

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GIDA ATIKLARININ ATIKSULARDAN RENK GİDERME
POTANSİYELLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DAMLA KÜBRA GÜRLENKAYA

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2022

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**GIDA ATIKLARININ ATIKSULARDAN RENK GİDERME
POTANSİYELLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DAMLA KÜBRA GÜRLENKAYA

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2022

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi tarafından 2020FEBE027 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Damla Kübra GÜRLenkaya

ÖZET

**GIDA ATIKLARININ ATIKSULARDAN RENK GİDERME
POTANSİYELLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
DAMLA KÜBRA GÜRLENKAYA
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:DR. ÖĞR. ÜYESİ LEVENT GÜREL)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2022

Bu çalışma kapsamında boyar madde içeren atıksuların arıtımı için farklı adsorbentlerin adsorpsiyondaki etkinliği karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Yürütülen çalışmalarda Synacryl G. Yellow X-GL boyası kullanılmış ve beş farklı adsorbent ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda barbunya kabuğu, bezelye kabuğu, asit ön işlemlenmiş barbunya ve bezelye kabukları ve ham kabak çekirdeği kabuğu kullanılmıştır. Deneylerde pH, adsorbent dozajı, zaman ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi çeşitli değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Testlerde tüm adsorbent maddeler için 125-500 µm boyut aralığı kullanılmıştır. Boya çözeltilerinin renk yoğunlukları spektrofotometre kullanılarak tespit edilmiştir. Deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar dikkate alındığında asit ile ön işlemin barbunya ve bezelye kabuklarının boya giderim verimlerini ve tutma kapasitelerini artırdığı ve mevcut adsorbentler içerisinde ise en yüksek giderim verimi ve tutma kapasitesinin kabak çekirdeği kabuğu ile elde edildiği bulunmuştur. Arıtma sisteminde pH 10'da asit ön işlemlenmiş barbunya, bezelye ve ham kabak çekirdeği kabukları için elde edilen en yüksek arıtım verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla %61, %75, %95 ve 20,72 mg/g, 26,13 mg/g, 45,58 mg/g olarak bulunmuştur. Yürütülen kinetik analizler neticesinde ise yalancı ikinci derece kinetik modelinin tüm adsorbentler için uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca izoterm çalışmalarında, Freunlich izoterm modelinin deneysel verilerle bir adsorbent hariç daha iyi uyum sağladığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELELER: Atıksu Arıtımı, Gıda Atıkları, Renk Giderimi, Adsorpsiyon, Bazik Boya

ABSTRACT

COMPARISON OF COLOR REMOVAL POTENTIALS OF FOOD WASTES FROM WASTEWATERS

MSC THESIS

DAMLA KÜBRA GÜRLENKAYA

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

(SUPERVISOR:ASSIST. PROF. DR. LEVENT GÜREL)

DENİZLİ, AUGUST 2022

The effectiveness of different adsorbents in treatment of wastewaters containing dyestuff was handled comparatively in the scope of this work. Synacryl G. Yellow X-GL dye was used in studies which carried out and adsorption experiments were made with five different adsorbents. The shells of Borlotti beans, green peas, acid pretreated Borlotti beans and green peas and raw pumpkin seeds were used in studies. In tests, the effects of several variables such as pH, adsorbent dosage, contact time and initial dye concentration were investigated. The 125-500 μm size range was used for all adsorbents in tests. The color intensities of dye solutions were determined using a spectrophotometer. Considering the results obtained as a result of the experiments, it was found that the pretreatment with acid increased the removal efficiencies and uptake capacities of Borlotti bean and green pea shells, and the highest removal efficiency and uptake capacity was obtained with shells of pumpkin seeds among the existing adsorbents. The maximum removal efficiencies and adsorbent capacities for acid pretreated Borlotti bean and green pea shells and raw pumpkin seed shells were found to be 61%, 75%, 95% and 20.72 mg/g, 26.13 mg/g and 45.58 mg/g, respectively at pH 10 in the treatment system. It was determined at the result of kinetical analysis that pseudo second order kinetic model was suitable for all adsorbents. Besides, in isotherm studies, it was seen that Freundlich isotherm fitted very well with experimental data except one adsorbent.

KEYWORDS: Wastewater Treatment, Food Waste, Color Removal, Adsorption, Basic Dye

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Tekstil Endüstrisi Atıksuları.....	3
2.2 Renkli Atıksuların Arıtımı.....	5
2.3 Adsorpsiyon Prosesi	7
2.3.1 Adsorpsiyon İzotermi.....	8
2.3.2 Adsorpsiyon Kinetiği.....	9
2.4 Adsorpsiyon ile Boya Giderimi Üzerine Gerçekleştirilen Literatür Çalışmaları.....	10
2.5 Literatürde Adsorbentlere Uygulanmış olan Ön İşlemler	16
3. MATERYAL VE METOT	18
3.1 Materyal.....	18
3.1.1 Kullanılan Boyar Madde.....	18
3.1.2 Deneysel Çalışmalar için Adsorbent Olarak Seçilen Atık Maddeler	18
3.2 Deney Ortamı ve Adsorbentlerin Hazırlanması	19
3.2.1 Kullanılan Alet ve Ekipmanlar	19
3.2.2 Adsorbentlere Uygulanan İşlemler	20
3.2.2.1 Barbunya ve Bezelye Kabukları.....	20
3.2.2.2 Barbunya ve Bezelye Kabuklarının Ön İşleme Tabi Tutulması.....	22
3.2.2.3 Kabak Çekirdeği Kabukları.....	22
3.2.2.4 Boya Çözeltisinin Hazırlanması.....	22
3.3 Deneilerin Gerçekleştirilmesi	24
3.4 Adsorbentlerin Karakterizasyonu	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
4.1 YX-GL Boyası için Dalga Boyu Tarama ve Kalibrasyon Grafiği Çalışmaları.....	26
4.2 YX-GL Boyasının Çeşitli Adsorbentlerle Giderimi.....	27
4.2.1 YX-GL Boyasının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	27
4.2.2 Adsorbent Miktarının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi	34
4.2.3 Temas Süresinin Adsorpsiyon Performansına Etkisi.....	41
4.2.4 Başlangıç Boyar Madde Miktarının Adsorpsiyon Performansı Üzerine Etkisi	44
4.3 Çalışmalarda Kullanılan Adsorbentlerin Karşılaştırılması.....	51

4.4	Kinetik ve İzoterm Model Çalışmaları	53
4.5	SEM ve FT-IR Analizlerine Ait Bulgular	54
4.6	Elde Edilen Sonuçların Literatürle Karşılaştırılması.....	58
5.	SONUÇLAR.....	59
6.	KAYNAKLAR.....	61
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	71

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: YX-GL boyasına ait kimyasal yapı (Belal ve diğ. 2021)	18
Şekil 3.2: Deneyleerde kullanılan barbunya, bezelye ve kabak çekirdeği kabukları.....	19
Şekil 3.3: Çalışmalarda kullanılan çeşitli ekipmanlara ait görseller	20
Şekil 3.4: Kurutulmuş barbunya ve bezelye kabukları	21
Şekil 3.5: Öğütülmüş BAK ve BEK adsorbentleri	21
Şekil 3.6 : Barbunya ve bezelye kabuğu tozlarının ön işlemden geçirilmesi....	23
Şekil 3.7 : Elekten geçirilmiş 125-500 mµ ve >500 mµ KÇK adsorbentleri....	23
Şekil 3.8 : Stok ve seyreltik boya çözeltilerine ait görseller	24
Şekil 3.9 : FT-IR ve SEM deneylerinde kullanılan cihazlar	25
Şekil 4.1: Dalga boyu taraması (YX-GL)	26
Şekil 4.2: Kalibrasyon eğrisi (YX-GL).....	27
Şekil 4.3: BAK için pH değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 51$ mg/L, $m = 1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	28
Şekil 4.4: BAK için pH değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 51$ mg/L, $m = 1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	28
Şekil 4.5: BAK için pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 51$ mg/L, $m = 1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	28
Şekil 4.6: BEK için pH değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 51$ mg/L, $m = 1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	29
Şekil 4.7: BEK için pH değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 51$ mg/L, $m = 1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	29
Şekil 4.8: BEK için pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 51$ mg/L, $m = 1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	29
Şekil 4.9: ABAK için pH değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	31
Şekil 4.10: ABAK için pH değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	31
Şekil 4.11: ABAK için pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	31
Şekil 4.12: ABEK kabukları için pH değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	32
Şekil 4.13: ABEK için pH değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	32
Şekil 4.14: ABEK için pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	32
Şekil 4.15: KÇK için pH değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 47$ mg/L, $m = 0,25$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	33
Şekil 4.16: KÇK için pH değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 47$ mg/L, $m = 0,25$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	33
Şekil 4.17: KÇK için pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 47$ mg/L, $m = 0,25$ g/100 mL, $t = 24$ saat).....	33

Şekil 4.18: BAK dozajı değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort}= 52$ mg/L, pH= 4, t=24 saat).....	35
Şekil 4.19: BAK dozajı değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort}= 52$ mg/L, pH= 4, t=24 saat).....	35
Şekil 4.20: BAK dozajı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort}= 52$ mg/L, pH= 4, t=24 saat).....	35
Şekil 4.21: BEK dozajı değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort}= 50$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	36
Şekil 4.22: BEK dozajı değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort}= 50$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	36
Şekil 4.23: BEK dozajı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort}= 50$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	36
Şekil 4.24: ABAK dozajı değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort}= 49$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	38
Şekil 4.25: ABAK dozajı değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort}= 49$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	38
Şekil 4.26: ABAK dozajı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort}= 49$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	38
Şekil 4.27: ABEK dozajı değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort}= 45$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	39
Şekil 4.28: ABEK dozajı değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort}= 45$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	39
Şekil 4.29: ABEK dozajı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort}= 45$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	39
Şekil 4.30: KÇK dozajı değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort}= 46$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	40
Şekil 4.31: KÇK dozajı değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort}= 46$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	40
Şekil 4.32: KÇK dozajı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort}= 46$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).....	40
Şekil 4.33: BAK ile giderimde adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi (pH= 4, m=1 g/100 mL).....	42
Şekil 4.34: BEK ile giderimde adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi (pH= 10, m=0,25 g/100 mL).....	42
Şekil 4.35: ABAK ile giderimde adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi (pH= 10, m=0,1 g/100 mL).....	43
Şekil 4.36: ABEK ile giderimde adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi (pH= 10, m=0,2 g/100 mL).....	43
Şekil 4.37: KÇK ile giderimde adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi (pH= 10, m=0,15 g/100 mL).....	44
Şekil 4.38: BAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin verime olan etkisi (pH= 4, m= 1 g/100 mL, t= 24 saat).....	45
Şekil 4.39: BAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi (pH= 4, m= 1 g/100 mL, t= 24 saat).....	45
Şekil 4.40: BAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi (pH= 4, m= 1 g/100 mL, t= 24 saat).....	46
Şekil 4.41: BEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin verime olan etkisi (pH= 10, m= 0,25 g/100 mL, t= 24 saat).....	46

Şekil 4.42: BEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi (pH= 10, m= 0,25 g/100 mL, t= 24 saat).....	46
Şekil 4.43: BEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi (pH= 10, m= 0,25 g/100 mL, t= 24 saat).....	47
Şekil 4.44: ABAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin verime olan etkisi (pH= 10, m= 0,1 g/100 mL, t= 150 dk).....	48
Şekil 4.45: ABAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi (pH= 10, m= 0,1 g/100 mL, t= 150 dk).....	48
Şekil 4.46: ABAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi (pH= 10, m= 0,1 g/100 mL, t= 150 dk).....	48
Şekil 4.47: ABEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin verime olan etkisi (pH= 10, m= 0,2 g/100 mL, t= 150 dk).....	49
Şekil 4.48: ABEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi (pH= 10, m= 0,2 g/100 mL, t= 150 dk).....	49
Şekil 4.49: ABEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi (pH= 10, m= 0,2 g/100 mL, t= 150 dk).....	49
Şekil 4.50: KÇK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin verime olan etkisi (pH= 10, m= 0,15 g/100 mL, t= 150 dk).....	50
Şekil 4.51: KÇK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi (pH= 10, m= 0,15 g/100 mL, t= 150 dk).....	50
Şekil 4.52: KÇK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi (pH= 10, m= 0,15 g/100 mL, t= 150 dk).....	50
Şekil 4.53: Kullanılan tüm adsorbentlerin birbiriyle karşılaştırılması (C _{0,ort} = 48 mg/L, m= 0,1 g/100 mL, t= 24 saat).....	52
Şekil 4.54: BAK adsorbenti (a) ve ABAK adsorbentinin (b) SEM görüntüleri (1000x).....	55
Şekil 4.55: BEK adsorbenti (a) ve ABEK adsorbentinin (b) SEM görüntüleri (500x).....	55
Şekil 4.56: KÇK adsorbenti (a) ve boyalı KÇK adsorbentinin (b) SEM görüntüleri (500x).....	55
Şekil 4.57: BAK adsorbentine ait FT-IR grafiği.....	56
Şekil 4.58: BEK adsorbentine ait FT-IR grafiği.....	56
Şekil 4.59: ABAK adsorbentinin FT-IR grafiği.....	56
Şekil 4.60: ABEK adsorbentinin FT-IR grafiği.....	57
Şekil 4.61: KÇK adsorbentinin FT-IR grafiği.....	57

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: Deneyleerde kullanılan adsorbentler için izoterm modellerinin sonuçları	53
Tablo 4.2: Farklı adsorbentlere göre kinetik model sonuçlarının değışimi	53
Tablo 4.3: Elde edilen sonuçların literatürde yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılması	58

SEMBOL LİSTESİ

- ABAK:** Sülfürik asit ile ön işlem görmüş barbunya kabukları
ABEK: Sülfürik asit ile ön işlem görmüş bezelye kabukları
BAK: Ham barbunya kabuğu
BEK: Ham bezelye kabuğu
KÇK: Ham kabak çekirdeği kabuğu
YX-GL : Synacryl G. Yellow X-GL tekstil boyası

ÖNSÖZ

Gelişen ve çoğalan sanayi ile birlikte atıksu miktarları ve su kaynaklarının kirlilik yükleri artmaktadır. Bu atıksulardan en önemlisi ise tekstil atıksularıdır. Bu çalışmada tekstil atıksularından renk giderimi için gıda atıklarının kullanımı incelenmiştir. Yüksek lisans tez çalışmam kapsamında özel bir kurumda tekstil atıksuları arıtımı ile ilgili çalışmam nedeni ile tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Levent GÜREL'in de önerisiyle bu konu üzerinde çalışmaya karar verilmiştir. Tez çalışmam boyunca tezimle ilgili tüm konularda teknik bilgisini benimle paylaşan ve destek olan tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Levent GÜREL'e teşekkür ederim. Bu tez çalışmasına destek sunan Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (2020FEBE027) teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam kapsamında öncelikle lisans tezini birlikte yürütmüş olduğum, tecrübe ve bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof Dr. Osman Nuri AĞDAĞ olmak üzere, Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hidayet ARGUN'a ve bana tüm imkânı sağlayan değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca bu süreçte arkamda olan ve desteklerini hiç esirgemeyen değerli aileme teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Endüstrileşme tüm dünyada hızlı bir şekilde artış göstermekte ve buna paralel olarak doğal kaynakların kullanımında ciddi artışlar söz konusu olmaktadır. Su en önemli ham maddeler arasında yer almakta ve hemen hemen tüm sanayi kuruluşlarınca gerek proseslerde gerekse de yıkama amacıyla kullanılmaktadır. Ham su kaynaklarının bu şekilde tüketilmesi ve uygun arıtma yöntemleriyle arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edilmesi zaten kıt olan bu kaynakların yitip gitmesine neden olmaktadır. Buna engel olabilmek için doğa dostu arıtım yöntemlerinin geliştirilerek kullanılması ve böylece arıtılacak olan atıksuların endüstrilerde tekrar kullanıma sunulması gerekmektedir. Ayrıca günümüzde sanayileşmedeki ve insan nüfusundaki artış, temiz su kaynaklarına olan gereksinimi de artırmaktadır. Gittikçe katılan yasal düzenlemeler ile de atıksuyun yüksek kalitede arıtılması da artık kaçınılmaz bir hal almıştır. Bu nedenlerle konvansiyonel ve ileri arıtma yöntemlerinin kullanılma gereksinimleri de atıksuların belli deşarj standartlarına uyma zorunluluklarına göre belirlenmektedir.

Günümüzde, ülkemizde ve dünyada birçok sanayi tesisi yukarıda bahsedildiği üzere atıksu oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Bu kapsamda doğaya atıksu veren endüstriyel kuruluşlar arasında şeker, konserve, bitkisel yağ, maya, entegre et, deri, metal, tekstil, kağıt tesisleri gibi birçok kuruluş sayılabilir (Büyükkamacı ve Baycan 2019).

Renk, alıcı ortamlarda büyük problemlere neden olabilen önemli bir kirletici parametredir. Boyar madde içeren atıksular endüstriyel kuruluşlar tarafından alıcı ortama verildiklerinde kolaylıkla dikkati çekmekte ve oluşturmuş olduğu renk ile karakterize olmaktadır. Bu atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmeden hemen önce iyi bir arıtım işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Renkli atıksular proseslerinde boya ve boyama işleminin bulunduğu birçok endüstriyel tesisten ortaya çıkabilmektedir. Bu tesisler arasında kağıt hamuru ve kağıt sanayi (Kumar ve diğ. 2021), tekstil sanayi (Johari ve diğ. 2022), kozmetik sanayi (Melo ve diğ. 2013), deri endüstrisi (Kannaujiya ve diğ. 2021) sayılabilir. Bunlar arasında ise başı çeken endüstriyel kuruluşlardan birisi hiç şüphesiz tekstil sanayisidir (Kishor ve diğ. 2022).

Dünya genelinde yıllık boya üretimi 7.000.000 tonu bulmakta ve bunun yaklaşık olarak %10'luk bir bölümü atıksuya karışarak tesisi terk etmektedir (Dihom ve diğ. 2022). Tekstil endüstrisi yüksek derecede su kullanan bir sanayi dalı olup, nihai ürünün kilogramı başına yaklaşık 400 L su tüketilmektedir (Nidheesh ve diğ. 2022). Dolayısıyla atıksuya karışabilecek olan renk unsurunun alıcı ortam için ne büyük bir riske yol açabileceği bu bilgilerden de kolayca anlaşılabilir. Daha net bir şekilde ifade edilecek olursa, renk nedeniyle ışığın suyun içerisine geçişinde azalma söz konusu olmakta ve bu da fotosentetik aktiviteyi bozabilmektedir. Böylece ortamdaki doğal denge değişmektedir (Collivignarelli ve diğ. 2019). Boyar maddeler canlılar için toksik etki göstermekte ve aynı zamanda kansere de neden olabilmektedir (Shabir ve diğ. 2022). Tekstil boyalarını içeren atıksular ayrıca tüm canlılarda mutajenik etkilere ve alerjik yanıtlara yol açabilir. Hayvanlar ve insanlarda karaciğer, böbrek, beyin, sinir ve üreme sistemlerinde olumsuz etkiler yaratabilmektedir (Rai ve diğ. 2022).

Bu çalışma kapsamında adsorpsiyon işlemi ile atıksulardan boyar maddelerin giderimi amaçlanmış, adsorpsiyonda farklı adsorbentlerin giderim performansları da detaylı bir şekilde karşılaştırılmıştır. Tekstil sanayisinde kullanılmakta olan bir boyar madde deneylerde tekstil sanayi atıksuyunu temsil için seçilmiştir. Çalışma kapsamında barbunya, bezelye kabukları ile kabak çekirdeği kabukları doğal adsorbent olma potansiyelleri nedeniyle seçilmiş ve bu doğal atık maddelerin boya giderme performansları, ham halde kullanılıp kullanılmayacakları, ön arıtım ile daha iyi hale getirilme ihtimalleri araştırılmıştır. Çalışmada pH değişimi, adsorbent dozajı, zaman ve başlangıç boya konsantrasyonu değişiminin boya giderimine olan etkisi değerlendirilmiştir. Buna ek olarak izoterm ve kinetik çalışmalar da gerçekleştirilerek adsorpsiyon işlemi çeşitli modeller ile analiz edilmiştir. Bilindiği kadarıyla deneylerde kullanılan bazik boyar maddenin giderimi üzerine deneysel çalışmalarda kullanılan doğal atık maddelerle yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Endüstriyel kuruluşlar arasında çevreyi kirleten en önemli sektörlerden biri tekstil sanayisidir. Tekstil sanayisi yüksek miktarlarda elektrik enerjisi, yakıt ve su kullanmaktadır. Yüksek miktarlarda tüketilen elektriğin yanı sıra ciddi miktarlarda da su, materyallerin ıslak bir şekilde işlenmesi için kullanılmakta ve sonuçta yüksek miktarlarda kirletilmiş su ortaya çıkmaktadır. Ön arıtma, boyama, baskı ve sonlandırma gibi adımlarda çeşitli kimyasallar kullanıldığından, atıksu yüksek miktarda toksik kimyasallar içerebilmekte ve bunlarda arıtılmaması durumunda ciddi çevre problemlerine yol açabilmektedir (Hasanbeigi ve Price 2015). Orta ölçekli tekstil tesislerinin su tüketim miktarları incelendiğinde, günlük olarak işlenen 1 kilogram kumaş başına 200 L su tüketildiği görülmektedir (Holkar ve diğ. 2016). Özellikle tekstil endüstrisi atıksularında en çok dikkat çeken kirletici madde boyadır. Renk bu tesislerin arıtımda en zor giderilebilen önemli bir kirlilik unsurudur. Tekstil endüstrilerinde genellikle konvansiyonel arıtım metotları ile rengin tam olarak giderilemediği bilinmektedir. Bu sanayi dalında atıksularda renge neden olan boyalar çok farklı özelliklerde olabilmektedir. Asit, bazik, reaktif boyalar bu sektörde kullanım alanı bulmakla birlikte diğer boya çeşitleri arasında ise azoik bileşenli, direk, dispers, vat ve solvent tipleri sayılabilir (Singh ve diğ. 2017). Asit boyalar genellikle naylon, yün, ipek ve kağıtlarda tercih edilmekte olup, azo, santrakinin, trifenilmetan, azin, zanten, nitro ve nitroso kimyasalları kullanılmaktadır. Azoik bileşenli boyalar, pamuk, suni ipek, selüloz asetat ve polyester ortamlarında kullanılır. Bu tip boyalarda azo kimyasalı etkindir. Bir diğer sınıf olan bazik boyalar ise kağıt, poliakrilonitril, modifiye naylon, polyester ve mürekkeplerde kullanılır ve burada etkin kimyasal maddeler arasında siyanin, hemisiyanin, diazhemicyanine, difenil metan, triarilmetan, azo, azin, zanten, akridin, oksazin ve antrakinin sayılabilir. Pamuk, suni ipek, kağıt, deri ve naylon gibi ortamlarda direk boyaların kullanımını mümkün olup, bu boyalardaki kimyasal maddeler arasında azo, stiril, nitro ve benzodifuran bulunmaktadır. Dispers boyalar bir başka boya sınıfı olarak dikkat çekmekte olup, polyester, poliamid ve asetat kullanım alanlarını oluşturmaktadır. Bu boya sınıfındaki kimyasal tipleri arasında azo, antrakinin ve stiril yer almaktadır. Ayrıca reaktif boyalar da tekstil sanayi için önemli

