adorpsiyonla Ankara Şeker Fabrikası'nın Ham ve Sulu Şerbetlerinden Melas Yapıcı İyonların Uzaklaştırılmasının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, 121s.

ÖZGEÇMİŞ

29.12.1987 yılında Erzurum ilinde dünyaya geldim. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimime devam ettim. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Temel İşlemler ve Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım ve eğitime hala devam etmekteyim.