boya grupları arasında yer almakta olup, pamuk, yün, ipek ve naylon gibi ortamlarda kullanılmaktadır. Kimyasal gruplar arasında azo, antrakınon ve phthalocyanine sayılabilir. Vat boya sınıfı ise pamuk ve suni ipek için kullanılmakla birlikte antrakınon ve indigoidler buradaki kimyasal maddelerdir. Solvent boyalar ise plastikler, benzin, cila, vernik, leke, yağlar, petrol ve mum ortamlarında kullanılmakta ve azo, trifenilmetan, antrakınon ve phthalocyanine kimyasallarını içerebilmektedirler (Singh ve diğ. 2017). Sentetik boyalar diğ. birçok endüstriyel kuruluştaki kullanım alanı bulmaktadır. Bunlar arasında kağıt, gıda, deri, kozmetik ve halı sektörleri sayılabilir (Khataee ve diğ. 2013). Ancak tüm bu tesisler içerisinde en fazla boya tüketimine sebep olan endüstri tekstil endüstrisidir. Tekstil boyalarının ve endüstriyel boyaların çeşitli çevresel sorunlara yol açan organik bileşikler oldukları bilinmektedir. Bunlar arasında özellikle reaktif tipte olanların suda çözünebildiği, fakat bu boyaların önemli bir bölümünün boyama prosesi esnasında hidrolize olduğu bilinen bir gerçektir. Yaklaşık olarak başlangıç boya miktarının %10-50 civarındaki bölümü boyama işlemi esnasında tekstil lifiyle reaksiyona girmemekte ve böylece atıksu olarak sistemi terk etmektedir. Bunun da çevre açısından ciddi problemleri de beraberinde getirmesi söz konusudur (Fontana ve diğ. 2016). Azo dispers boyalarının konsantrasyonlarının genellikle tekstil atıksularında $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde olması dikkat çekicidir. Azo boyaları sucul organizmalara toksik etkiler göstermekte, insanlara ise karsinogenik ve mutajeniktir (Wang 2012). Atıksularda düşük konsantrasyonlarda boyaların mevcut olması durumunda dahi atıksuda renk oldukça belirgin ve istenmeyen seviyelerde olabilmektedir. Ticari olarak 100.000'in üzerinde boya bulunmaktadır. Yıllık olarak üretilen boya maddesi miktarı ise 7.105 ton değerinin üzerindedir. Boyalar sahip oldukları kimyasal yapıları nedeniyle, ışık, su ve birçok kimyasal madde ile temas neticesinde herhangi önemli bir renk azalmasına dirençlidirler. Boyaların birçoğunu renksiz hale getirmek güç olup, bunun sahip oldukları kompleks yapılarından ve sentetik kökenlerinden ileri geldiğini söylemek yerinde olacaktır. Böyle dirençli özellikler sergileyen boyar maddelerin aerobik olarak kentsel atıksu arıtma tesislerinde renksizleştirilmelerinin tam anlamıyla mümkün olamayacağı net bir şekilde anlaşılabilir (Robinson ve diğ. 2001). Boyar madde içeren atıksuların çevre üzerinde sayısız olumsuz etkileri bulunmaktadır. Boyar maddelerin bulunduğu alıcı ortamlarda yüzey sularının ışık geçirgenliği, fotosentez aktivitesi ve oksijen varlığında ciddi azalmalar ortaya çıkabilir. Boyalar biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olduklarından besin zincirinde birikebilirler. Bunlar sucul ve toprak ortam

toksisitelerine ilave yükler getirirler. Bazı boyalarda aromatik aminler gibi toksik maddeler bulunmakta, boyalar karsinojenik ve mutajenik etkilere sahip olabilmektedir. Karsinojenlik, DNA ve RNA'ya bağlanan acyloxy aminlerden nitremium ve carbonium iyonlarının oluşumu nedeniyle ortaya çıkmakta, mutasyonlar ve tümör oluşumlarını da içerebilmektedir. Deri ile ilgili ve immünolojik etkilerinde mevcudiyeti söz konusu olmakla birlikte, özellikle benzidine maruz kalan işçilerde bu şikayetler bildirilmiştir. İnsan ve hayvanlarda yine kanser oluşumu söz konusudur. Bu etkiler organizmanın maruz kaldığı konsantrasyon ve süreye göre değişiklik göstermektedir. Azo ve nitro bileşiklerinin sedimanlarda azalma gösterdiği ifade edilmekle birlikte, bu azalmanın bu bileşiklerden toksik aminlerin oluşumuna bağlandığı belirtilmektedir. Tohumun çimlenmesi ve bitkilerin büyümesi üzerinde de ciddi zıt etkilerin olduğu söylenmektedir. Boya içeren atıksulardaki toksik metallerin ve organik bileşiklerin bu olumsuzluklara neden olduğu bilinmektedir. Boyalar Hepatocarinomoas ve nükleer anormallikler gibi problemlerin hayvanlarda ortaya çıkmasına neden olabilmekte ve aynı zamanda memelilerde de kromozom bozukluklarının ortaya çıkmasını tetikleyebilmektedir (Singh ve diğ. 2017). Aynı zamanda estetik açıdan alıcı su ortamlarında arzu edilmeyen rengin oluşumu da önemli sorunlardan biri olarak görülebilir (Lee ve diğ. 2015).

Literatürde, bu tez çalışmasında da kullanılan bazik boyaların suda çözülebilir özelliğe sahip oldukları ve su ortamında renkli katyonlar meydana getirebildiği bildirilmektedir (Benkhaya ve diğ. 2020). Benzer bazik boyalar, birçok tekstil endüstrisi tarafından yüksek miktarlarda kullanılmakta ve bu nedenle de tekstil atıksularında mevcut olabilmektedir. Toksik özellikler sergilemelerinin yanında biyolojik parçalanmaya da direnç gösterebilmektedirler (Zhou ve diğ. 2019).

2.2 Renkli Atıksuların Arıtımı

Boyar maddelerle kirlenmiş atıksuların arıtımı ile ilgili birçok metot literatürde yer almaktadır. Bunlardan bazıları; oksidatif prosesler, adsorpsiyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu, elektro koagülasyon, canlı organizmalarla biyolojik arıtım ve biyosorpsiyon olarak verilebilir (Gürel 2017). Boya arıtımı için kullanılan konvansiyonel ve ileri arıtım yöntemleri ve bunların avantaj ve dezavantajları oldukça

önemli bir konu olup detaylandırılmalıdır. Bu bağlamda Fenton kimyasalı ile gerçekleştirilen arıtım işlemlerinde çözünür ve çözünmez boyaların etkili bir şekilde renksizleştirilmesi mümkün olup, çamur oluşumu bu yöntemin en önemli negatif yanıdır. Ozonlama prosesinde ise gaz halinde uygulayabilme ve hacimde değişiklik olmaması olumlu bir artı yön iken 20 dakika gibi kısa yarılanma ömrü olumsuz bir durumdur. Fotokimyasal arıtım işlemlerinde çamur oluşmaz ancak yan ürünlerin meydana gelmesi yine arzu edilmeyen bir sorundur. Arıtımda sodyum hipoklorit kullanımı durumunda azo bağının kırılması başlar ve hızlı bir şekilde gerçekleşir ancak bu durumda aromatik aminlerin oluşumu istenmeyen bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Cucurbiturillerin kullanımı da boya gideriminde etkin olup, çeşitli boyalar için iyi sorpsiyon kapasiteleri sunarlar. Ancak maliyetlerinin yüksek olması bir soru işareti teşkil eder. Bozulma ürünlerinin tehlikeli olmaması nedeniyle elektrokimyasal bozulma yöntemi de boya gideriminde kullanılmakla birlikte, yüksek elektrik maliyetleri söz konusudur. Aktif karbon adsorpsiyonu ile çeşitli boyalar iyi derecede giderilebilmekte olup, burada da olumsuz yön maliyettir. Talaş asit boyalar için iyi sorpsiyon kapasitelerine sahip bir maddedir ancak arıtımda uzun alıkonma sürelerine olan gereksinim ticarileşmenin önünde en önemli problem olarak gözükmektedir. Silikajel de bazik boya gideriminde etkin olmakla birlikte yan reaksiyonlar sonucu ticari uygulamaya geçememiştir. Diğer bir yöntem olan membran filtrasyonu tüm boya tiplerine karşı etkilidir. Ancak bu işlem sonunda da istenmeyen konsantre çamur oluşumu ile karşılaşmaktadır. İyon değişimi yönteminde adsorbent kaybı söz konusu olmaz ve rejenerasyon imkanı önemli bir artı yöndür. Buna karşı iyon değişimi işlemi tüm boyalar üzerinde eşit etki göstermemektedir. Işınlama işlemi de laboratuvar ölçeğinde etkili oksidasyon sağlamasına rağmen yüksek miktarlarda çözülmüş oksijene olan gereksinim negatif bir unsurdur. Elektrokinetik koagülasyon işlemi ekonomik açıdan oldukça uygun bir proses olarak görülmekle birlikte yüksek çamur oluşumu da bu prosesin dezavantajını oluşturmaktadır (Robinson ve diğ. 2001).

Yukarıda anılan proseslerin hepsinde boya giderim işlemlerinde olumlu ve olumsuz yönlerin bulunduğu aşikârdır. Bu nedenle, bu prosesler içinde hem ekonomik açıdan uygunluk sağlamak hem de geri kazanım neticesinde boyanın ve de adsorbent maddenin tekrar kullanılabilirlik özelliğiyle sürdürülebilir bir atıksu yönetimini sağlamak açısından adsorpsiyon prosesleri oldukça büyük bir öneme sahiptir (Osma ve diğ. 2007). Adsorpsiyon prosesinde en önemli unsur adsorbent materyalinin doğa

dostu ve ekonomik olarak elde edilmesi kolay bir maddeden sağlanmasıdır. Bu nedenlerle adsorpsiyon proseslerinin gelecekte de farklı adsorbent maddelerin üretilmesi, modifiye edilmesi sayesinde renk ve organik madde giderme teknolojileri arasında ciddi söz sahibi olacağı net bir şekilde görülebilmektedir.

2.3 Adsorpsiyon Prosesi

Ayırma işlemi bir karışım içerisinde mevcut olan maddeleri ayırmaya yarayan bir prostestir. Bu işlem karıştırma işleminin zıttı olduğundan oldukça zordur. Birçok ayırma prosesinde ayırma işlemi kütle ayırıcı madde ile gerçekleştirilmektedir. Adsorpsiyon prosesinde bu madde adsorbent veya sorbent olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyona bağlı ayırma işlemlerinde ayırma performansı, adsorbent maddenin doğrudan kalitesiyle ilgili olmaktadır (Yang 2003). Bu doğrultuda adsorpsiyon prosesini şu şekilde tanımlamak mümkündür; bir maddenin sıvı ve katı veya gaz ve katı gibi iki faz arasındaki ara yüzeyde birikmesi adsorpsiyon işlemi olarak ifade edilir. Ara yüzeyde biriken veya adsorbe olan molekül adsorbat olarak tanımlanırken, daha önce bahsedildiği üzere adsorpsiyonun meydana geldiği katı ortam ise adsorbent olarak tanımlanır. Su arıtımında kullanılan adsorbent maddeler çok çeşitli olup, bunlar arasında aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, adsorbent reçineleri, metaloksitleri, hidroksitleri ve karbonatları, aktif alümina, killer ve diğer bazı katı maddeler bulunmaktadır. Adsorpsiyon, su kalitesinin artırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Aktif karbon tat ve kokuya, renge, mutajenliğe ve toksisiteye neden olan spesifik organik molekülleri adsorbe edebilmektedir. Moleküllerin adsorpsiyonu aşağıdaki denklemde (2.1) yer alan kimyasal reaksiyon ile ifade edilebilir.



Burada A adsorbat, B adsorbent ve AB ise adsorpsiyon sonucu oluşan bileşiktir. Adsorbatlar hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimleri ve Van Der Waals kuvvetleri gibi farklı tiplerdeki kimyasal kuvvetlerle adsorbent madde yüzeyinde tutulmaktadır. Reaksiyonun tersinir olması durumunda, özellikle aktif karbona adsorbe olan çoğu bileşikte olduğu gibi, adsorpsiyon (ileri reaksiyon) işleminin hızı desorpsiyon (geri reaksiyon-tutulan bileşiğin geri salınması) işleminin hızına eşit oluncaya kadar moleküller yüzey üzerinde birikmeye devam edecektir. Bu durum

oluştuğunda denge meydana gelir ve bundan daha fazla yüzey üzerinde birikim söz konusu olmaz. Bu durum adsorpsiyon izotermi ile açıklanabilmektedir (Snoeyink ve Summers 1999).

2.3.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbent maddenin en önemli özelliklerinden bir tanesi yüzeyinde biriktirebildiği adsorbat madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta adsorbent birim miktarı başına tutabildiği adsorbat miktarı (q_e) ve denge halinde çözelti içinde artı kalan konsantrasyon (C_e) arasındaki denge ilişkisi adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır (Snoeyink ve Summers 1999). Günümüzde adsorpsiyon verilerinin yorumlanabilmesi için geliştirilmiş birçok adsorpsiyon izoterm modeli bulunmaktadır. Bu izoterm modelleri arasında iki, üç, dört ve beş parametrelili çoğu model, yapılan deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bu modeller arasında Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin--Radushkevich, Flory-Huggins, Elovich, Fowler-Guggenheim, Kiselev, Hill-de Boer, Jovanovic, Halsey, Harkin-Jura, Redlich-Peterson, Hill, Toth, Jossens, Fritz-Schlunder, Sips, Koble-Corrigan, Khan, Radke-Prausnitz, Frumkin, Liu, Weber-van Vliet, Baudu, BET modelleri yer almaktadır (Rangabhashiyam ve diğ. 2014). Bu izoterm modelleri arasında en çok kullanılan ve deneysel çalışmalarda yüksek oranda determinasyon katsayılarının elde edilebildiği modeller Langmuir ve Freundlich modelleridir. Bu bölümde bu modeller açıklanacaktır. Langmuir izoterm modelinin (Langmuir 1918) lineer hali aşağıda yer alan (2.2) nolu eşitlikle ifade edilmektedir.

$$C_e/q_e = 1/(q_m b) + C_e/q_m \quad (2.2)$$

Burada q_e denge halinde adsorbent birim kütlesi başına tutulan adsorbat miktarını, q_m maksimum sorpsiyon kapasitesini, b ise Langmuir sabitini ifade etmektedir. Sabit olan b ayrıca ayırma faktörü adı verilen bir parametrenin hesabında da kullanılabilen olup, (2.3) nolu eşitlikte ayırma faktörü (R_L) ifade edilmektedir.

$$R_L = 1/(1 + b.C_0) \quad (2.3)$$

Burada C_0 çözelti içerisindeki başlangıç adsorbat madde konsantrasyonudur. R_L değeri adsorpsiyon işleminin tipi hakkında bilgi vermektedir. Uygun, elverişli bir adsorpsiyon olayı için bu değer 0 ile 1 arasında kalması istenir (Hall ve diğ. 1966). Langmuir modeli varsayımlarına göre adsorbent yüzeyi üniform (tek düze) enerjik adsorpsiyon bölgelerinden oluşmakta, adsorpsiyon tek tabaka halinde gerçekleşmekte ve de adsorbe edilen moleküller arasında yana doğru etkileşimler bulunmamaktadır. Temel varsayıma göre sorpsiyon adsorbentteki spesifik homojen bölgelerde gerçekleşmektedir. Bir bölge üzerinde adsorbat tutulduktan sonra bu bölgede daha ileri adsorpsiyon meydana gelememektedir (Barka ve diğ. 2011). Freundlich izoterm modeli (Freundlich 1906) doğrusal olarak aşağıdaki eşitlikle (2.4) ifade edilebilmektedir.

$$\log q_e = \log k_f + (1/n) \log C_e \quad (2.4)$$

burada k_f adsorpsiyon kapasitesi, $1/n$ ise adsorpsiyon şiddetidir. İzoterm tipinin belirlenmesinde Langmuir izotermdeki ayırma faktörüne benzer şekilde bu modelde $1/n$ değeri kullanılmaktadır. Bu değer 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun uygun, olumlu ve elverişli olduğu anlamına gelmektedir (Yavari ve diğ. 2015). Freundlich izoterm modeline göre adsorbent yüzeyindeki tutulma olayı tek tabaka ile sınırlandırılmamaktadır. Aynı zamanda yüzeyin Langmuir izotermdeki kabule zıt olarak heterojen özelliğe sahip olduğu varsayılmaktadır (Oliveira ve diğ. 2018). Bu ampirik modelde, adsorbat moleküllerinin heterojen adsorbent yüzeyi üzerinde adsorpsiyonu için adsorbat bağlayıcı bölgelerin doygun hale gelme zorunluluğu bulunmamaktadır. Adsorpsiyonun kuvveti veya heterojenlik derecesi Freundlich izotermine n değeri ile değerlendirilebilmektedir (Mokhtar ve diğ. 2017).

2.3.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Ayrılmak istenen bir maddenin ayrılma hızını etkileyen unsurları anlayabilmek için kimyasal proseslerin hızıyla ilgili yapılan çalışmalar kinetik testler olarak adlandırılmaktadır. Özellikle bir ayırma işleminde süre oldukça büyük önem taşımaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon işlemi de bir denge prosesi olduğundan bu dengenin oluşma süresinin tespiti de kinetik deneyler ile sağlanmaktadır. Dolayısıyla bu deneylerde meydana gelen kimyasal reaksiyonların hızlarının dikkatli bir şekilde

incelenmesi önemlidir. Kinetik çalışmalar, olası adsorpsiyon mekanizmaları hakkında bilgi vermekte ve sonuçta meydana gelen adsorbat-adsorbent kompleksinin oluşumu esnasında farklı geçiş evrelerini ortaya koymakta ve de etkileşimleri tarif edebilmek için uygun matematiksel modellerin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır. Reaksiyon hızları ve bağımlı faktörler tartışmasız bir şekilde bilindiği zaman, bu bilgiler endüstriyel uygulamalar için adsorbent madde geliştirilmesinde kullanılabilir ve adsorpsiyon prosesinin kompleks dinamiklerini anlamak için kullanışlı bir hal alır (Sen Gupta ve Bhattacharyya 2011). Adsorpsiyon işleminin kinetik analizinde kullanılan reaksiyon modelleri arasında; pseudo birinci derece (Lagergren 1898), pseudo ikinci derece (Ho ve McKay 1999), Elovich (Chien ve Clayton 1980) modelleri sayılabilir. Ayrıca meydana gelen adsorpsiyon işleminde difüzyon olayını ortaya koymak ve etkisini belirlemek amacıyla da çeşitli difüzyon modelleri bulunmaktadır. Bunlar arasında sıvı film difüzyon (Boyd ve diğ. 1947), partikül içi difüzyon (Weber ve Morris 1963) modelleri yer almaktadır. Aşağıda sırasıyla adsorpsiyon çalışmalarında en çok kullanım alanı bulan pseudo birinci derece (2.5) ve pseudo ikinci derece reaksiyon modellerinin bağıntıları (2.6) verilmektedir.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2,303) t \quad (2.5)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e) t \quad (2.6)$$

burada t zamanındaki ve denge anındaki sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla q_t ve q_e , pseudo birinci ve ikinci derece reaksiyon hız sabitleri ise sırasıyla k_1 ve k_2 olarak belirtilmektedir.

2.4 Adsorpsiyon ile Boya Giderimi Üzerine Gerçekleştirilen Literatür Çalışmaları

Adsorpsiyon işleminde ticari olarak en fazla kullanım alanı bulan adsorbent materyali aktif karbondur. Ancak aktif karbon maliyetleri oldukça yüksek olabilmekte ve bazı durumlarda yenilenemeyen ve kömür, ahşap gibi pahalı maddelerden imal edilebilmektedir. Bu nedenlerle aktif karbon yerine düşük maliyetli, kolaylıkla temin edilebilen sürdürülebilir adsorbent maddelerin kullanımı büyük önem arz etmektedir. Bu tip uygun maliyetli adsorbent maddelere örnek olarak zirai ve gıda katı atıklarının

kullanımı verilebilir. Özellikle bu atık maddelerin yüzeyleri üzerinde muhtemelen mevcut olan karboksil, hidroksil ve amin grupları bunların adsorpsiyonda kullanımını teşvik etmektedir. Bu tip katı atıkların aynı zamanda değerlendirilmesi, hem düşük maliyetli adsorbent eldesi hem de katı atık miktarındaki azalma ile sonuçlanmaktadır (Jain ve Gogate 2017). Doğa ve çevre dostu, ekonomik açıdan uygun çeşitli yenilikçi adsorbent maddeler ile yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Ağır metaller, boyalar gibi atıksu içinde oldukça önemli bir kirlenici rol oynayan maddelerin, geliştirilen adsorbent maddeler ile atıksulardan yüksek verimlerle uzaklaştırılması söz konusudur. Literatürde bugüne kadar kullanılmış olan adsorbent maddeler arasında; kapa biber çekirdeği (Gürel 2017), zeytin çekirdeği (Albadarin ve Mangwandi 2015), kahverengi deniz makro alg (Daneshvar ve diğ. 2012), *Rhizopus arrhizus*, *Trametes versicolor* ve *Aspergillus niger* mantarları (Aksu ve Karabayir 2008), hurma çekirdeği ve palmye ağacı atığı (Belala ve diğ. 2011), *Spirulina platensis* nanopartikülleri (Dotto ve Pinto 2012), sümbül yaprakları (Guerrero-Coronilla ve diğ. 2015), tabakhane atığı adsorbenti (Piccin ve diğ. 2016), *Cucumis sativus* kabuğu (Lee ve diğ. 2015), badem kabuğu artıkları (Deniz 2013) sayılabilir. Mona ve diğ., yapmış oldukları arıtım çalışmalarında reaktif kırmızı 198 boyasının artık siyanobakteri olan *Nostoc linckia* ile giderilebilirliğini incelemişlerdir. Çalışma 25-45°C, 2-6 pH, 100-500 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu aralıklarında yürütülmüştür. Deneyler neticesinde boya giderim verimliliği %94 mertebesinde sağlanmıştır. Gerçekleştirilen FT-IR çalışmaları sonucu adsorpsiyonda hidroksil, amide, karboksilat, metil ve metilen gruplarının adsorbent yüzeyi üzerinde mevcut oldukları görülmüştür. Boya gideriminde en uygun pH değerinin 2 olduğu saptanmıştır (Mona ve diğ. 2011). Bir diğer çalışmada kalsine kemiklerin adsorpsiyon kapasitesi incelenmiş ve boya örneği olarak katyonik özellikli safranin tercih edilmiştir. Deneysel çalışmalarda seçilen aralıklar adsorbent dozajı için 20-160 mg, temas süresi 0-90 dk, başlangıç boya konsantrasyonu 20-100 mg/L ve sıcaklık için ise 30-60°C'dir. Çalışmaların sonucunda safraninin adsorpsiyonunda kalsine kemiklerin tutma kapasitesi maksimum 135,32 mg/g olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, çalışmalar neticesinde ortaya konmuştur. Bu çalışma neticesinde kalsine kemiklerin yüksek giderme kapasitesi ortaya konmuştur (El Haddad ve diğ. 2013). Fıstık kabuğu yine artık bir materyal olması sebebiyle boya giderim çalışmalarında kullanım alanı bulan bir diğer adsorbent özellikli maddedir. Yürütülen deneysel çalışmalarda reaktif kırmızı 238 boyası fıstık kabuğu ile arıtılmıştır. Arıtım neticesinde maksimum adsorpsiyon kapasitesinin fıstık

kabuğu için 109,5 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Deney sonrası adsorpsiyon verilerinin pseudo ikinci derece reaksiyon kinetik modeline uyduğu, ayrıca dengeyi ifade eden en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin Sips olduğu sonucuna varılmıştır (Deniz ve Kepekci 2016). Portakal atığından elde edilen ve hem ham hem de ön işlemden geçirildikten sonra elde edilen adsorbent materyallerinin kullanıldığı bir başka çalışmada reaktif azo boyalarının giderimi araştırılmıştır. Reaktif sarı 42 ve reaktif kırmızı 45 boya ları bu adsorbentler ile muamele edilmiştir. Bu çalışmada adsorbent madde asetik asit ve asetonitril ile ön işleme tabi tutulmuş olup, bu işlemler neticesinde elde edilen adsorpsiyon dengesinin 60 dk'da sağlandığı ortaya konmuştur. Ayrıca ham adsorbent ile yapılan çalışmalarda da denge aynı sürede sağlanmıştır. Sorpsiyon mekanizmasını en iyi bir şekilde temsil eden kinetik ve izoterm modelleri sırasıyla pseudo ikinci derece reaksiyon kinetik modeli ve Freundlich izoterm modelidir. Deneyle neticesinde elde edilen veriler ışığında reaktif sarı 42 için en yüksek tutma kapasitesi 106,38 mg/g, reaktif kırmızı 45 için ise bu değer 39,06 mg/g olarak elde edilmiştir (Asgher ve Bhatti 2010). Diğer bir çalışma bazik mavi 9 boyasının sucul ortamdan giderimi üzerine gerçekleştirilmiş olup, bu çalışmada *Thuja orientalis* kozalak tozu adsorbent madde olarak tercih edilmiştir. Çalışmada, pH 2-10 aralığı, 1-60 dk temas süresi, 0,01-0,05 g adsorbent dozajı, 10-725 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve 0,5-4 mL/dk debi aralıkları test edilmiştir. Deneyle neticesinde elde edilen sonuçlar doğrultusunda doğal ve modifiye edilmiş adsorbent madde için tutma kapasitelerinin sırasıyla 30°C'de 91,03 ve 203,21 mg/g olduğu bulunmuştur. Uygun kinetik ve izoterm modelleri ise sırasıyla pseudo ikinci derece ve Langmuir'dir (Akar ve diğ. 2013). Fontana ve diğ., OS-TGL boyasının malt posası ile sucul çözeltilerden giderimini çalışmışlardır. Yürüttükleri çalışmada partikül boyutu, pH, karıştırma hızı, sıcaklık, temas süresi, biyokütle dozajı, iyonik kuvvetin etkisi ve farklı boyaların etkisi gibi hususları araştırmışlardır. Testler neticesinde elde edilen sonuçlara göre optimum şartlar şu şekildedir; pH 1,5, karıştırma hızı 150 devir/dakika, temas süresi 180 dk, biyokütle dozajı 2,8 g/L. Pseudo ikinci derece reaksiyon kinetik modeli elde edilen verileri en iyi şekilde temsil etmektedir. Sıcaklık artışının adsorpsiyon kapasitesini de artırdığı bulunmuştur. Langmuir modeli en uygun izoterm modeli olarak tespit edilmiş olup, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 23,2 mg/g'dır. Elde edilen giderim verimleri %95'in üzerindedir (Fontana ve diğ. 2016).

Literatürde yer alan bir çalışmada metilen mavisinin giderimi için kavrulmuş pirinç kabuğu kullanmıştır. Kavrulmuş pirinç kabuğu kullanan ters akışkan yataklı adsorpsiyon kolonu, 95 dakikalık sürekli adsorpsiyonda doygun hale gelmiştir. Toplam metilen mavisi uzaklaştırma verimi %84 ve kavrulmuş pirinç kabuğu üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 6,82 mg/g'dır (Hummadi ve diğ. 2022).

Kahve atıklarından (CW) hazırlanan aktif karbonun, sulu çözeltiden kongo kırmızısı boyasının uzaklaştırılması için potansiyel bir adsorbent olarak kullanımı bir diğer araştırmaya konu olmuştur. 120 dakikalık temas süresinden sonra boya ve adsorbent arasında adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Denge verileri, Langmuir modelinin kongo kırmızısı adsorpsiyonunu tanımlamak için daha uygun olduğunu ve ardışık altı adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü boyunca %90'dan fazla desorpsiyon ile mükemmel yeniden kullanılabilirlik potansiyeli gösterdiğini ortaya koymuştur (Lafi ve diğ. 2019).

Tekstil endüstrilerinde kullanılan reaktif siyah 5 boyasının adsorpsiyonu, yerel bir Makademya fındık işleme endüstrisinden temin edilen Macadamia Tohum Kabuğu (MSH) kullanılarak araştırılmıştır. Temas süresi, adsorbent dozu ve boya konsantrasyonundaki artışla adsorpsiyon artmıştır. Deney sonucu elde edilen verilerin Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline iyi uyum gösterdiği bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği, yüksek determinasyon katsayılarının ($R^2 > 0,98$) elde edildiği yalancı ikinci dereceden kinetik modelin bu adsorpsiyon işlemi için en uygun sonuçları verdiğini ortaya koymuştur (Felista ve diğ. 2020).

Bir diğer çalışmada ise sentetik atık sudan metilen mavisi boyasının etkin adsorpsiyonu için bir adsorbent malzeme olarak deniz yosunu bazlı bir biyokömürün kullanımı araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, 50 ile 200 mg/L'lik başlangıç metilen mavisi konsantrasyonları kullanılarak 2-10'luk çözelti pH değer aralığında 25 ile 75°C'lik sıcaklıklar altında kesikli bir deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Adsorbent 640 m²/g yüzey alanı, 2,32 nm gözenek boyutu ve 0,54 cm³/g gözenek hacmine sahiptir. Çözelti pH değeri 4 iken 200 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda en iyi adsorpsiyon veriminin elde edilebileceği bildirilmiştir. Tutma kapasitesi açısından en yüksek değer 133 mg/g olarak tespit edilmiştir. Deniz yosunu bazlı biyokömürün denge ve kinetik adsorpsiyon verileri incelendiğinde,

yüksek R^2 değerleri ile Langmuir izoterm modelinin ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelin en uygun modeller olduğu belirlenmiştir. (Saeed ve diğ. 2020).

Bir başka literatür çalışması, şeker kamışı küspesinin (SCB) kullanılmasıyla metilen mavisi boyasının (MB) adsorpsiyonunu incelemeyi amaçlamıştır. Sonuçlar incelendiği takdirde SCB'nin 24 saatlik temas süresinden sonra 45 °C sıcaklıkta en yüksek 9,41 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği verileri değerlendirildiğinde ise yalancı ikinci derece kinetik modelin daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Sürecin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği ve uygulanabilir olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle, SCB'nin MB ile kirlenmiş suların arıtılması için potansiyel bir biyosorbent materyal olabileceği söylenebilir (Andrade Siqueira ve diğ. 2020).

Hurma yaprak sapı tozunun kullanıldığı bir çalışmada, ısı işlem yoluyla (DPB) biyokömür elde edilmiş ve adsorpsiyon çalışmaları elde edilen bu adsorbent ile gerçekleştirilmiştir. Metil oranj boyasının (MO) biyokömür üzerine adsorpsiyonu, ilk boya konsantrasyonu, denge süresi, pH ve sıcaklık gibi adsorpsiyon sürecini etkileyen farklı parametrelere göre kesikli deneyler gerçekleştirilmek suretiyle araştırılmıştır. Kinetik çalışmalar denge süresinin 60 dakika içinde gerçekleştiğini ortaya koymuştur. İzoterm model çalışması sonuçları değerlendirildiği takdirde prosese en iyi uyum sağlayan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir. Ön işlem uygulanan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi 461 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin ardından desorpsiyon işlemi gerçekleştirilerek adsorbentin tekrar kullanımı incelenmiş ve sonuçlara göre tekrar kullanım neticesinde adsorpsiyon veriminde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde geliştirilmiş olan adsorbent materyalinin MO boyasının sucul ortamlardan arıtımında etkin olduğu ve ileri çalışmalar için potansiyel taşıdığı belirlenmiştir (Aichour ve diğ. 2022).

Literatürde yürütülen bir çalışmada belediye atıksu çamurlarının adsorbent olarak kullanılabilme potansiyeli değerlendirilmiştir. Bu bağlamda hidrotermal karbonizasyon işlemi uygulanmış ve boya arıtımı için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorbent geliştirilmiştir. Bu ön işlem farklı sıcaklıklar olan 190, 220 ve 250 °C'de 3 saat boyunca uygulanmış ve bu sayede üç farklı biyokömür eldesi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan bir diğer işlem ise potasyum hidroksit ile muameledir.

Bu işlem adsorbentlerin bir bölümüne uygulanmıştır. İkinci ön işlem sonrası adsorpsiyon veriminde büyük ölçüde artış meydana gelmiştir. Sonuç olarak çok kısa bir zaman periyodu içinde %95'ten daha yüksek boya giderimi elde edilebilmiştir (Ferrentino ve diğ. 2020).

Bir başka çalışma ise endüstriyel ölçekli dispers kırmızı 60 ve kongo kırmızısı boyalarının sucul ortamlardan uzaklaştırılmasında Moringa tohum atığının etkinliğini ortaya koymak amacıyla yürütülmüştür. Başlangıç boya konsantrasyonu, pH değeri ve çözelti sıcaklığı gibi adsorpsiyon sürecini etkileyen çeşitli faktörler araştırılmıştır. Kongo kırmızısı boyası ile yapılan çalışmalar incelendiği zaman optimum adsorpsiyon işleminin 40°C sıcaklıkta meydana geldiği tespit edilmiştir. Denge ve kinetik deney sonuçları kullanılarak gerçekleştirilen model hesaplamaları neticesinde bu adsorpsiyon işlemi en iyi ifade eden izoterm modelinin ve kinetik modelin sırasıyla Freundlich ve yalancı ikinci dereceden modeller olduğu belirlenmiştir. 100 mg/L konsantrasyon ve 25°C sıcaklık değerlerinde yürütülen çalışmalarda pH değerinin 7 olması durumunda, kongo kırmızısı ve dispers kırmızı 60 boyları için adsorpsiyon kapasite değerlerinin sırasıyla 170,7 ve 196,8 mg/g olduğu sonucuna varılmıştır. (Khamis Soliman ve diğ. 2019).

Başka bir çalışma, metilen mavisi boyasının adsorpsiyonu için betel fındık kabuğu liflerinin kullanımıyla yürütülmüştür. Sodyum hidroksitle gerçekleştirilen kimyasal ön işlem sayesinde adsorpsiyon kapasitesinde artış sağlanması amaçlanmıştır. Optimum adsorpsiyon performansını belirlemek amacıyla temas süresi, boya konsantrasyonu, sıcaklık, pH gibi değişkenlerin adsorpsiyon üzerinde yaratacağı etkiler incelenmiş ve desorpsiyon işlemi de gerçekleştirilerek adsorbentın tekrar kullanımı ayrıca araştırılmıştır. Bu çalışmada etkin izoterm ve kinetik modellerin sırasıyla Freundlich ve yalancı birinci dereceden kinetik model olduğu sonucuna varılmıştır. Tutma kapasitelerinde sıcaklıkta meydana gelen artışla birlikte az da olsa bir azalma gözlemlenmiş olup 30°C'de en yüksek kapasite olan 149,9 mg/g değerine ulaşılmıştır. Termodinamik çalışmaları neticesinde ise adsorpsiyon işleminin ekzotermik türde olduğu belirlenmiş ve bunun da adsorpsiyon işleminde söz konusu olan fiziksel proseslerle alakalı olduğu yorumlanmıştır. Çalışma sonunda sodyum klorür ile gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinde de desorpsiyon veriminin %90'ın üzerinde olduğu ifade edilmektedir (Novera ve diğ. 2021).

Alorabi ve diğ. tarafından yürütülen bir çalışmada Fe₃O₄-CuO-aktif karbon kompoziti kullanılarak çeşitli boya atıksudan uzaklaştırılması araştırılmıştır. Söz konusu kompozit materyalin hazırlanması için hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Kompozit materyal, XRD, SEM, EDS, TEM ve FT-IR gibi çok çeşitli görüntüleme ve analiz cihazları ile değerlendirilerek karakterize edilmiştir. 20 mg/L boya konsantrasyonuna sahip ortamda, pH 9 ve 65°C sıcaklıkta 0,06 g/L'lik adsorbent dozajının yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon işlemi 120 dakika boyunca sürdürülmüş ve bromofenol mavisi boyasının %95'in üzerinde bir giderim verimiyle atıksudan uzaklaştırılabildiği sonucuna varılmıştır. Kinetik çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlara göre verilerle en uyumlu kinetik model yalancı ikinci derece modelidir. Bahsi geçen boya için en yüksek tutma kapasitesinin 88,6 mg/g değerine ulaştığı belirtilmiştir. Bu çalışmada da desorpsiyon performansları incelenmiş ve üç döngü sonrası adsorpsiyon veriminin azaldığı ve %92'lerden %70'lere düştüğü rapor edilmiştir (Alorabi ve diğ. 2020).

2.5 Literatürde Adsorbentlere Uygulanmış olan Ön İşlemler

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çok çeşitli adsorbent maddelerin mevcut olduğu daha önce de ifade edilmiştir. Bu doğrultuda, söz konusu adsorbent maddelerin tutma kapasitesini artırmak amacıyla da birçok deneme çeşitli çalışma gruplarınca gerçekleştirilmiş olup halen bu çalışmalar sürdürülmektedir. Ham adsorbent maddelerin yüzey özelliklerinde çeşitli değişiklikler meydana getirebilmek amacıyla farklı ön işlemler uygulanabilmektedir. Bu işlemler neticesinde hem adsorbentin tutma kapasitesini artırmak hem de giderim verimlerini yükseltmek mümkün olabilir. Literatürde kullanılmış ön işlem metotlarından birkaçı bu bölümde özetlenmektedir.

Babu ve diğ., Indigo Carmine boyasının giderimi için kırmızı çamuru ön işleme tabi tutmuşlardır. Bu işlem için Hydrazine sülfat (H₆N₂O₄S) kullanmışlar ve 1000°C gibi yüksek sıcaklıklarda bu ön işlemi gerçekleştirmişlerdir (Babu ve diğ. 2019). Diğer bir çalışmada ise tekstil sanayi atıksularının renkten arındırılması için kullanılacak olan ay çekirdeği kabukları alkali ön işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemde sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır ve bir gece boyunca adsorbent sodyum hidroksite

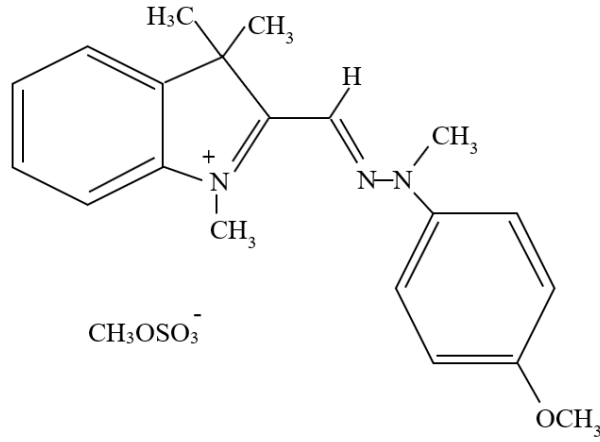
maruz bırakılmıştır (Oguntimein 2015). Göksungur ve arkadaşlarının ekmek mayasına uyguladıkları ön işlemde ise 700 g/L etanol kullanılmıştır (Göksungur ve diğ. 2005). Asit arıtımının gerçekleştirildiği bir başka çalışmada ise 1 M H₂SO₄ kullanılmıştır. 24 saat boyunca gerçekleştirilen asitle muamele işleminin ardından nötr pH elde edilinceye kadar deiyonize su ile yıkama işlemi yürütülmüştür (Martín-Lara ve diğ. 2012). Bir başka ön arıtım ise 0,1 M'lık hidroklorik asit (HCl) ile gerçekleştirilmiş ve bu işlem 8 saat süreyle uygulanmıştır (Gupta ve diğ. 2010). Chen ve arkadaşları alg biyokütlesine kalsiyum klorür (CaCl₂) uygulamıştır. 0,2 M CaCl₂ çözeltisine adsorbent daldırılmış ve 24 saat bekletilmiştir (Chen ve diğ. 2008). Bu anılan ön işlemlerin dışında daha pek çok ön arıtım metodu literatürde yer almaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Boyar Madde

Bu çalışmada tekstil atıksuyunu temsil etmesi için model boya olarak bazik bir boyar madde olan Synacryl G. Yellow X-GL (YX-GL) kullanılmıştır. Bu boya Alfa Kimya'dan temin edilmiştir. YX-GL kahverengi-sarı renge sahip olup toz halinde bulunmaktadır. Suda çözünebilir özellikte olup su içerisinde sarı renkli solüsyon meydana getirmektedir. Y.28 renk indeksi değerine sahip olan bu boyanın molekül kütlesi 433,52 g/mol, molekül formülü ise $C_{21}H_{27}N_3O_5S$ şeklindedir. Boyanın kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Deneylerde mevcut boya için en uygun dalga boyu olan 440 nm ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: YX-GL boyasına ait kimyasal yapı (Belal ve diğ. 2021).

3.1.2 Deneysel Çalışmalar için Adsorbent Olarak Seçilen Atık Maddeler

Bu tezde 3 adet ham ve 2 adet ön arıtmalı adsorbent kullanılarak 5 farklı adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Ham olanlardan birincisi Ham Barbunya Kabuğu (BAK), ikincisi Ham Bezelye Kabuğu (BEK), üçüncüsü ise Ham Kabak Çekirdeği Kabuğu (KÇK)'dır. Ön arıtmalılarından ilki sülfürik asit ile ön işlem görmüş

barbunya kabuğu (ABAK), ikincisi ise sülfürik asit ile ön işlem görmüş bezelye kabuğudur (ABEK). Barbunya, nişasta ve lif açısından oldukça zengin bir sebze türüdür. Protein açısından da oldukça önemli bir bitkisel kaynak olarak bilinmektedir (Güneş ve diğ. 2021). Bezelye de aynı barbunya gibi önemli bir bitkisel protein kaynağı olarak görülmektedir. Farklı tüketim şekilleri ile ülkemizde ve dünyada önemli bir besin maddesi olarak dikkati çekmektedir (Kılınççeker 2019; Umarusman ve diğ. 2019). Kabak ise farklı türlere sahip bir sebze olup yararlı elementler içermekle birlikte kabaktan elde edilen kabak çekirdekleri ise Ortadoğu ve Akdeniz’de çerez olarak tüketilmektedir. Kabak çekirdeği de barbunya ve bezelyeye benzer şekilde protein açısından zengin olup ayrıca yağ ve aminoasit içeriği de yüksek bir besin maddesidir (Moral ve diğ. 2021). Tüm bu hususlar dikkate alındığında, bu besin maddelerinin tüketimi neticesinde ciddi oranda kabuk artıklarının ortaya çıkacağı ve bunların da atılmak yerine değerlendirilme olanaklarının incelenmesinin sürdürülebilir çevre açısından büyük önem taşıdığı aşikardır. Bu kapsamda deneysel çalışmalar için bu atık maddeler seçilmiş ve performansları incelenmiştir. Kullanılan atık maddelere ait görüntüler Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Deneylerde kullanılan barbunya, bezelye ve kabak çekirdeği kabukları.

3.2 Deney Ortamı ve Adsorbentlerin Hazırlanması

3.2.1 Kullanılan Alet ve Ekipmanlar

Bu tez çalışmasında, hassas terazi (Shimadzu ATX224R), pH metre (WTW Multi-Parameter 3420 Set G), ısıtıcılı manyetik özellikli karıştırıcı (Daihan Scientific

MSH-20A), analiz eleği (JEOTEST), bir adet oğutücü, çeşitli cam malzemeler, adsorbsiyon deneyleri için süre, sıcaklık ve karıştırma hızı parametrelerinin ayarlanabildiği inkübatörlü çalkalayıcı (Lab Companion SI-300R), deneyler tamamlandıktan sonra boya çözeltisini adsorbent partiküllerinden ayırmak amacıyla santrifüj cihazı (Hettich Zentrifugen Universal 320), karıştırma işleme müteakip çözeltilerin absorbans değerlerinin tespiti için spektrofotometre (Hach-Lange DR500) ve adsorbentleri kurutmak amacıyla ise etüv (Mettler) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan ekipmanlardan bazıları şekil 3.3'te gösterilmektedir.



şekil 3.3: Çalışmalarda kullanılan çeşitli ekipmanlara ait görseller.

3.2.2 Adsorbentlere Uygulanan İşlemler

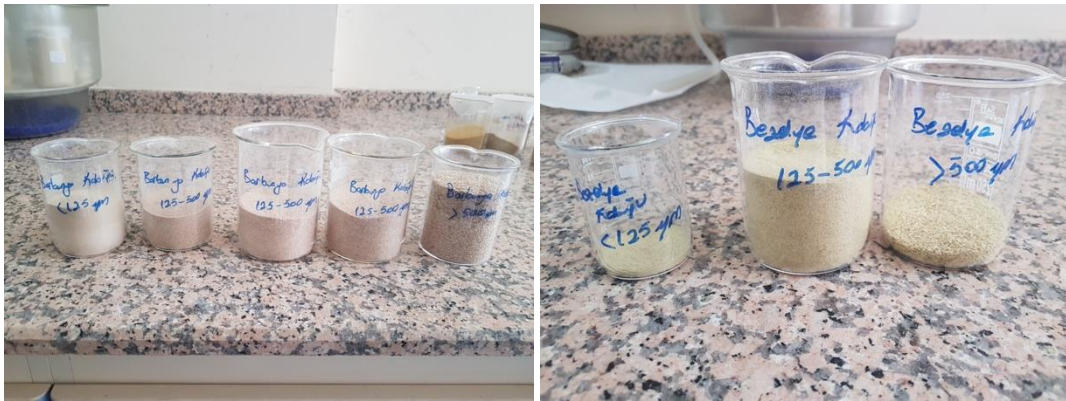
3.2.2.1 Barbunya ve Bezelye Kabukları

Barbunya ve bezelyeler Denizli'de bulunan yerel bir pazardan satın alınmıştır. Daha sonrasında satın alınan barbunya ve bezelyeler ayıklanmış ve kabukları güneş ışığı altında kurutulmuştur. Ardından laboratuvar ortamına getirilen kurutulmuş

barbunya ve bezelye kabukları 5 L'lik şişelerde şebeke suyu ile yıkanmış, ardından birkaç kez saf su ile yıkanarak kurutma kağıtlarında yarım saat bekletilmiştir. Peşi sıra bu kabuklar 55°C'de 2 gün etüvde bekletilmiştir. Bu süre zarfında kabuklar alt üst edilerek kurumanın verimli bir şekilde gerçekleşmesi sağlanmıştır. Belirli süre sonunda etüvden alınan kabuklar öğütücüde öğütülmek suretiyle <125, 125-500 ve >500 µm boyutlarına getirilmiş ve deneylerde 125-500 µm boyut aralığındaki adsorbentler kullanılmıştır. Elekten geçirildikten sonra kabuklar etüvde 55°C'de 2 gün tekrar kurutulmak için bırakılmıştır. Etüvden alınan barbunya ve bezelye kabukları ağzı kapalı kaplarda hava ile teması kesilerek deneysel çalışmalar için bekletilmiştir. Şekil 3.4 ve 3.5'te barbunya ve bezelye kabuklarının işlemler sonrası görüntüleri sunulmaktadır.



Şekil 3.4: Kurutulmuş barbunya ve bezelye kabukları.



Şekil 3.5: Öğütülmüş BAK ve BEK adsorbentleri.

3.2.2.2 Barbunya ve Bezelye Kabuklarının Ön İşleme Tabi Tutulması

Öğütülmüş barbunya ve bezelye kabukları uygun miktarlarda sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılarak kimyasal ön işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem, Martín-Lara ve diğ. tarafından önerilen metoda benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Martín-Lara ve diğ. 2012). 5 g adsorbent içeren 100 mL 1 M sülfürik asit çözeltisi 24 saat boyunca oda sıcaklığında 150 devir/dakika hızda karıştırılmıştır. Süre sonunda asit çözeltisinin pH değeri nötr değere ulaşıncaya kadar adsorbentler saf suyla yıkanmış ve ardından sıvı kısım bez filtreden süzölmüş ve filtrede kalan barbunya ve bezelye kabukları etüvde 40°C’de 1 gün boyunca kurutulmuştur. Ardından kurumuş olan kabuk tozları tekrar öğütme makinesinden geçirilmiş ve 125-500µm boyut aralığında kalan kısım tekrar 40°C’de 24 saat boyunca bekletilmiş ve etüvden alınan adsorbentler desikatörde soğutulduktan sonra ağzı kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Uygulanan ön işleme ait görseller Şekil 3.6’da verilmektedir.

3.2.2.3 Kabak Çekirdeği Kabukları

Kabak çekirdekleri Denizli’de yer alan bir yerel marketten temin edilmiştir. Kabak çekirdekleri kabuklarından ayrılmış, şebeke suyu, saf su ve deiyonize su ile iyi bir şekilde yıkanmıştır. Yıkanan kabuklar alüminyum folyo üzerine serilerek etüvde 60°C’de 2 gün (48 saat) kurumaya bırakılmıştır. 2 gün sonunda etüvden alınan kabuklar, soğuduktan sonra öğütücüde öğütölmüş ve sırasıyla 500-125 µm’lik eleklerden geçirilmiştir. Eleklerden geçirilen öğütölmüş kabuklar beherlere konulmuş ve tekrar etüvde 60°C’de 2 gün (48 saat) kurumaya bırakılmıştır. Bu son işlemin ardından etüv içerisinden çıkarılan beherler, nemlenmemeleri için ağzları parafilmle kapatılarak desikatöre konulmuştur. Kabak çekirdeği adsorbentine ait görsel Şekil 3.7’de gösterilmektedir.

3.2.2.4 Boya Çözeltisinin Hazırlanması

Boya çözeltisi hazırlanırken öncelikli olarak hassas terazinin kalibrasyonu yapılmıştır. Tartım yapılacak kabın darası alındıktan sonra kabın içerisine YX-GL boyasından 1 gram konularak tartılmıştır. Tartılan boya 1000 ml’lik balon jöjeye

konulmuş ve ardından balonjoje 1000 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan 1000 mg/L'lik YX-GL stok çözeltisinden deneylerde kullanılmak üzere uygun miktarlarda alınarak seyreltmeler yapılmış ve deneysel çalışmalar taze bir şekilde hazırlanan bu çözeltilerle yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar için hazırlanan stok çözelti ve seyreltilmiş çözeltilere ait görseller Şekil 3.8'de sunulmaktadır.



Şekil 3.6 : Barbunya ve bezelye kabuğu tozlarının ön işlemden geçirilmesi.



Şekil 3.7 : Elekten geçirilmiş 125-500 µm ve >500 µm KÇK adsorbentleri.

3.3 Deneylerin Gerçekleştirilmesi

Farklı adsorpsiyon çalışmalarında pH, adsorbent dozajı, zaman ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi çeşitli değişkenlerin etkileri incelenmiş olup, bunun için gerçekleştirilen çalışmalarda 250 mL'lik erlenlerin içerisinde 100 mL boya çözeltileri ile çalışmalar yürütülmüştür. Deneylerde tüm adsorbent maddeler için 125-500 µm boyut aralığı kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında arıtımı gerçekleştirilen boyar madde, tekstil sanayisinde sıklıkla kullanım alanı bulan bazik karakterdeki Synacryl G. Yellow X-GL boyasıdır. Deneyler için hazırlanan stok çözeltilerin 1000 mL'sinde 1 g boyar madde bulunmaktadır. Hazırlanan bu stok çözeltiden deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere taze bir şekilde uygun konsantrasyonlarda boya çözeltileri hazırlanmıştır. Genellikle kullanılan boyar madde konsantrasyonu yaklaşık 50 mg/L olup, deney tipine göre bu değer değişkenlik gösterebilmektedir. Boya çözeltilerinin renk yoğunlukları spektrofotometre kullanılarak tespit edilmiş olup, bu işlem için belirli miktarda boya çözeltileri içeren kalibrasyon çözeltileri stoktan seyreltme yapılarak hazırlanmıştır. Bu kalibrasyon çözeltileri için öncelikle dalga boyu taraması gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında ise her bir kalibrasyon çözeltilisinin absorbans değeri okunarak kalibrasyon grafiği ve denklemi belirlenmiştir.



Şekil 3.8 : Stok ve seyreltik boya çözeltilerine ait görseller.

İlk deneysel çalışma olan pH değişiminin incelendiği testlerde, başlangıç ana numune pH değerleri 2-10 aralığına ayarlanmıştır. Çözeltinin pH değerinin ayarlanması için 0,1-4,0 N HNO₃ ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Adsorbent dozaj deneyinde ise değişen miktarlarda adsorbent dozlaması 100 mL boyar maddeye uygulanmıştır. Başlangıç boya madde konsantrasyonlarındaki değişimin incelendiği çalışmalarda ise değişken konsantrasyon aralıkları dikkate alınmıştır. Adsorpsiyon

dengeşinin elde edilmesinden emin olmak için temas süresi deneyleri haricinde atıksu çalkalama işlemleri genelde 24 saat sürdürülmüştür. Çalkalama işlemleri 25°C'de 150 devir/dakika hızda gerçekleştirilmiştir. Bunun haricinde kalan temas süresi deneyi ise iki farklı boyar madde konsantrasyonu için belli aralıklarla sürdürülmüş olup toplam 150 dk karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneylerden önce stok çözeltiden hazırlanan boya çözeltisinin pH değeri ve başlangıç boya konsantrasyonu, spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Yukarıda belirtilen şekillerde hazırlanan boya çözeltilerinin içerisine uygun miktarlarda adsorbent eklenerek inkübatörlü çalkalayıcıda uygun periyotlarda adsorbent ile boya çözeltisi temas ettirilmiştir ve deney sona erdikten sonra 5000 devir/dakika hızda 8 dakika süre ile santrifüj işlemi uygulanmıştır. Böylece boya çözeltisi adsorbentlerden ayrılmış ve bu çözeltide deney sonrası pH ve boya konsantrasyonu ölçüm işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.4 Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Adsorbent maddelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler ham ve asit ön işlemlenmiş adsorbentler üzerinde yürütülmüştür. SEM analizleri Zeiss Supra 40 VP/Gemini marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiş olup SEM analizlerinden önce örnekler %80 altınla ve %20 oranında paladyum ile Q150R ES cihazı kullanılarak kaplanmıştır. FT-IR analizleri ise Thermo Scientific Nicolet iS50 (400-4000 cm⁻¹) cihazı kullanılarak ATR tekniğine göre yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan cihazlara ait görüntüler Şekil 3.9'da sergilenmektedir.

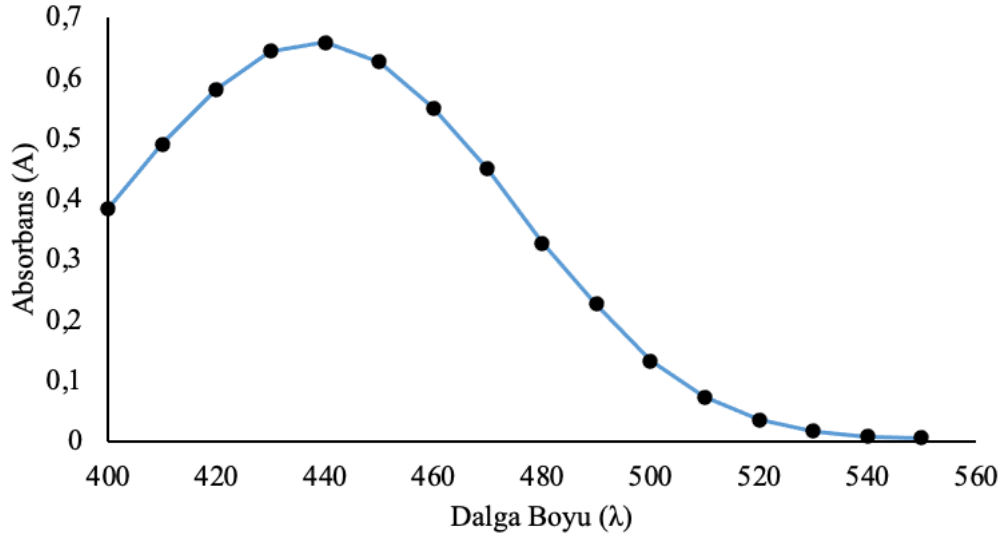


Şekil 3.9 : FT-IR ve SEM deneylerinde kullanılan cihazlar.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 YX-GL Boyası için Dalga Boyu Tarama ve Kalibrasyon Grafiği Çalışmaları

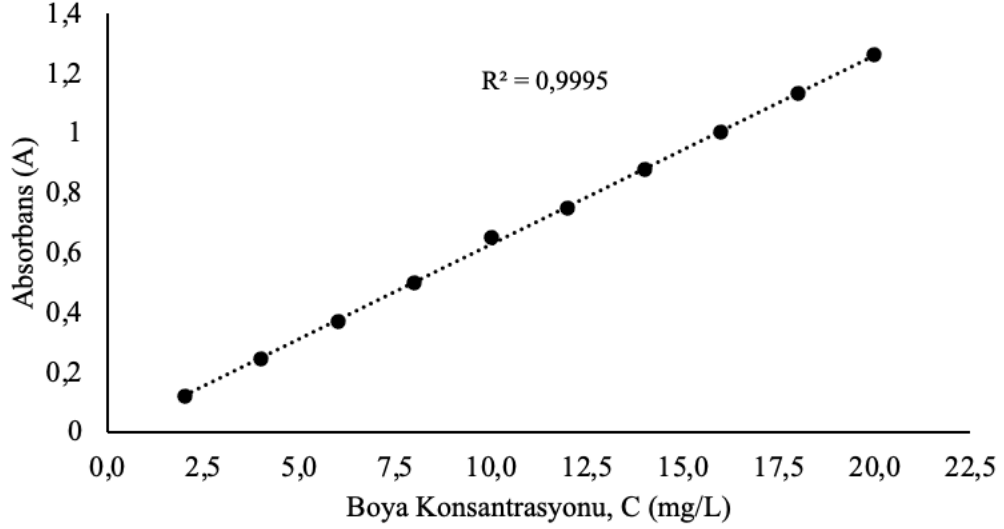
Renk ile ilgili yürütülen çalışmalarda söz konusu rengin yoğunluğunu ifade edebilmek için renge neden olan maddenin konsantrasyonuyla ilişki kurmak oldukça sık uygulanan bir işlemdir. Böylece renk veren maddenin hangi konsantrasyonda olması durumunda atıksuya hangi şiddette renk vereceği daha iyi bir şekilde ifade edilebilmektedir. Öncelikle dalga boyu taraması işlemi gerçekleştirilerek boyanın rengine karşılık gelen dalga boyu değeri belirlenmiştir. Daha sonrasında YX-GL boyası için bilinen konsantrasyonlara sahip boya çözeltilerinin absorbans değerleri okunmuş ve buna bağlı olarak kalibrasyon grafiği çizilerek bundan sonraki çalışmalarda elde edilecek absorbans okumalarının konsantrasyon karşılığını veren denklemler elde edilmiştir. Aşağıda yer alan Şekil 4.1’de boya ile yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen dalga boyu tarama grafiği yer alırken, Şekil 4.2’de ise kalibrasyon çözeltileri ile hazırlanmış olan kalibrasyon grafiği bulunmaktadır.



Şekil 4.1: Dalga boyu taraması (YX-GL).

YX-GL boyasının dalga boyu taraması yapıldıktan sonra en uygun dalga boyu 440 nm olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 ve 20 mg/L’lik çözeltiler elde

edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltilerin spektrofotometre cihazında 440 nm’de absorbans değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.2’den de görülebileceği üzere 0,9995’lik yüksek bir determinasyon katsayısı elde edilmiştir.

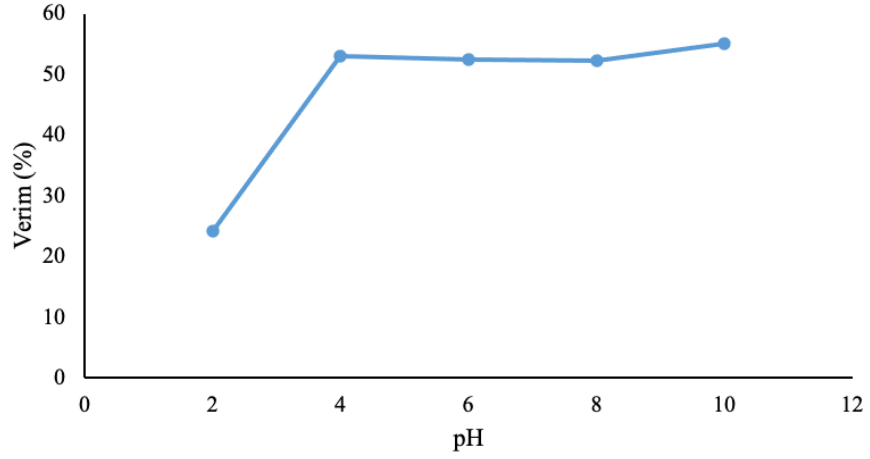


Şekil 4.2: Kalibrasyon eğrisi (YX-GL).

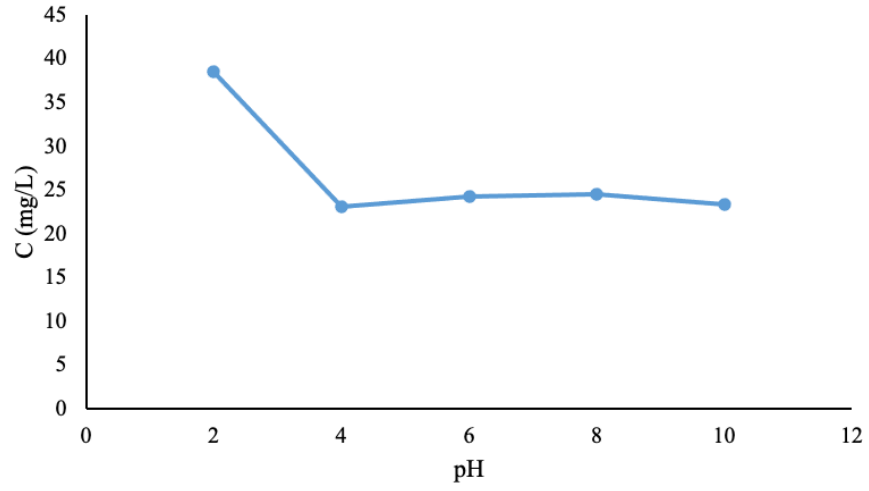
4.2 YX-GL Boyasının Çeşitli Adsorbentlerle Giderimi

4.2.1 YX-GL Boyasının Adsorpsiyonuna pH’ın Etkisi

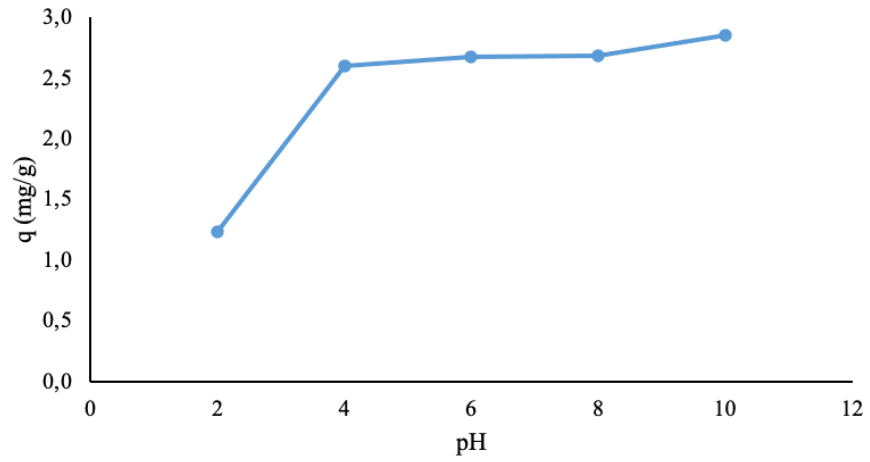
Barbunya ve bezelye kabuğu ile yürütülen çalışmalarda pH değeri 2 ila 10 değerleri arasında değiştirilmek suretiyle giderim testleri gerçekleştirilmiştir. Deneylede kullanılan adsorbent miktarları 100 mL çözeltide BAK ve BEK için 1 g, ABAK ve ABEK için 0,1 g ve KÇK için ise 0,25 g’dır. Analizler sonucunda BAK için bulunan değerler Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5, BEK için Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8’de, ABAK için bulunan değerler Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de, ABEK için Şekil 4.12, 4.13, 4.14’te ve KÇK için elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17’de sunulmaktadır.



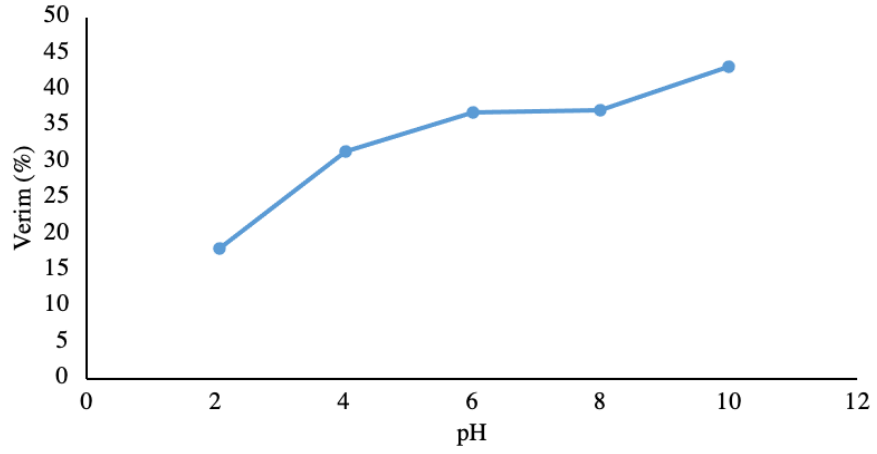
Şekil 4.3: BAK için pH değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort}= 51$ mg/L, $m= 1$ g/100 mL, $t=24$ saat).



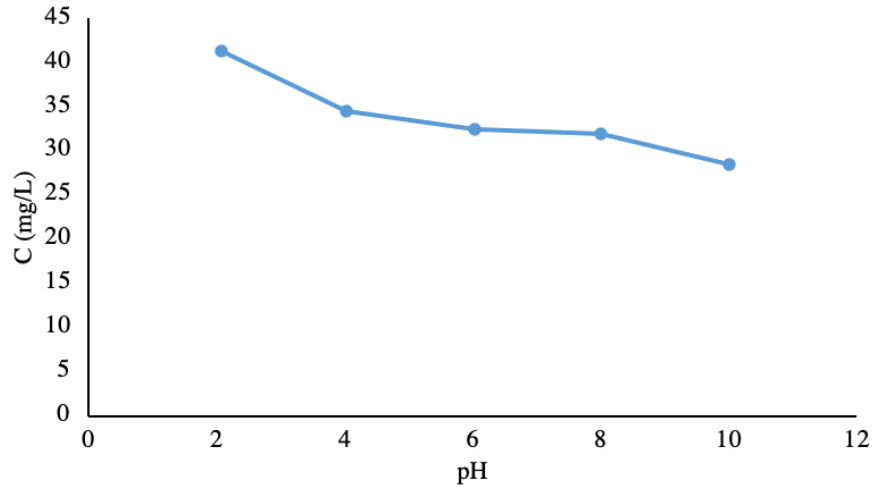
Şekil 4.4: BAK için pH değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort}= 51$ mg/L, $m= 1$ g/100 mL, $t=24$ saat).



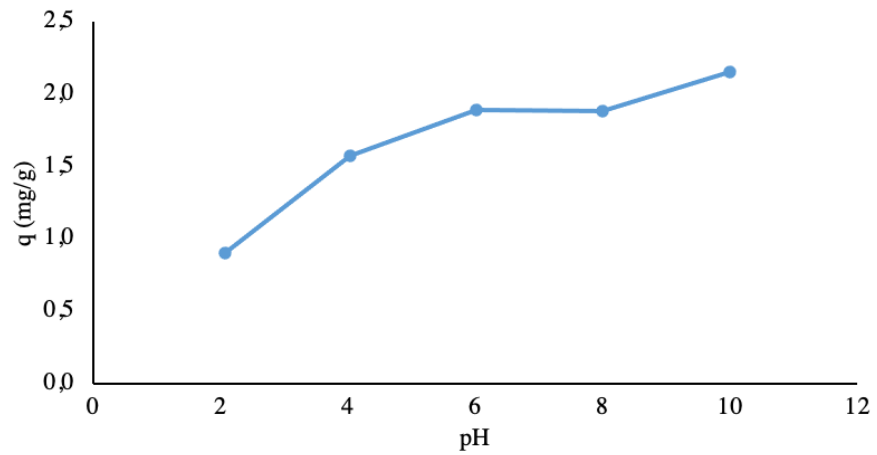
Şekil 4.5: BAK için pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort}= 51$ mg/L, $m= 1$ g/100 mL, $t=24$ saat).



Şekil 4.6: BEK için pH değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 51$ mg/L, $m = 1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).

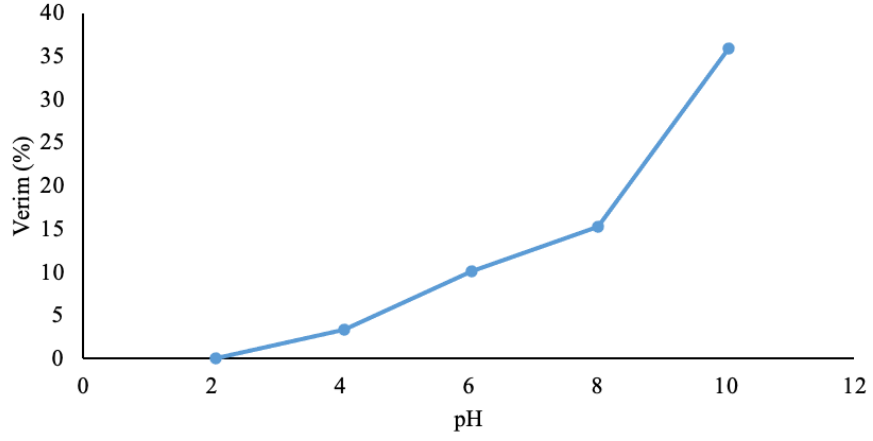


Şekil 4.7: BEK için pH değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 51$ mg/L, $m = 1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).

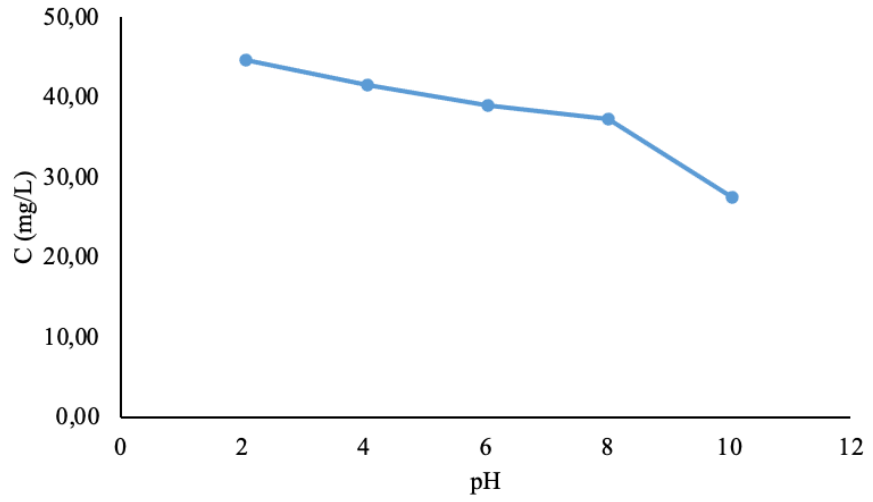


Şekil 4.8: BEK için pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 51$ mg/L, $m = 1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).

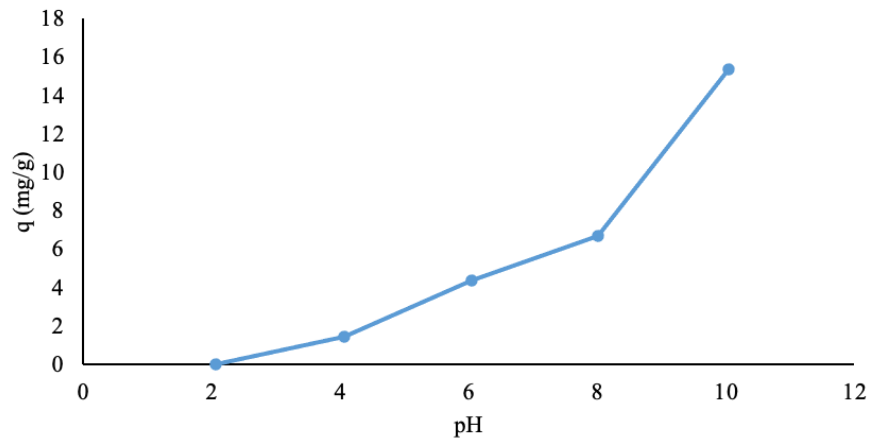
Gerçekleştirilen laboratuvar çalışmaları sonucunda oluşturulan grafiklerden de görüldüğü üzere iki farklı kabuk için pH deney sonuçlarında da ciddi farklılıklar gözlemlenmiştir. Özellikle ham barbunya kabuklarında pH 2 değerinin üzerinde giderim verimliliğinde çok fazla değişiklik bulunmamasına karşın, bezelye kabuklarında ise 2 değerinin üzerinde ciddi bir verim artışı gözlemlenmiş ve maksimum giderim veriminin 10 pH'ında elde edildiği bulunmuştur. Bazik boyalar için 4'ün altındaki düşük pH değerlerinde hidrojen iyonlarının rekabeti nedeniyle boyadaki giderimin düşük olması beklenen bir husustur. Buna karşın daha yüksek pH değerlerinde bu rekabet ortadan kalkacağından verimde artışın meydana gelmesi de olağan olacaktır. Nitekim literatür araştırmalarına bakıldığında da bazik boyalar için pH değerinin 2'nin üzerine çıkarılması durumunda giderim veriminin arttığı görülmekte olup (Fideles ve diğ. 2018; Boudechiche ve diğ. 2019), bu çalışmadan elde edilen sonuçlarla tutarlılık göstermektedir. Çalışmalar neticesinde seçilen miktardaki barbunya kabukları ile %50'nin üzerinde giderim verimlerine ulaşılırken, bezelye kabuklarında ise bu verim %43 mertebesinde kalmıştır. Her iki deneysel çalışmada da boya konsantrasyonu 30 mg/L değerinin altına indirilebilmiştir. pH değerinin değişiklik gösterdiği bu deneysel çalışmalarda hem ham barbunya hem de ham bezelye kabukları için 100'er mL numune başına 1'er g adsorbent kullanılmıştır. Dolayısı ile kullanılan yüksek miktardaki adsorbent dozajları, adsorbent tutma kapasitesini de düşürmüştür ve her iki adsorbentin de gramı başına tutulan boya miktarı 3 mg'ın altında kalmıştır. Bu çalışmalardan da net bir şekilde görülmüştür ki, atıksuyun pH değeri adsorpsiyon temel işleminde çok önemli bir rol oynamaktadır. Dolayısıyla tekstil sanayi atıksularının pH değerleri de dikkate alınarak yapılacak olan optimum pH değeri seçimi hem arıtımı optimize edecek hem de arıtım esnasında ekonomik tarafta kalmayı sağlayacaktır. Bundan sonra gerçekleştirilen çalışmalarda ham barbunya kabukları için ve ham bezelye kabukları için başlangıç pH değerleri sırasıyla 4 ve 10 olarak alınmıştır.



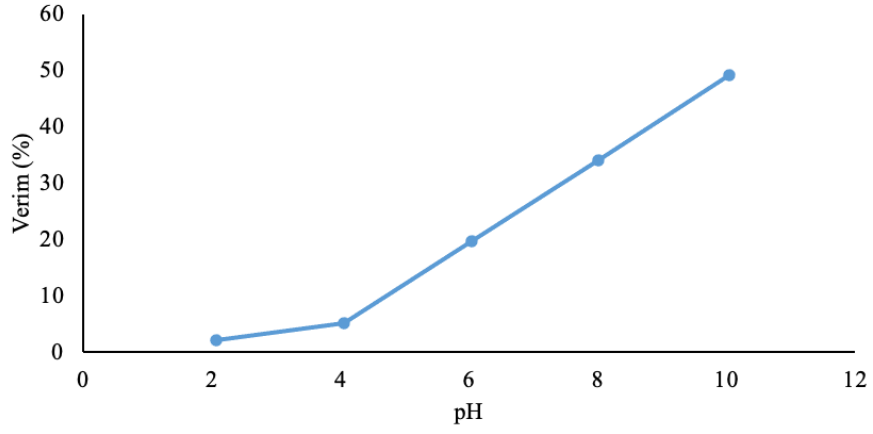
Şekil 4.9: ABAK için pH değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).



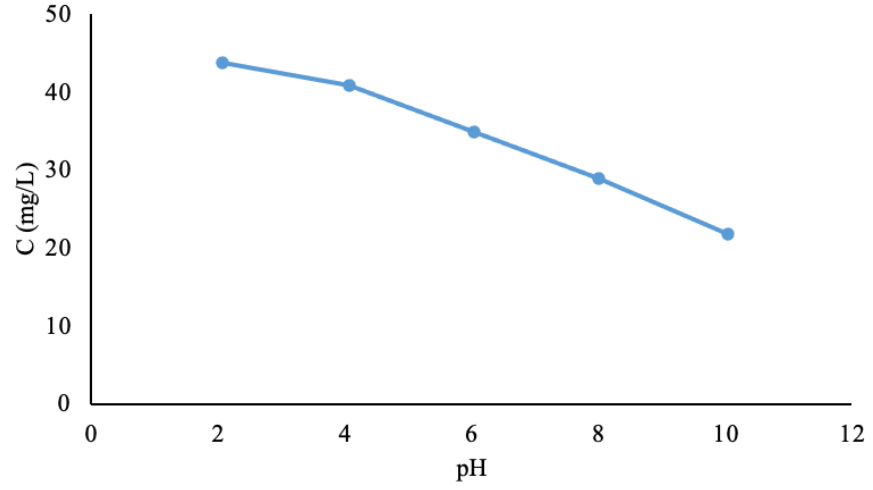
Şekil 4.10: ABAK için pH değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).



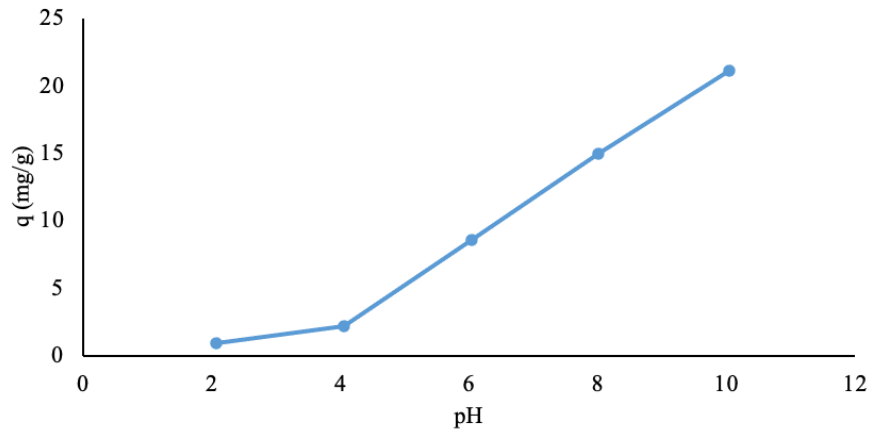
Şekil 4.11: ABAK için pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).



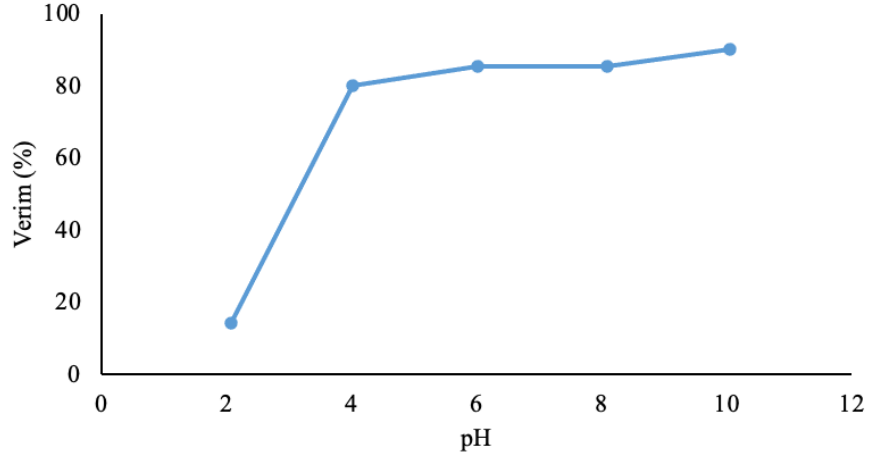
Şekil 4.12: ABEK kabukları için pH değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).



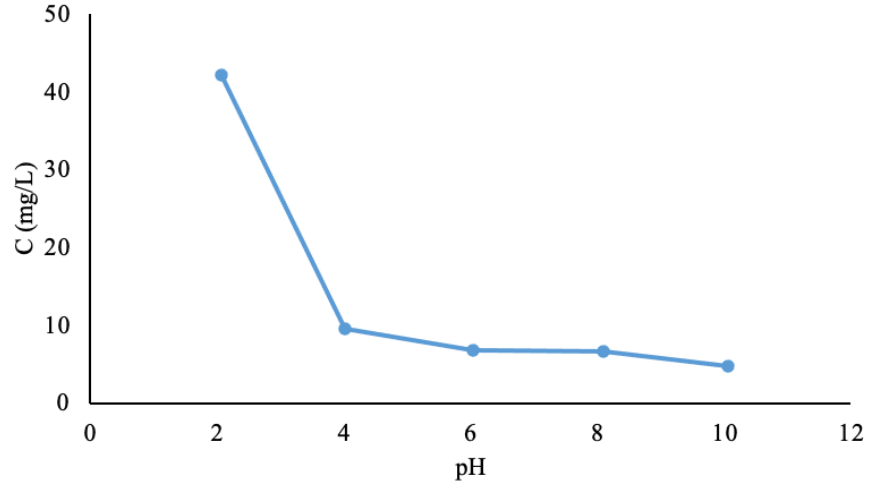
Şekil 4.13: ABEK için pH değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).



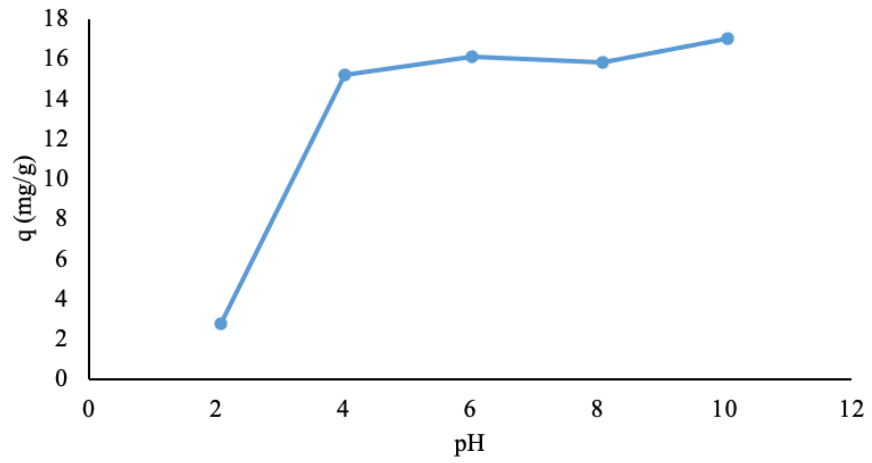
Şekil 4.14: ABEK için pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 44$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).



Şekil 4.15: KÇK için pH değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 47$ mg/L, $m = 0,25$ g/100 mL, $t = 24$ saat).



Şekil 4.16: KÇK için pH değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 47$ mg/L, $m = 0,25$ g/100 mL, $t = 24$ saat).



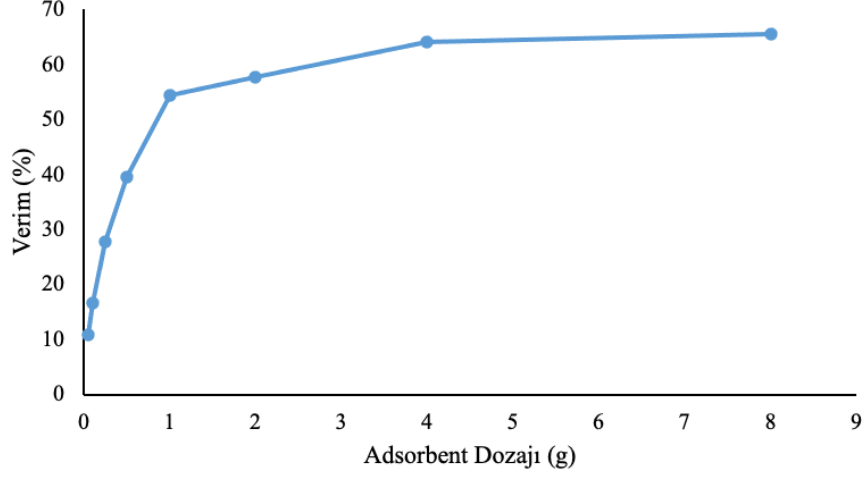
Şekil 4.17: KÇK için pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 47$ mg/L, $m = 0,25$ g/100 mL, $t = 24$ saat).

Deneysel çalışmalar neticesinde, tüm adsorbentler ve mevcut dozajlar için pH değerinin artmasıyla birlikte veriminde artış gösterdiği net bir şekilde ortaya konmuştur. Bu bağlamda en yüksek giderim verimlerinin ise pH değerinin 10'a ayarlandığı setlerde elde edildiği bulunmuştur. ABAK için %36, ABEK için %49, KÇK için ise en yüksek değer olan %90 giderim verimlerine ulaşılmıştır. BAK ve BEK ile yapılan deneysel çalışmalar dikkate alındığında ABAK ve ABEK adsorbentlerinin sadece 0,1 g'ı ile yüksek giderim verimlerine ulaşılabileceği bu açıdan da ön işlemin etkili sonuç verdiği söylenebilir.

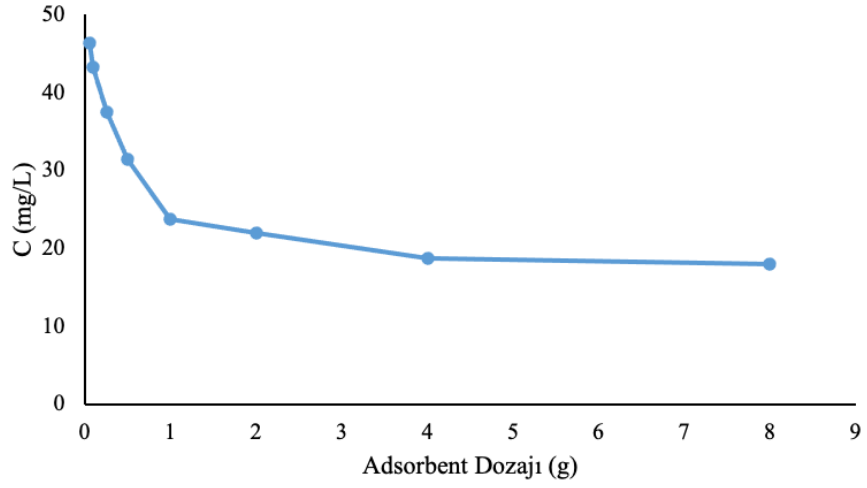
Çalışmalar neticesinde, atıksuyun pH değerinin adsorpsiyon temel işleminde çok önemli bir rol oynadığı tekrar gözler önüne serilmiştir. Tekstil sanayi atıksularının pH değerleri de dikkate alınarak yürütülecek olan optimum pH değeri seçimi işlemleri hem arıtımı en iyi hale getirecek hem de arıtım esnasında ekonomik tarafta kalmayı temin edecektir. Bu noktadan sonra BAK hariç dört adsorbentle yürütülen diğer deneysel çalışmalarda, en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği başlangıç pH'ı olan 10 değerine ayarlanan setler kullanılmıştır. BAK ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda ise pH değeri 4 olarak seçilmiştir.

4.2.2 Adsorbent Miktarının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

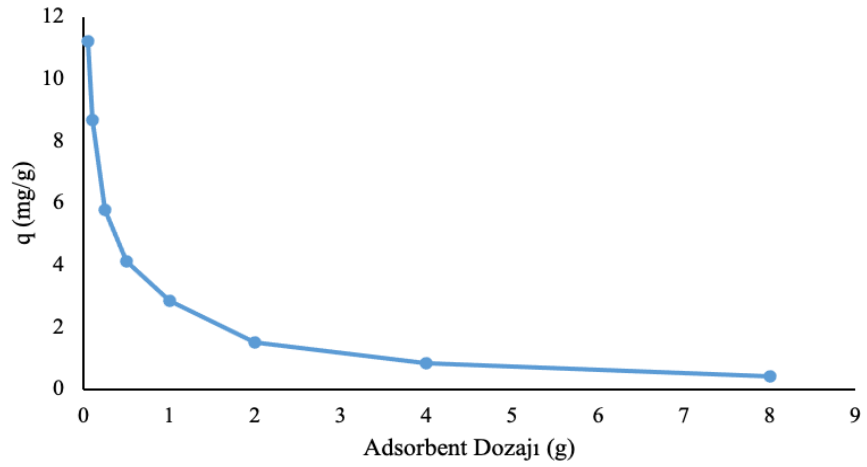
Adsorpsiyon çalışmalarında en önemli unsurlardan biri de kullanılan adsorbent madde miktarıdır. Adsorbentin gramı başına ne kadar fazla kirletici tutulursa adsorpsiyonun başarısı da o kadar yüksek olacaktır. Bu çalışmada BAK ve BEK, ABAK, ABEK ve KÇK adsorbentlerinin farklı dozlarda uygulanması durumunda boya giderim verimindeki değişim incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerinde adsorbent dozajının etkisini anlamak için farklı adsorbent miktarları kullanılarak (BAK için; 0,05-0,1-0,25-0,50-1-2-4-8 g/100 mL; BEK için: 0,1-0,25-0,5-1-2-4-6-8 g/100 mL; KÇK için: 0,05-0,1-0,15-0,2-0,25-0,5-1-2 g/100 mL; ABAK ve ABEK için: 0,1-0,2-0,4-0,6-0,8-1-1,2 g/100 mL) deneyler yürütülmüştür. Deneyler neticesinde BAK için bulunan sonuçlar Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20, BEK için Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'te, ABAK için bulunan değerler Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26'da, ABEK için Şekil 4.27, 4.28, 4.29'da ve KÇK için elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.30, 4.31 ve 4.32'de gösterilmektedir.



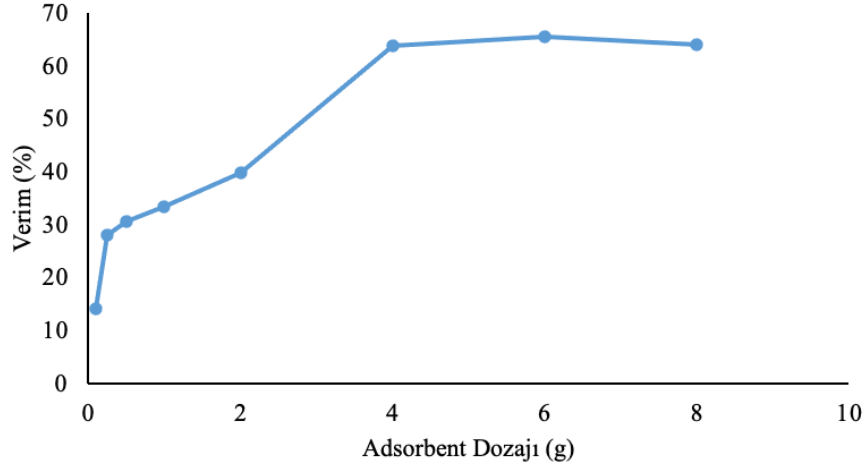
Şekil 4.18: BAK dozajı değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 52$ mg/L, pH= 4, t=24 saat).



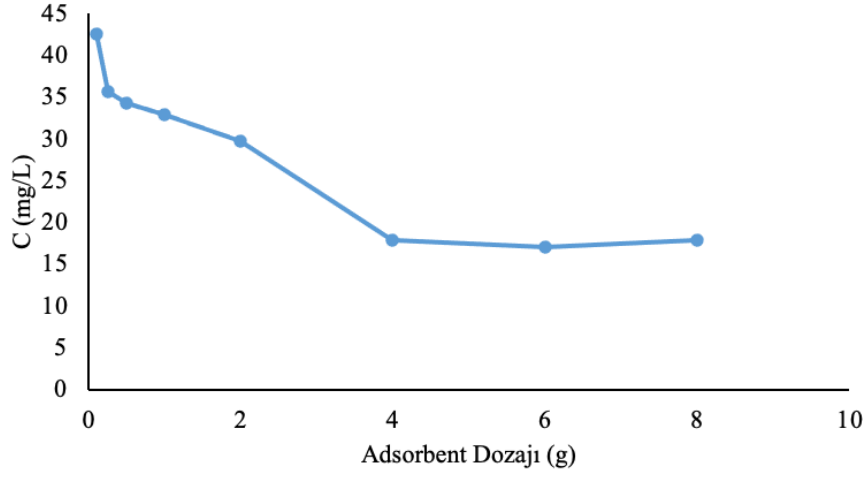
Şekil 4.19: BAK dozajı değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 52$ mg/L, pH= 4, t=24 saat).



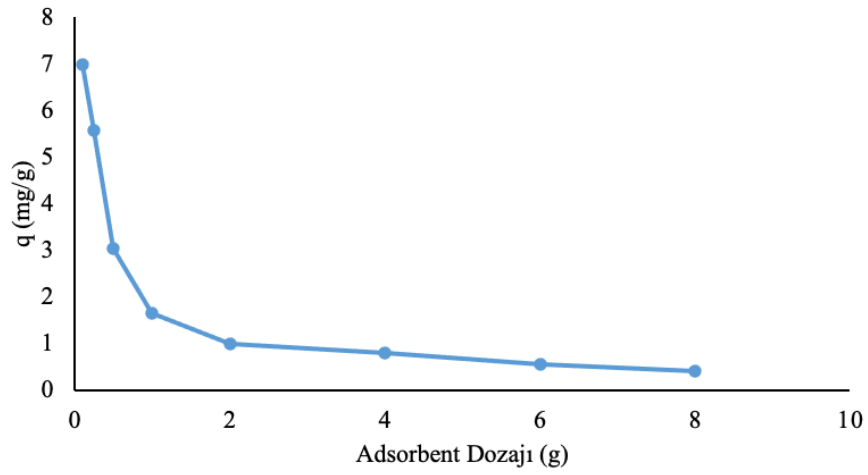
Şekil 4.20: BAK dozajı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 52$ mg/L, pH= 4, t=24 saat).



Şekil 4.21: BEK dozajı değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 50$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).



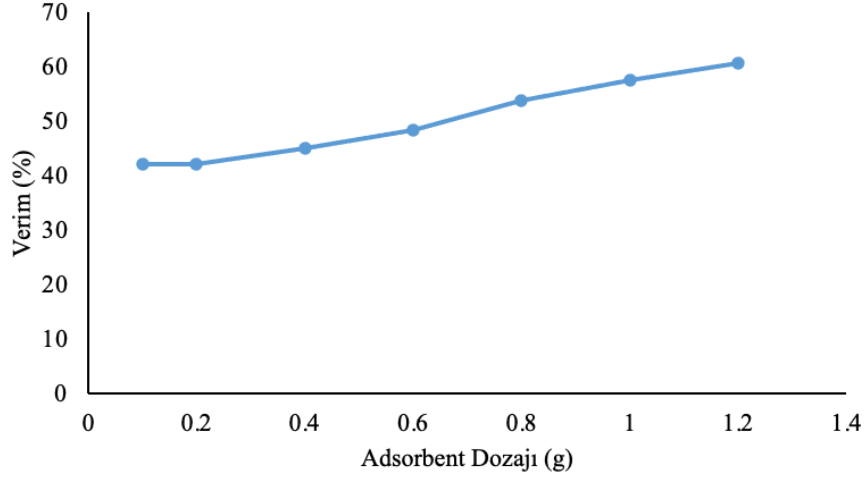
Şekil 4.22: BEK dozajı değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 50$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).



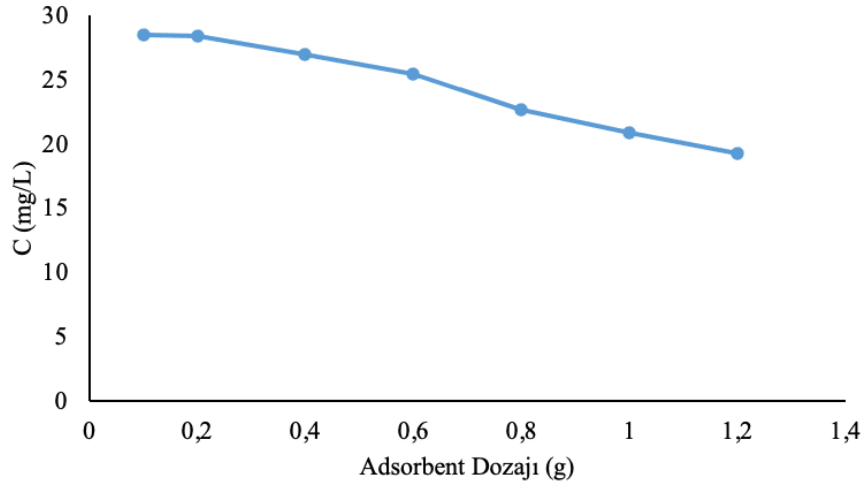
Şekil 4.23: BEK dozajı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 50$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).

Şekiller (Şekil 4.18-Şekil 4.23) incelendiği zaman adsorbent dozajındaki artışın giderim verimini pozitif yönde etkilediği net bir şekilde görülmektedir. Daha önce de bahsedildiği üzere adsorpsiyon veriminin tek başına yeterli olması düşünülemez. Aynı zamanda adsorbent gramı başına yüksek oranda boya tutabilmelidir. Yapılan çalışmalarda hem barbunya hem de bezelye kabukları için tutma kapasitesi değerlerinin oldukça düşük seviyelerde kaldığı net bir şekilde gözlemlenmiştir. Barbunya kabukları için 1 gram adsorbentin kullanıldığı sette 2,83 mg/g tutma kapasitesine ulaşılmıştır. Buna ek olarak 0,1 gram adsorbent kullanılmasına karşın bu değer en fazla 8,68 mg/g'a yükseldiği görülmüştür. Bezelye kabukları açısından durum değerlendirildiğinde ise 1 gram bezelye kabuğu kullanıldığında 1,66 mg/g tutma kapasitesi elde edilirken, bezelye kabuğu miktarı 0,1 g değerine düşürüldüğünde tutma kapasitesinin de bir miktar artış göstererek 6,99 mg/g değerine ulaştığı bulunmuştur. Bu deneysel çalışmalarda elde edilen verimler, yüksek adsorbent dozajlamasının da etkisiyle %65 mertebelerine ulaşmıştır. Çalışmalar esnasında yüksek miktarda barbunya ve bezelye kabuklarının kullanıldığı setler ile gerçekleştirilen çalışmalara ilaveten boyanın bulunmadığı sadece saf su ile yapılan paralel deneylerde suya bir miktar renk geçişi olduğu tespit edilmiştir. Bu renk geçişinin 1 g dozajının altında çok önemli olmadığı, ancak daha yüksek dozajlarda sudaki renk yoğunluğunu artırdığı bulunmuştur. Bu nedenle yüksek dozajlarda elde edilebilecek verimin bu renk geçişi olmaksızın %65 değerinin üzerine çıkabileceği düşünülmektedir. Ancak ham kabuklar ile durum incelendiğinden, kabuklara herhangi bir ön işlem yapılmaksızın mevcut giderim verimleri bu çalışma ile ortaya konmuştur.

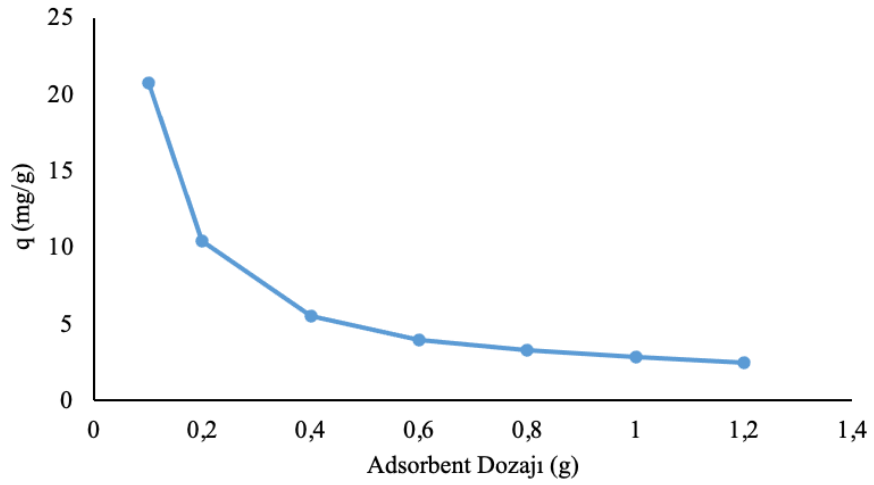
Çalışmalarda her iki adsorbent ile yaklaşık olarak 50 mg/L olan başlangıç boya konsantrasyonları 20 mg/L değerinin altına indirilebilmiştir. Buradan ham barbunya ve bezelye kabuklarının boya gideriminde bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılabilir. Özellikle zaman ve başlangıç boya konsantrasyonu değişimi deneylerinde buradan elde edilen dozaj bilgisi dikkate alınmıştır. Bu bağlamda barbunya kabukları bundan sonraki ham adsorbent deneylerinde 1 g / 100 mL, bezelye kabukları ise 0,25 g /100 mL dozajlarında kullanılmıştır. Barbunya kabuğu deneylerinde verim bazlı, bezelye kabuklarında ise tutma kapasitesi bazlı bir yol izlenmiştir. Yürütülen dozajlama çalışmalarında dozaj artışıyla birlikte verimde meydana gelen artışın literatürle tutarlı olduğu tespit edilmiştir (Akar ve diğ. 2009; Barka ve diğ. 2011).



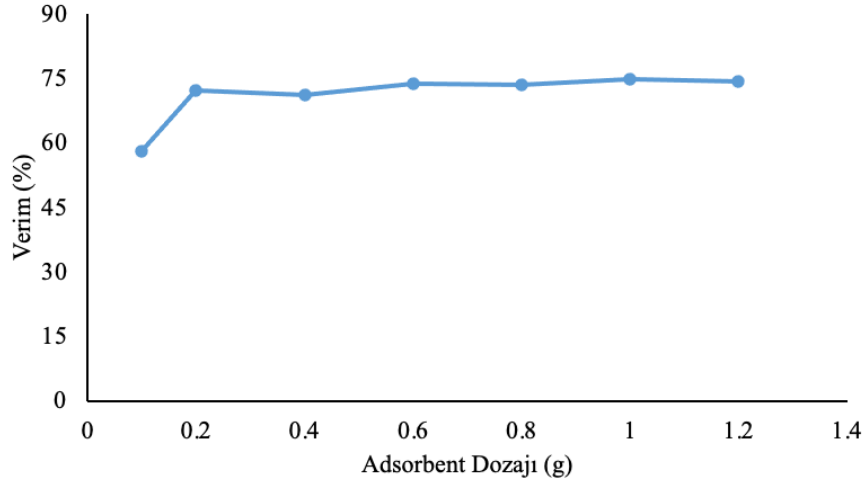
Şekil 4.24: ABAK dozajı değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 49$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).



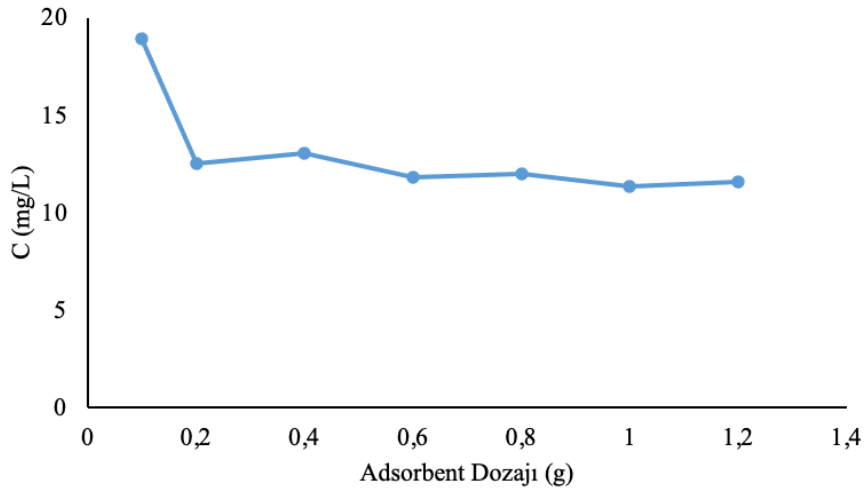
Şekil 4.25: ABAK dozajı değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 49$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).



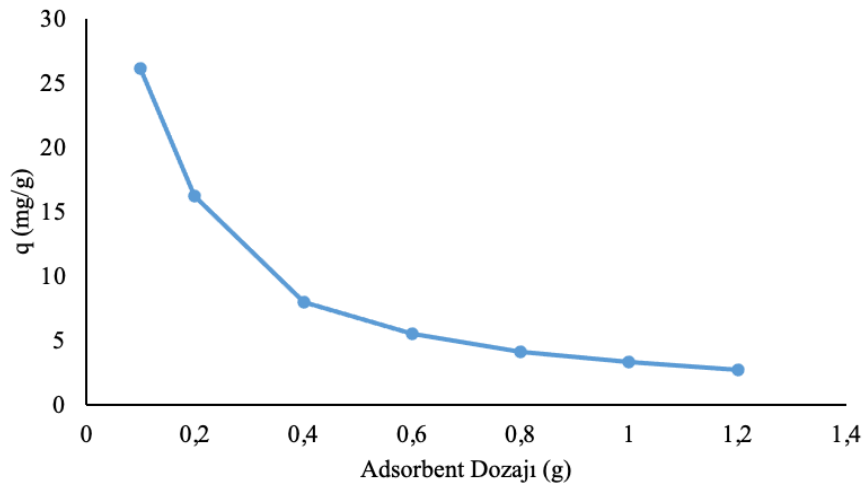
Şekil 4.26: ABAK dozajı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 49$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).



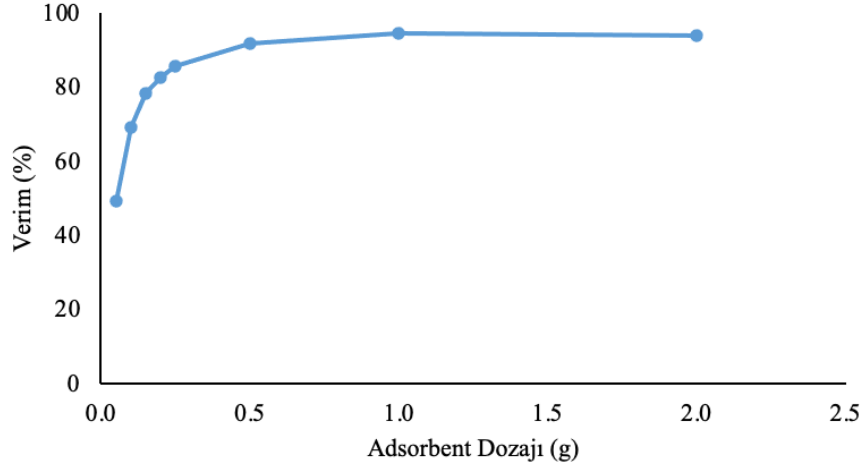
Şekil 4.27: ABEK dozajı değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 45$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).



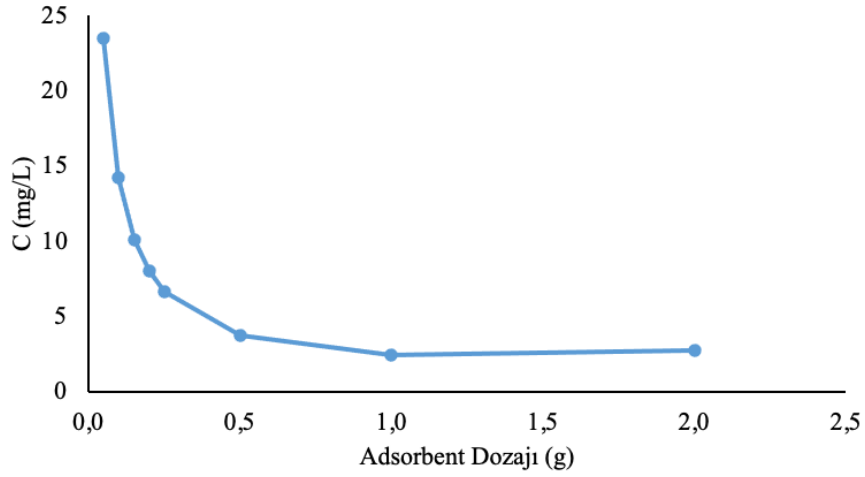
Şekil 4.28: ABEK dozajı değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 45$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).



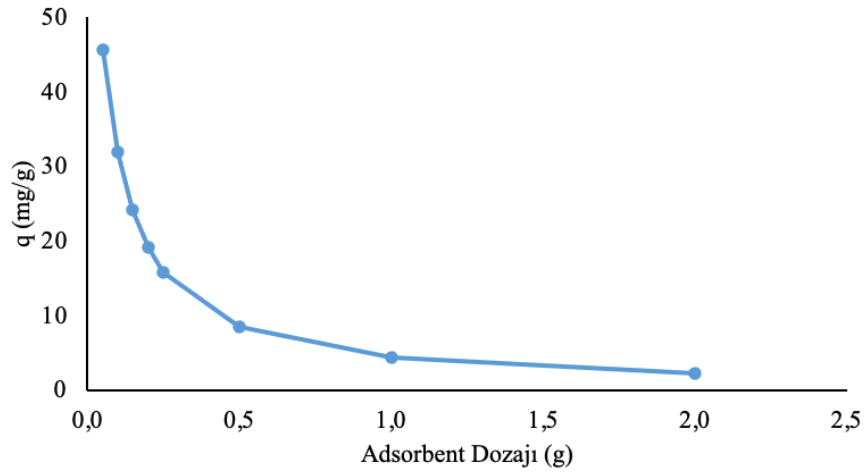
Şekil 4.29: ABEK dozajı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 45$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).



Şekil 4.30: KÇK dozajı değişiminin verime etkisi ($C_{0-ort} = 46$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).



Şekil 4.31: KÇK dozajı değişimi ile çıkış konsantrasyonunun değişimi ($C_{0-ort} = 46$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).



Şekil 4.32: KÇK dozajı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi ($C_{0-ort} = 46$ mg/L, pH= 10, t=24 saat).

Şekiller (Şekil 4.24-Şekil 4.32) incelendiğinde, genel olarak adsorbent dozajındaki artışa göre boya giderim veriminde de artışlar olduğu net bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Özellikle uygulanan düşük dozajlarda dahi yüksek giderim verimlerinin elde edildiği görülebilmektedir. Önceki bölümlerde ham barbunya kabukları (BAK) ve ham bezelye kabukları (BEK) ile gerçekleştirilen çalışmalarda yüksek dozajların kullanılması durumunda yüksek verimlerin elde edilebileceği görülmekle birlikte, ABAK ve ABEK'in kullanıldığı çalışmalarda ise çok daha düşük dozajlarda yüksek verimlerin elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Bu açıdan söz konusu adsorbent maddelerden çok daha az miktarda kullanılması arıtım etkinliğini de artıracaktır. Dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin de böylece ön işlemlerle adsorbentlerin kullanımıyla artırılabilir. Bunun yanı sıra çalışmalarda ham KÇK'da kullanılmış ve diğer iki adsorbentle karşılaştırılmıştır. Buna göre en yüksek giderim verimleri açısından 1,2 g/100 mL ABAK kullanılan çalışmada % 61 verim, 1 g/100 mL ABEK'in kullanıldığı çalışmalarda %75 verim ve 1 g/100 mL KÇK'nın kullanıldığı deneylerde ise %95 giderim verimine ulaşıldığı ortaya konmuştur.

Literatürde ve bir önceki ham adsorbentlerle yürütülmüş olan çalışmalarda arıtım veriminin adsorbent dozajındaki artışla birlikte arttığı görülmüştür. Bu bağlamda yapılan çalışma kendi içerisinde ve literatürle tutarlılığa sahiptir (Akar ve diğ. 2009; Barka ve diğ. 2011).

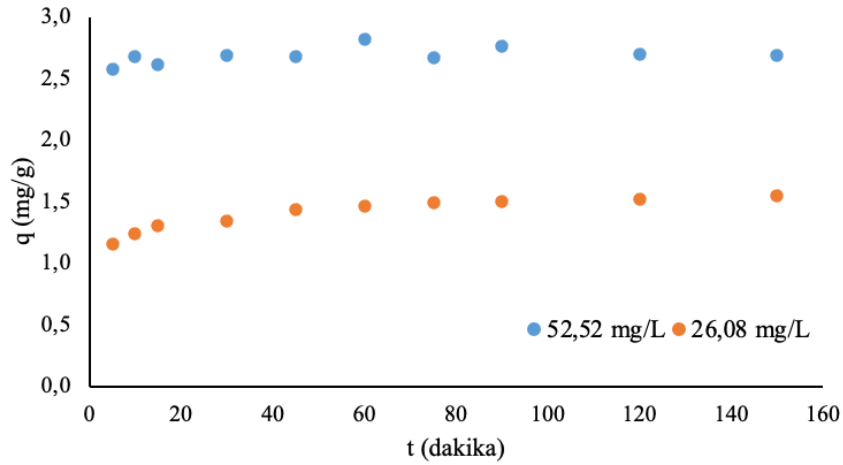
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda bundan sonra gerçekleştirilecek çalışmalarda ABAK için 0,1 g/100 mL, ABEK için 0,2 g/100 mL ve KÇK için 0,15 g/100 mL dozajları seçilmiş ve kullanılmıştır.

4.2.3 Temas Süresinin Adsorpsiyon Performansına Etkisi

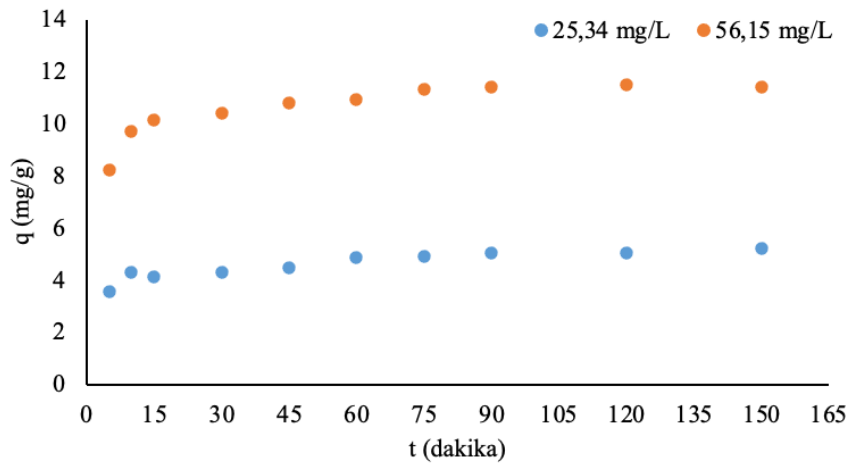
Adsorpsiyon deneylerinde sürenin etkisi büyük önem taşıyan bir unsurdur. Giderim işlemi ne kadar kısa sürede gerçekleşirse, bu prosesin büyük ölçekli sürekli sistemde kullanımı da o derecede önem kazanacaktır. Burada süre, prosesin projelendirilmesi için ayrıca önem taşıyan bir parametredir. Bunun yanı sıra kinetik modelleme çalışmaları için de zaman deneyinde elde edilen sonuçlar kullanılabilir. Literatürde yapılmış olan çeşitli adsorpsiyon çalışmalarında

farklı adsorbentlere ait farklı denge sürelerinin gözlemlenebildiği görülmekte olup, bu çalışmalarda genellikle adsorpsiyonun ilk dakikalarında oldukça hızlı bir giderim elde edilmiş ve ilerleyen periyotlarda ise giderim hızı düşmüştür (Tonato ve diğ. 2019; Sun ve diğ. 2019).

Adsorbentin YX-GL boyası ile temas ettiği sürenin artım üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla 5 ile 150 dakika arasında değişen zaman periyotları ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir adsorbent için iki farklı boya konsantrasyonu kullanılmış olup, 100 mL boya çözeltisi içerisine BAK için 1 g, BEK için 0,25 g, KÇK için 0,15 g, ABAK için, 0,1 g, ABEK için, 0,2 g ilave edilmiştir. Temas süreleri sonunda BAK, BEK, ABAK, ABEK ve KÇK için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.33, 4.34, 4.35, 4.36 ve 4.37’de sergilenmektedir.

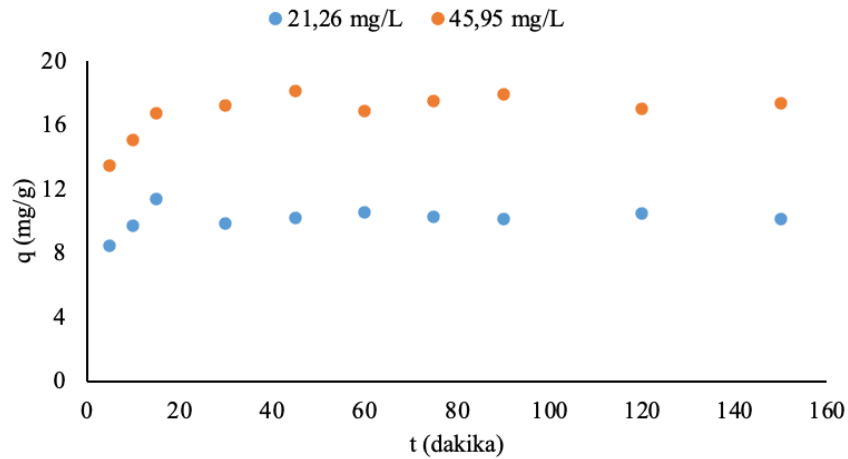


Şekil 4.33: BAK ile giderimde adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi (pH= 4, m=1 g/100 mL).

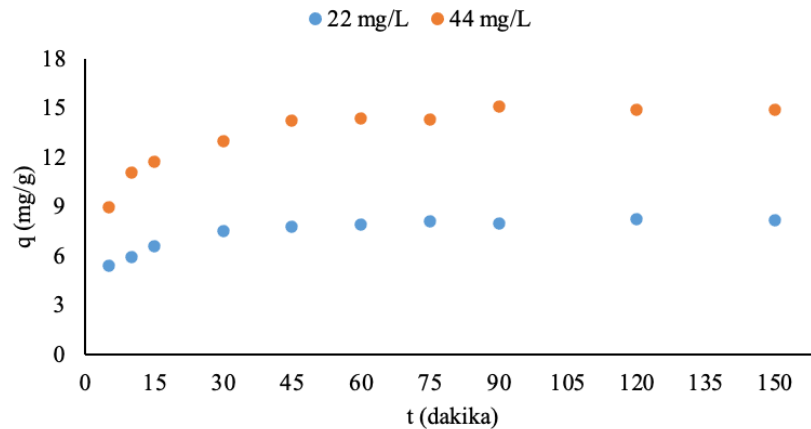


Şekil 4.34: BEK ile giderimde adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi (pH= 10, m=0,25 g/100 mL).

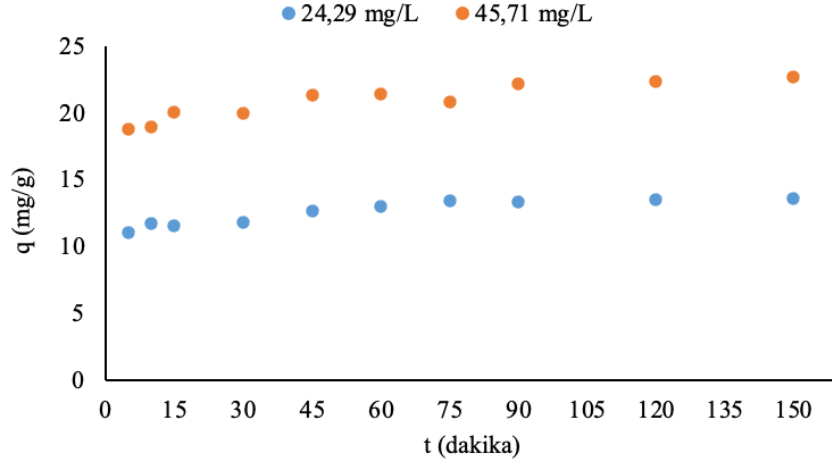
Şekil 4.33 ve 4.34 incelendiğinde, yürütülen çalışmalar neticesinde ilk 5-15 dakikalık periyotlarda giderim oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Burada hız ilerleyen periyotlarda düşüş göstermiş ve bir noktadan sonra adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Bezelye kabukları ile yapılan çalışmalarda tutma kapasitesinin barbunya kabuklarına nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak bu durum yanıtıcı olabilmekle birlikte, kullanılan adsorbent madde dozajıyla yakından ilişkilidir. Bezelye kabukları daha az miktarda kullanılmış olup (0,25 g), barbunya kabukları daha yüksek miktarda kaplarda yer almıştır (1 g). Düşük miktardaki adsorbentin gramı başına daha fazla tutulma gerçekleşmiş olup, bu durum beklenen bir olgudur. Yüksek miktardaki adsorbentin yüzeyi boya ile tam olarak dolamamakta ve tutma kapasitesi düşmektedir. Bu deneysel verilerin farklı kinetik modellerin hesabında kullanılması mümkün olup, bu hesaplamalar ileriki bölümlerde yer almaktadır.



Şekil 4.35: ABAK ile giderimde adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi (pH= 10, m=0,1 g/100 mL).



Şekil 4.36: ABEK ile giderimde adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi (pH= 10, m=0,2 g/100 mL).



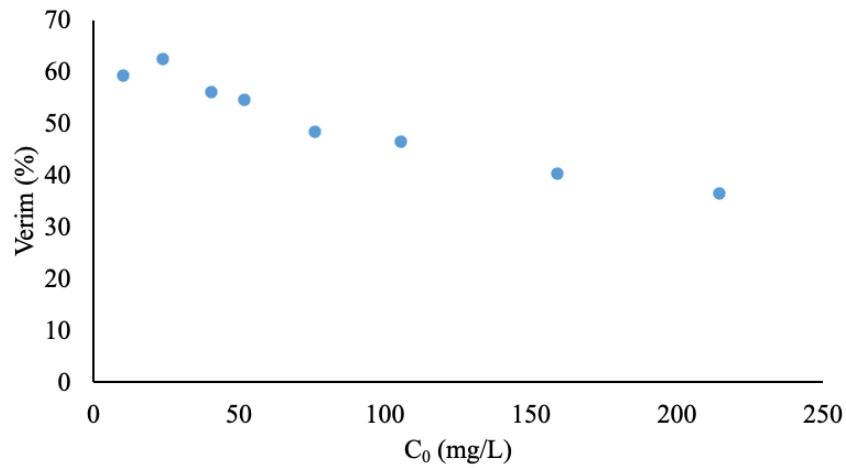
Şekil 4.37: KÇK ile giderimde adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi (pH= 10, m=0,15 g/100 mL).

Şekil 4.35-Şekil 4.37 incelendiği takdirde arıtımın ilk dakikalarında oldukça hızlı bir giderimin gerçekleştiği ve ilerleyen periyotlarda ise bu arıtım hızının düşerek adsorpsiyonun dengeye ulaştığı oldukça net bir şekilde görülebilmektedir. Literatürde gerçekleştirilmiş olan çalışmalarda da bu durum görülmüş, ayrıca farklı adsorbentlerde farklı denge sürelerinin elde edilebileceği sonucuna da varılmıştır (Tonato ve diğ. 2019; Sun ve diğ. 2019). Üç adsorbent içerisinde ABAK'ın düşük dozaja sahip olmasına karşın diğer adsorbentlerle neredeyse kıyaslanabilecek bir tutma kapasitesine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra KÇK'nın ise ABEK dozajından daha az olmasına karşın daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu ortaya konmuştur. Deneylerde iki farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile çalışmalar gerçekleştirilmiş olup, bu iki farklı konsantrasyon için elde edilen sonuçların benzer eğilime sahip oldukları görülmüştür. Daha yüksek başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında daha yüksek tutma kapasiteleri elde edilirken, doğal olarak daha düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında da daha düşük tutma kapasiteleri ile karşılaşılmıştır.

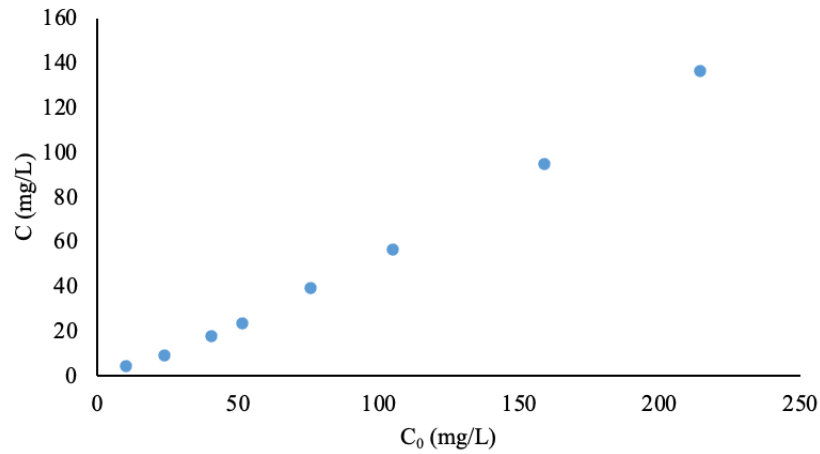
4.2.4 Başlangıç Boyar Madde Miktarının Adsorpsiyon Performansı Üzerine Etkisi

Barbunya, bezelye ve kabak çekirdeği kabuklarının sabit miktarda dozlanması durumunda farklı boya konsantrasyonlarının adsorpsiyon performansı üzerine olan etkileri bu bölümde incelenmiştir. Bu çalışmalar, kullanılan adsorbent maddelerin

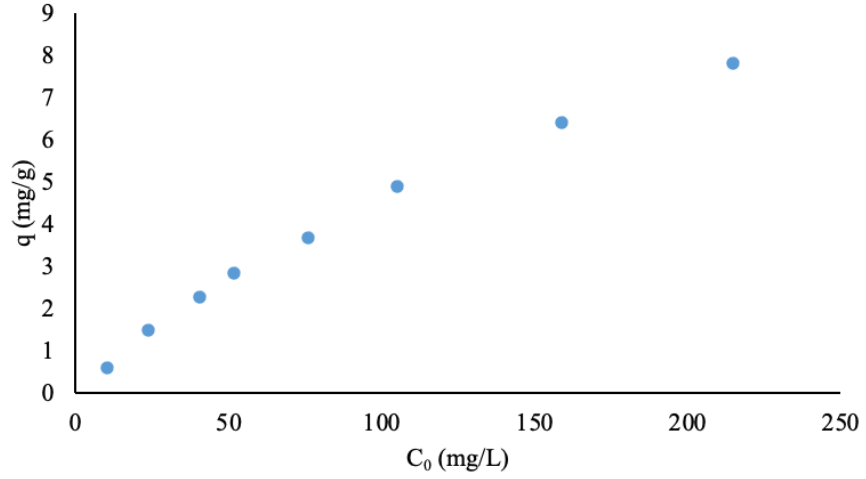
mevcut dozajda maksimum ne kadarlık bir kirletici adsorbe edebileceği hakkında bilgi vermekle birlikte, bu çalışmalardan elde edilecek izoterm model sonuçları ile değişen konsantrasyon değerlerine göre ne kadar adsorbent madde kullanılabileceği ile ilgili bilgileri de temin edebilmektedir. Bu bağlamda bu deneysel çalışmalardan elde edilen verilerle çeşitli izoterm modelleri çalışlabilmektedir. Böylelikle adsorpsiyon mekanizmaları ile ilgili bilgilerin elde edilmesi de mümkün olabilmektedir. Bir önceki bölümde kullanılan adsorbent dozajları dikkate alınarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar BAK ve BEK için 24 saat, ABAK, ABEK ve KÇK için ise 150 dakika süreyle yürütülmüştür. Deneysel neticesinde BAK için ulaşılan sonuçlar Şekil 4.38, 4.39 ve 4.40, BEK için Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43'te, ABAK için bulunan değerler Şekil 4.44, 4.45 ve 4.46'da, ABEK için Şekil 4.47, 4.48, 4.49'da ve KÇK için elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.50, 4.51 ve 4.52'de sunulmaktadır.



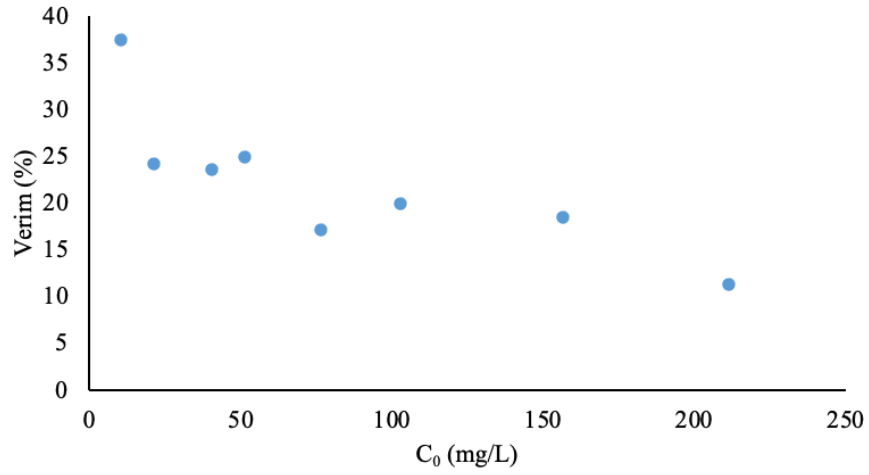
Şekil 4.38: BAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin verime olan etkisi (pH= 4, m= 1 g/100 mL, t= 24 saat).



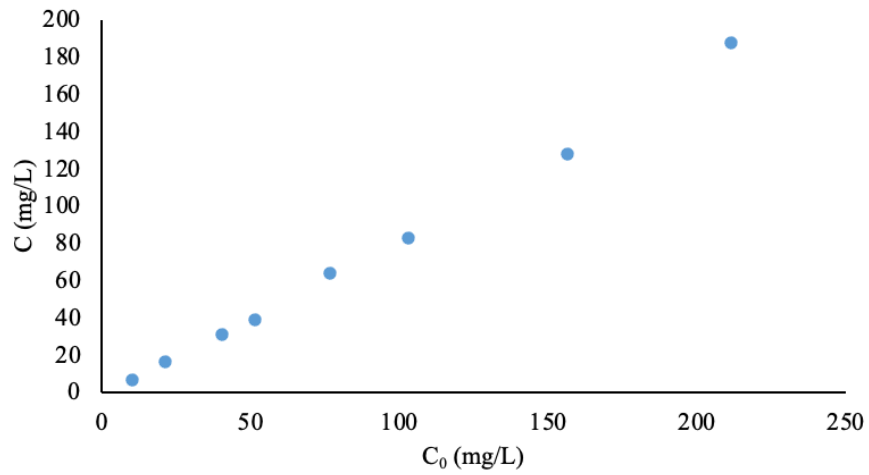
Şekil 4.39: BAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi (pH= 4, m= 1 g/100 mL, t= 24 saat).



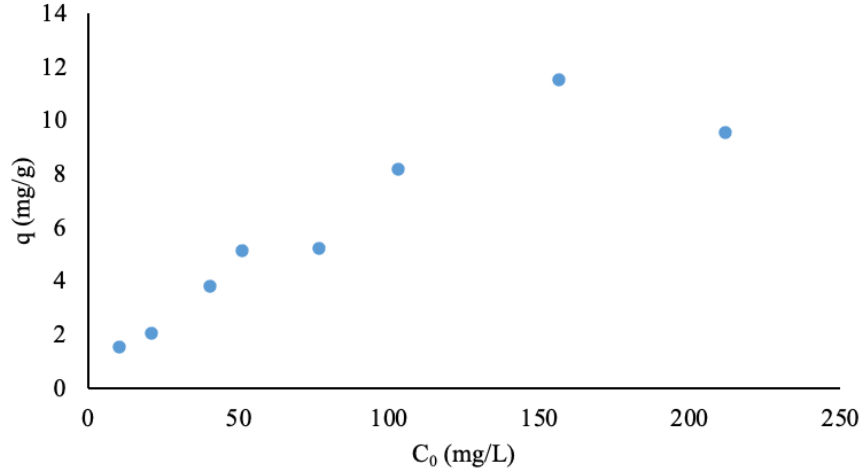
Şekil 4.40: BAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi (pH= 4, m= 1 g/100 mL, t= 24 saat).



Şekil 4.41: BEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin verime olan etkisi (pH= 10, m= 0,25 g/100 mL, t= 24 saat).

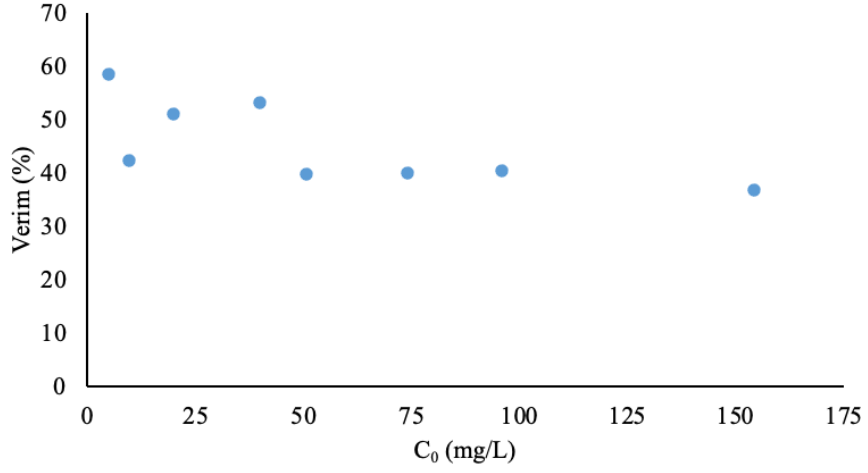


Şekil 4.42: BEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi (pH= 10, m= 0,25 g/100 mL, t= 24 saat).

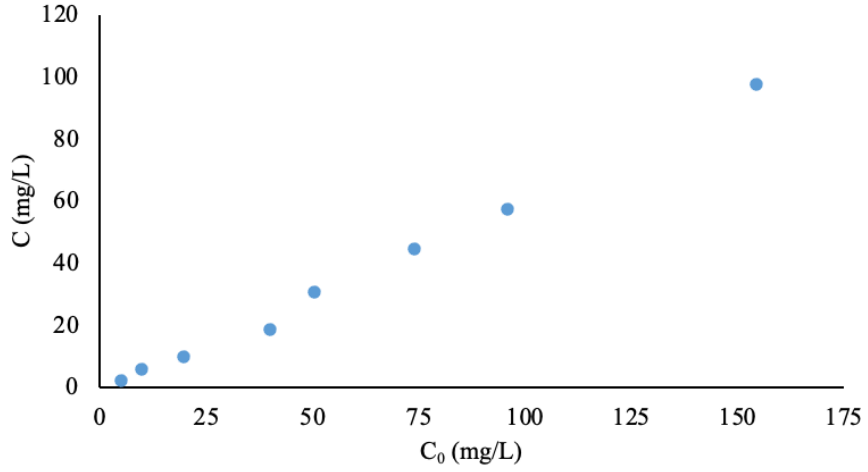


Şekil 4.43: BEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi (pH= 10, m= 0,25 g/100 mL, t= 24 saat).

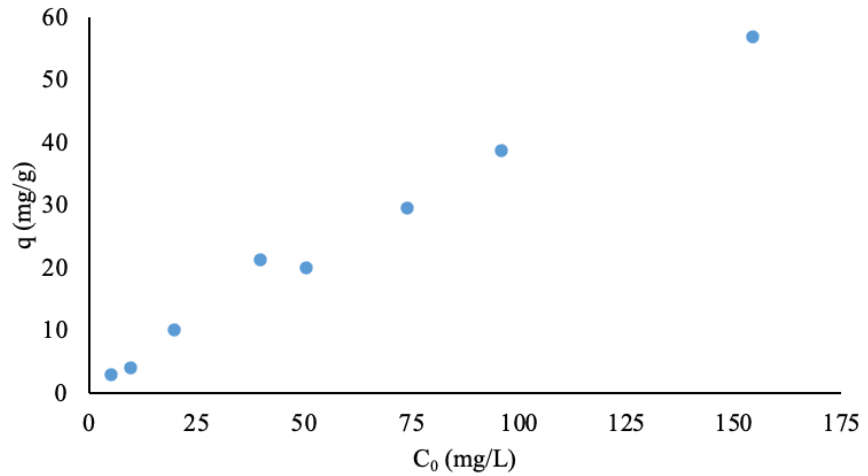
BAK ve BEK ile gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları incelendiğinde başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile adsorbent birim gramında tutulan mg cinsinden boya miktarının arttığı görülmektedir. Bu noktada yapılan çalışmalarda buna bağlı olarak artım veriminin düşmesi de net bir şekilde görülmüştür. Burada tutma kapasitesi olan q değerindeki artış adsorbent yüzeyinin boya konsantrasyonunun artışı ile etkili bir şekilde dolmasını akla getirmektedir. Buna bağlı olarak verimde meydana gelen düşüş ise yüksek miktardaki boyanın düşük adsorbent miktarı nedeniyle büyük bir bölümünün artılmadan çözelti içerisinde kalması anlamını taşımaktadır. Bu çalışmadan elde edilen veriler kullanılarak çeşitli izoterm modellerinin çalışılması mümkün olup, gerçekleştirilen model hesaplamaları ileriki bölümlerde verilmiştir. Çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar literatürde yer alan makalelerde verilmiş olan sonuçlar ile uyumluluk göstermektedir (Mitrogiannis ve diğ. 2015; Gürel 2017). Başlangıç boya konsantrasyonundaki artışla birlikte verimin düştüğü de grafiklerden net bir şekilde anlaşılabilir. Bu durum literatür çalışmaları ile de tutarlılık göstermektedir (Chowdhury ve Saha 2010).



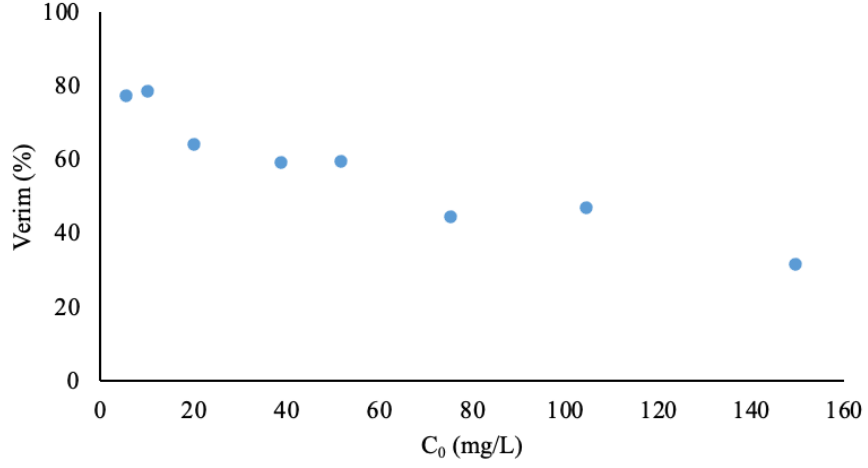
Şekil 4.44: ABAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin verime olan etkisi (pH= 10, m= 0,1 g/100 mL, t= 150 dk).



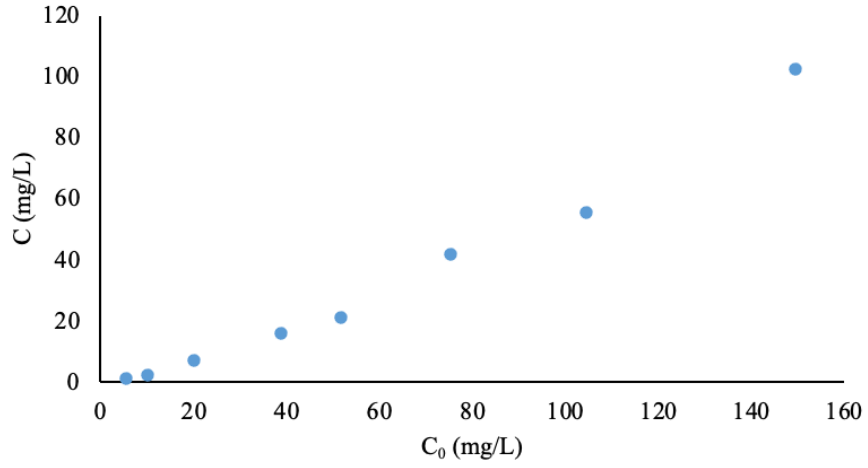
Şekil 4.45: ABAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi (pH= 10, m= 0,1 g/100 mL, t= 150 dk).



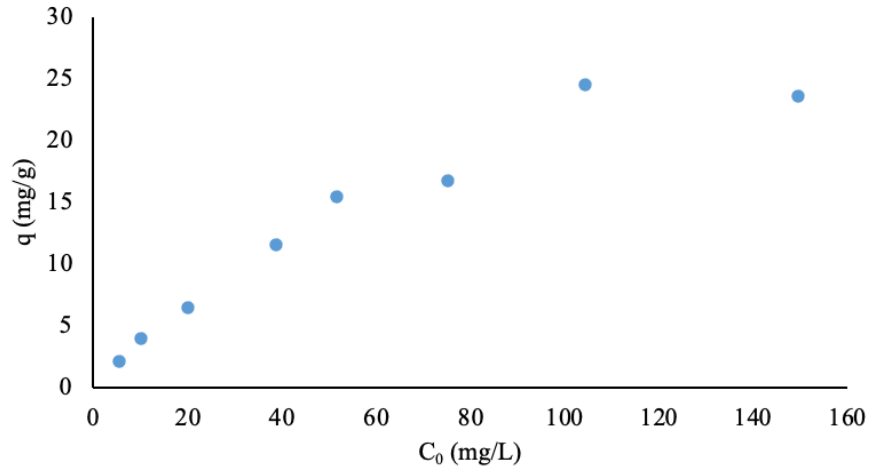
Şekil 4.46: ABAK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi (pH= 10, m= 0,1 g/100 mL, t= 150 dk).



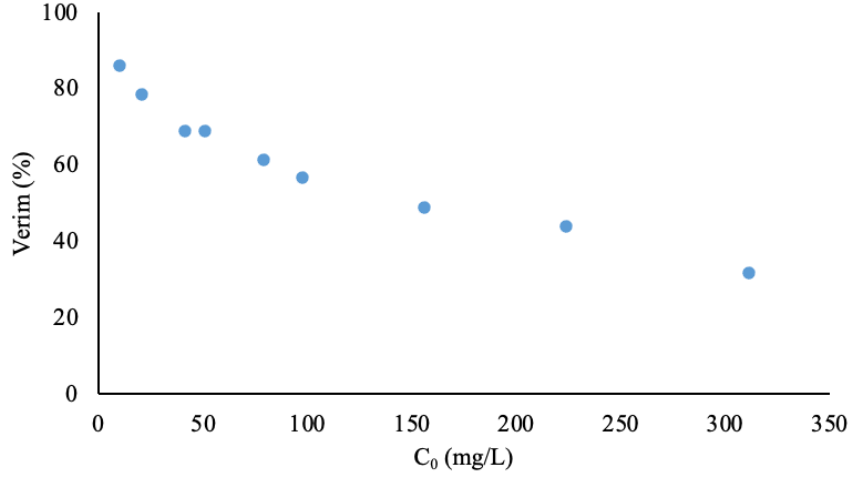
Şekil 4.47: ABEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin verime olan etkisi (pH= 10, m= 0,2 g/100 mL, t= 150 dk).



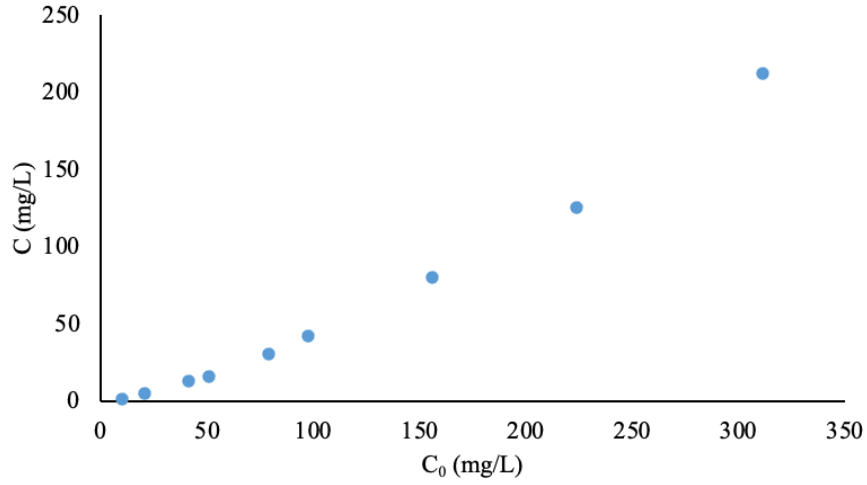
Şekil 4.48: ABEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi (pH= 10, m= 0,2 g/100 mL, t= 150 dk).



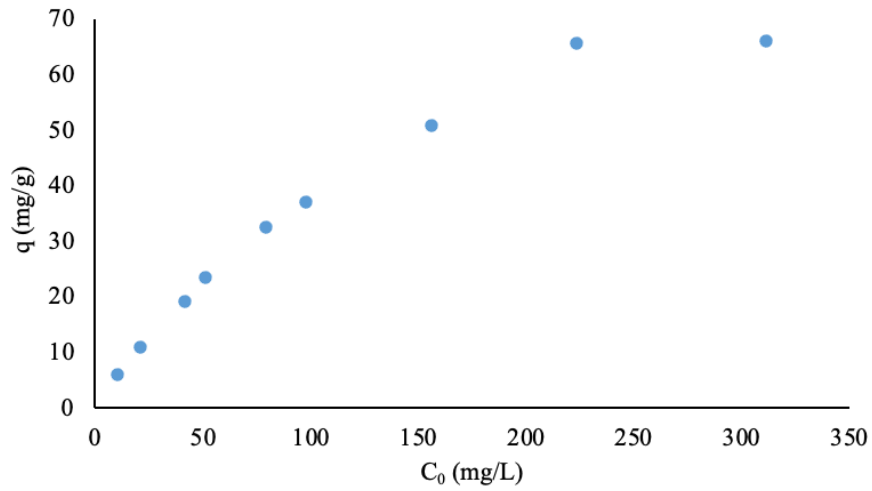
Şekil 4.49: ABEK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi (pH= 10, m= 0,2 g/100 mL, t= 150 dk).



Şekil 4.50: KÇK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin verime olan etkisi (pH= 10, m= 0,15 g/100 mL, t= 150 dk).



Şekil 4.51: KÇK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi (pH= 10, m= 0,15 g/100 mL, t= 150 dk).



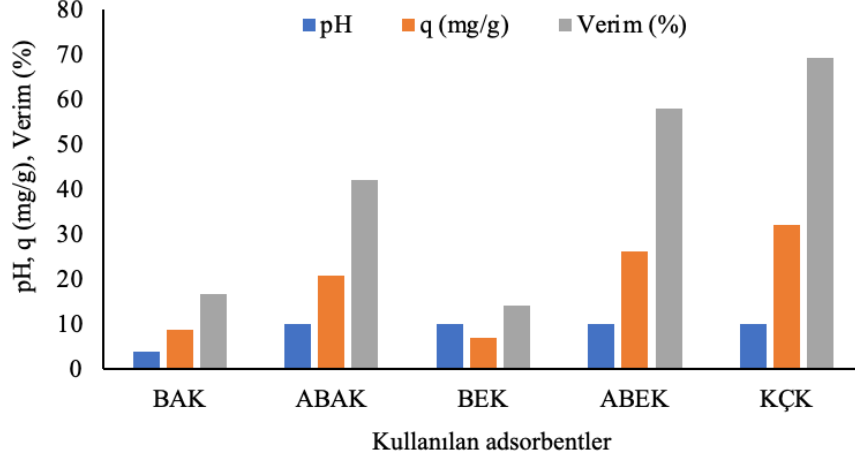
Şekil 4.52: KÇK için YX-GL başlangıç konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi (pH= 10, m= 0,15 g/100 mL, t= 150 dk).

Şekil 4.46, 4.49 ve 4.52 incelendiğinde adsorbentlerin üçünde de başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artışıyla birlikte tutma kapasitesinde ciddi bir artışın meydana geldiği net bir şekilde görülebilmektedir. Üç deneysel çalışmada da elde edilen grafikler aynı eğilime sahiptir. Özellikle yaklaşık 150 mg/L gibi yüksek başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında ABAK (56,89 mg/g) ve KÇK'nın (50,86 mg/g) birbirlerine yakın tutma kapasiteleri sergiledikleri gözlemlenmiştir. Aynı konsantrasyonda ABEK'in ise 23,61 mg/g'lık değer ile diğer adsorbentlerin neredeyse yarısı oranında bir tutma kapasitesinde kaldığı anlaşılmaktadır. Burada deneylerde kullanılan sabit adsorbent dozajlarının da etkin olduğu söylenebilir.

ABAK, ABEK ve KÇK ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda tutma kapasitelerinin konsantrasyon artışına bağlı olarak artmasına karşılık verimler için aynı hususu dile getirmek mümkün değildir. Verim hesaplamaları yapıldığı takdirde başlangıç boya konsantrasyonlarındaki artışla birlikte giderim veriminin azaldığı gözlemlenebilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinde boyar madde konsantrasyonundaki artışla birlikte ortaya çıkan yükselme, adsorbentin yüzeyi üzerindeki bölgelerin etkin bir şekilde boyar madde ile kaplanması durumunu ifade etmektedir. Daha önce bahsedildiği üzere aynı koşullarda verimde meydana gelen azalma ise sabit olan adsorbent dozajının yüksek konsantrasyondaki boyayı gidermek için yeteri kadar yüzey alanı sunamaması olarak ifade edilebilir. Böylece boyanın arıtılmayan kısmı çözültü içerisinde kalarak verimin düşmesine neden olur. ABAK, ABEK ve KÇK ile elde edilen sonuçlar, ham adsorbentlerin (BAK ve BEK) kullanıldığı çalışmalarda yer alan sonuçlarla ve literatürle tutarlılık göstermektedir (Chowdhury ve Saha 2010; Mitrogiannis ve diğ. 2015; Gürel 2017).

4.3 Çalışmalarda Kullanılan Adsorbentlerin Karşılaştırılması

Bu çalışmada kullanılmış olan tüm adsorbentler tutma kapasiteleri ve arıtım verimleri açısından Şekil 4.53'te birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırma işleminde tüm adsorbentlerin dozajları 100 mL için 0,1 g olarak dikkate alınmıştır.



Şekil 4.53: Kullanılan tüm adsorbentlerin birbiriyle karşılaştırılması ($C_{0,ort} = 48$ mg/L, $m = 0,1$ g/100 mL, $t = 24$ saat).

Şekil 4.53 incelendiği takdirde, tüm adsorbentler içerisinde KÇK'nın en yüksek tutma kapasitesi ve arıtım verimine sahip olduğu net bir şekilde görülebilmektedir. Bunun yanı sıra KÇK'dan sonra en etkili adsorbentin ABEK olduğu ve bunu ABAK'ın izlediği tespit edilmiştir. Özellikle barbunya (BAK) ve bezelye kabuklarına (BEK) ön işlem uygulanmaksızın yürütülmüş olan çalışmalarda hem giderim verimlerinin hem de tutma kapasitelerinin ön işlem uygulanmış barbunya (ABAK) ve bezelye kabuklarının (ABEK) kullanıldığı çalışmalarda elde edilen giderim verimlerinden oldukça düşük olduğu anlaşılmıştır. Bu bağlamda uygulanmış olan ön işlemin başarılı olduğu söylenebilir. Buna rağmen ön işlem neticesinde elde edilmiş olan giderim verimlerinin KÇK ile sağlanan arıtım verimlerine ulaşamadığı gözlemlenmiştir. Buna karşın genel sonuçlar incelendiğinde ön işlemlenmiş adsorbentler ile yürütülen arıtım sonuçlarının da hem giderim verimi hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından yeterli olduğu sonucuna varılabilir. KÇK'nın ise ham halde olmasına karşın mevcut boyanın giderimi için oldukça etkili olduğu ifade edilebilir. Yüksek giderim verimlerine ulaşılabilmesi için kolon çalışmalarının yapılması ve işletim tarzının bu yüksek giderim verimlerini sağlayacak şekilde optimize edilmesi yoluna gidilebilir. Buna ek olarak kademeli kesikli uygulama ile giderim veriminde artış elde edilebilir. Bu çalışmada uygulanan ön işlem asitle muamele olup, literatürde yer alan diğer ön işlem metotları da denenerek daha etkin bir ön işlemlenmiş adsorbent madde elde sağlanabilir.

4.4 Kinetik ve İzoterm Model Çalışmaları

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar çeşitli modeller kullanılarak kinetik ve izoterm modelleme çalışmalarına tabi tutulmuştur. Bu bağlamda kullanılan izoterm modelleri arasında Langmuir ve Freundlich modelleri yer alırken kinetik modeller arasında ise yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modelleri bulunmaktadır. Model çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmektedir.

Tablo 4.1: Deneyselerde kullanılan adsorbentler için izoterm modellerinin sonuçları.

Adsorbentler ve Modeller	Model Parametreleri				
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	k_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
BAK					
Langmuir	11,696	0,013	-	-	0,976
Freundlich	-	-	0,280	1,429	0,979
ABAK					
Langmuir	116,28	0,009	-	-	0,589
Freundlich	-	-	1,469	1,244	0,965
BEK					
Langmuir	14,706	0,013	-	-	0,843
Freundlich	-	-	0,446	1,595	0,941
ABEK					
Langmuir	28,090	0,054	-	-	0,966
Freundlich	-	-	2,280	1,798	0,965
KÇK					
Langmuir	76,923	0,030	-	-	0,981
Freundlich	-	-	5,271	1,967	0,988

Tablo 4.2: Farklı adsorbentlere göre kinetik model sonuçlarının değişimi.

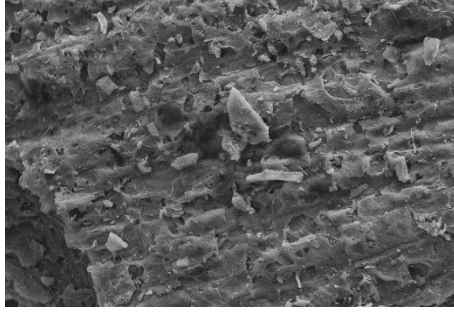
Adsorbentler	BAK		ABAK		BEK		ABEK		KÇK	
Boya Kons. (mg/L)	26,1	52,5	21,3	45,9	25,3	56,1	22,0	44,4	24,3	45,7
$q_{e-deney}$ (mg/g)	1,55	2,82	10,54	18,11	5,24	11,48	8,23	15,13	13,64	22,71
q_{e-Y1} (mg/g)	0,38	0,21	1,88	5,47	1,46	3,22	2,71	5,53	3,35	4,27
q_{e-Y2} (mg/g)	1,57	2,81	10,54	18,90	5,30	11,70	8,45	15,58	13,87	22,83
k_1 (1/dk)	0,023	0,012	0,038	0,066	0,019	0,038	0,035	0,031	0,032	0,020
k_2 (g/(mg.dk))	0,183	0,406	0,125	0,023	0,039	0,031	0,031	0,014	0,024	0,015
R^2 (Y. 1.derece)	0,984	0,487	0,851	0,886	0,933	0,950	0,911	0,902	0,945	0,871
R^2 (Y. 2.derece)	0,999	0,999	0,997	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999

Elde edilen kinetik model sonuçları incelendiği takdirde genel manada tüm çalışılan adsorbentlerin boya adsorpsiyonu neticesinde elde edilen sonuçlarının yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Bu model için elde edilen R^2 değerleri 0,997 ile 0,999 arasında olup, modele yüksek uyum söz konusu olmuştur. Ayrıca tüm adsorbentler için bu modelden elde edilen denge sorpsiyon kapasitesinin (q_{e-Y2}) deneysel olarak elde edilmiş olan tüm sorpsiyon kapasiteleri ile tutarlı olduğu da saptanmıştır. Bu bağlamda söz konusu adsorpsiyondaki hız sınırlayıcı adımın kimyasal sorpsiyon olduğu akla gelmektedir.

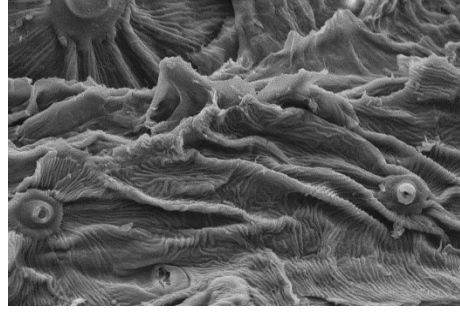
İzoterm model sonuçları dikkate alındığında ise genel şartlar altında hem Langmuir hem de Freundlich modellerinin söz konusu adsorpsiyon olayındaki denge halini modellemede başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak tüm adsorbentler içerisinde ABAK adsorbentinde elde edilen arıtım verilerinin Freundlich izoterm modeline daha uyumlu olduğu görülmüştür. Yine BEK adsorbenti için de Freundlich izoterm modeli bir adım öne çıkmaktadır. Tüm sonuçlar daha ince detayıyla ele alındığında ise BAK, ABAK, BEK ve KÇK adsorbentleri ile elde edilen adsorpsiyon verilerinin Freundlich modelinde daha yüksek R^2 değerleri sergilediği, ABEK adsorbentinin ise çok küçük bir farkla da olsa Lagmuir modelinde yüksek R^2 değeri verdiği görülmüştür. Bu bağlamda elde edilen sonuçlar tek tabakalı adsorpsiyonun tek başına etkin olmayabileceğini ve adsorbent yüzeylerinin heterojen karakter sergileyebileceğini akla getirmektedir.

4.5 SEM ve FT-IR Analizlerine Ait Bulgular

Bu tez çalışması kapsamında adsorbentlerin yüzey özelliklerini belirleyebilmek için karakterizasyon deneyleri de yürütülmüştür. Gerçekleştirilmiş olan bu deneysel çalışmalarda taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Farklı adsorbentler için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.54, 4.55 ve 4.56'da, ve transmitansa karşılık FT-IR ile elde edilen dalgasayılarını ve dolayısıyla yüzey gruplarını gösteren grafikler ise Şekil 4.57, 4.58, 4.59, 4.60, 4.61 ve 4.62'de sergilenmektedir.

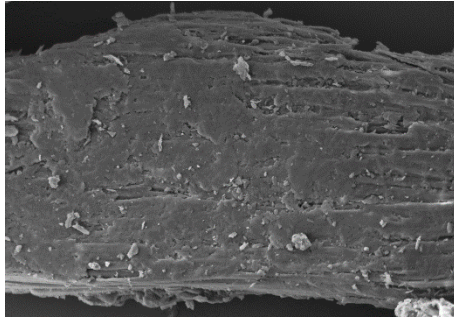


(a)

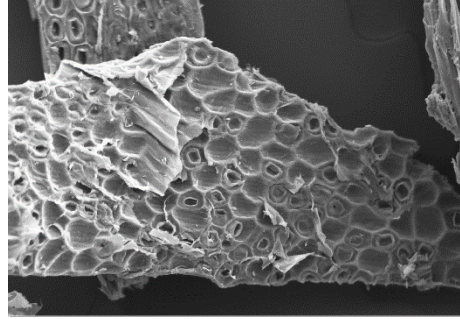


(b)

Şekil 4.54: BAK adsorbenti (a) ve ABAK adsorbentinin (b) SEM görüntüleri (1000x).

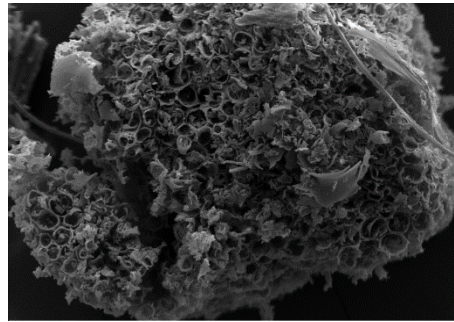


(a)

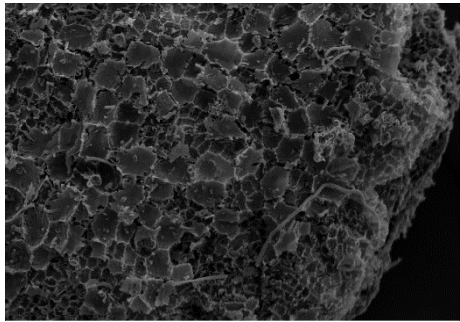


(b)

Şekil 4.55: BEK adsorbenti (a) ve ABEK adsorbentinin (b) SEM görüntüleri (500x).

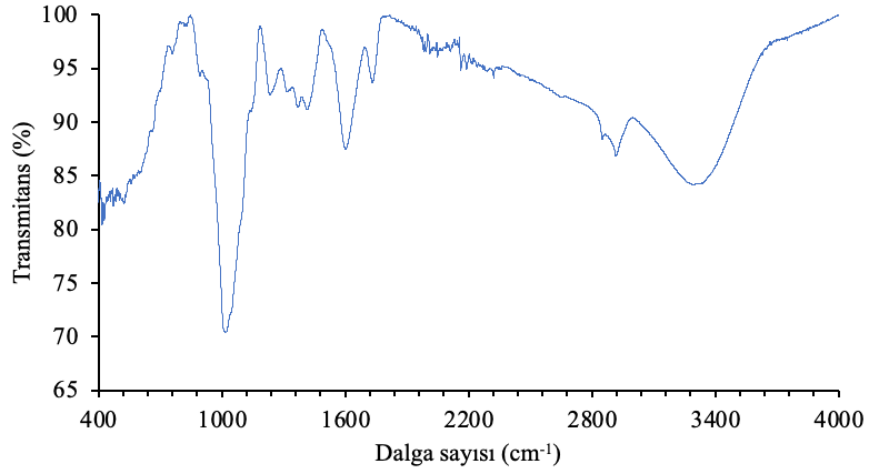


(a)

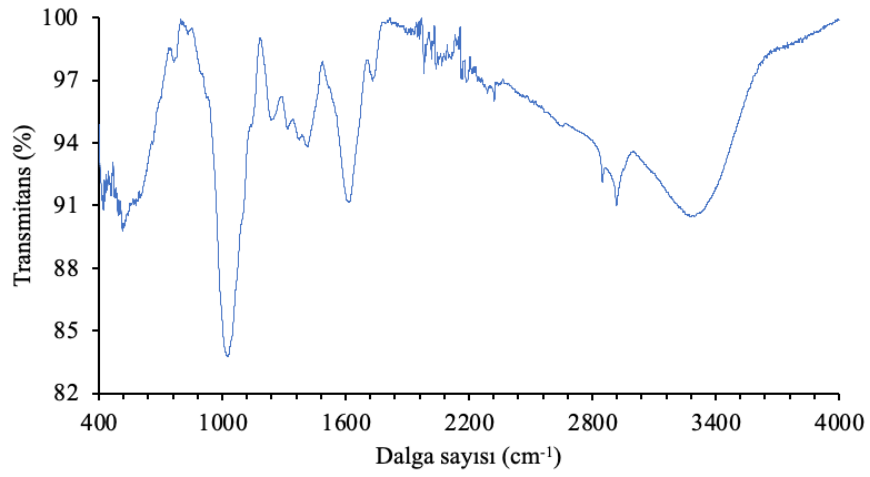


(b)

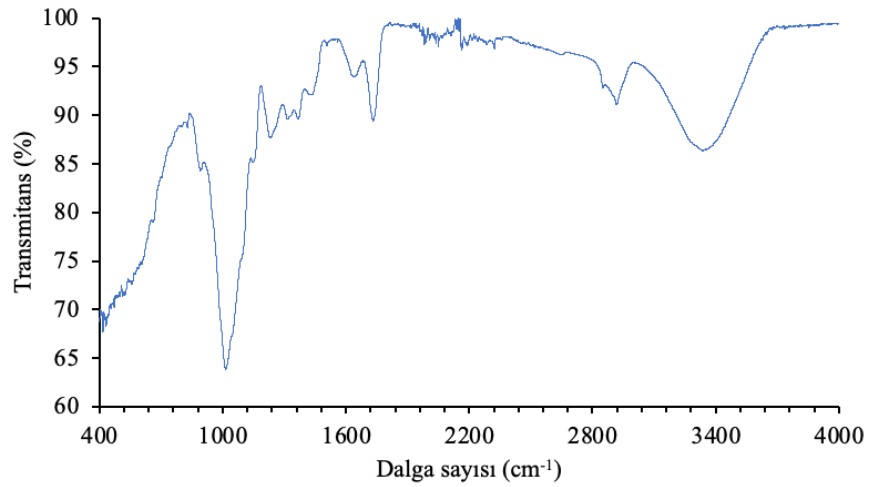
Şekil 4.56: KÇK adsorbenti (a) ve boyalı KÇK adsorbentinin (b) SEM görüntüleri (500x).



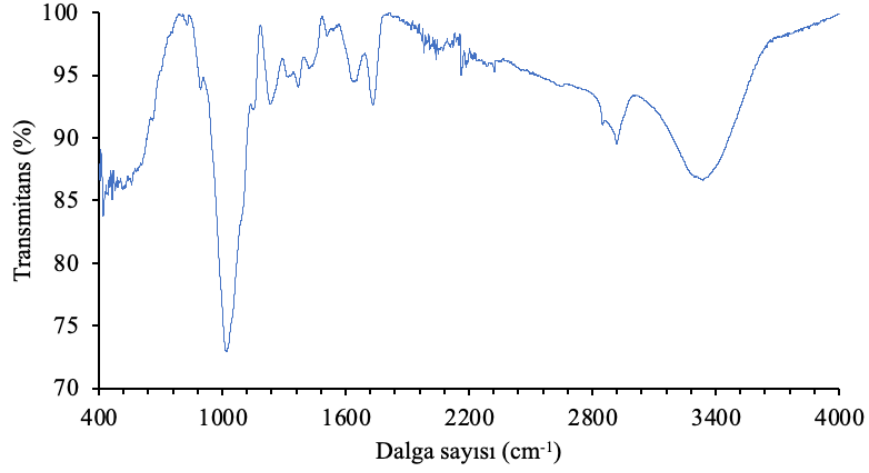
Şekil 4.57: BAK adsorbentine ait FT-IR grafiği.



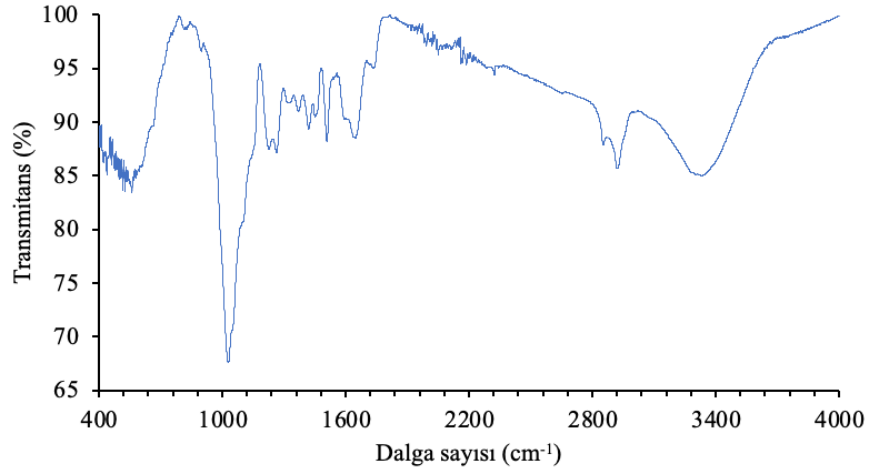
Şekil 4.58: BEK adsorbentine ait FT-IR grafiği.



Şekil 4.59: ABAK adsorbentinin FT-IR grafiği.



Şekil 4.60: ABEK adsorbentinin FT-IR grafiği.



Şekil 4.61: KÇK adsorbentinin FT-IR grafiği.

SEM görüntüleri değerlendirildiğinde adsorbent yüzeylerinin genel olarak homojen özellik göstermediği söylenebilir. Özellikle asitle ön işlem uygulanan barbunya ve bezelye kabuklarında yüzey özelliklerinin değişiklik gösterdiği SEM görüntülerinden de anlaşılabilmektedir. Genel anlamda gözenekli ve girintili çıkıntılı yapıların adsorbentlerin yüzeylerinde mevcut olduğu görülebilmektedir. FT-IR analizleri değerlendirildiği takdirde, üç adsorbent üzerinde de çeşitli fonksiyonel grupların mevcut olabileceği ifade edilebilir. Ön işlem uygulanması neticesinde pik yoğunluklarında değişikliklerin meydana geldiği, piklerin daha yüksek veya daha düşük dalga sayılarına kaymasının yüzeyde mevcut olan fonksiyonel gruplarda meydana gelebilecek değişikliklerden ve KÇK'nın yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla boyanın etkileşiminden kaynaklanabileceği söylenebilir (Yuvaraja ve diğ. 2014).

4.6 Elde Edilen Sonuçların Literatürle Karşılaştırılması

Bu tezde yürütülen tüm adsorpsiyon çalışmaları neticesinde elde edilmiş olan sonuçlar, literatürde farklı boyalar ve adsorbentlerle gerçekleştirilmiş olan çalışmaların sonuçları ile Tablo 4.3'te karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmadaki tüm adsorbentler için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri incelendiği takdirde, değerlerin literatürde yapılan çalışmalarda elde edilenlere yakın ve hatta bazılardan yüksek olduğu Tablo 4.3'ten net bir şekilde görülebilmektedir. Özellikle ham halde mevcut boyaya (YX-GL) uygulanan kabak çekirdeği kabuklarının (KÇK) maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, literatürde Bomaplex Mavi CR-L boyasının giderimi için kullanılan ham ve aktif kabak çekirdeği kabuklarından çok daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.3: Elde edilen sonuçların literatürde yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılması.

Boya	Adsorbent	q _m (mg/g)	Kaynak
Bazik Mavi 41	Zeolitik sünger taşı (doğal)	48,08-121,95	Humelnicu ve diğ. 2017
Kristal Viyolet	Fas pirofiliti	12,82	Miyah ve diğ. 2017
Reaktif Mavi 221	Kapya biberi çekirdeği	142,86	Gürel 2017
Katyonik Metilen Mavis	Cezayir paligorskiti	57,47	Youcef ve diğ. 2019
Bazik Sarı 28	Klinoptilolit	52,90	Yener ve diğ. 2006
	Amberlit XAD-4	11,70	
Katyonik Malaşit Yeşili	Ceviz kabuğu	11,76	Hajjaligol ve Masoum 2019
Bomaplex Mavi CR-L	Ham kabak çekirdeği kabuğu	5,89	İrdemez ve diğ. 2022
	Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu	16,74	
Metilen mavis	Muz kabuğu	20,80	Annadurai ve diğ. 2002
	Portakal kabuğu	18,60	
Reaktif Sarı 84	Ayçekirdeği kabuğu	4,15	Jozwiak ve diğ. 2020
	Ön işlemlenmiş ayçekirdeği kabuğu	63,27	
Katyonik red X-5GN	Kömür gangı	1,04	Zhou ve diğ. 2019
Katyonik blue X-GRRL		2,17	
YX-GL	BAK	11,70	Bu çalışma
	ABAK	56,89*	
	BEK	14,71	
	ABEK	28,09	
	KÇK	76,92	

*Deneysel olarak elde edilen maksimum q_e değeridir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında üç adet farklı doğal atık materyal kullanılarak YX-GL boyasının sucul ortamlardan giderimi detaylı olarak araştırılmıştır. Deneyler kapsamında barbunya ve bezelye kabukları ham halde kullanılmış olup, aynı zamanda tutma kapasitelerini geliştirmek amacıyla asitle ön işlem uygulanarak asit ile modifiye edilmiş barbunya ve bezelye kabukları elde edilmiştir. Buna ek olarak bir başka atık materyal olan kabak çekirdeği kabukları da adsorpsiyon çalışmalarında karşılaştırmalı olarak denenmiştir. Yukarıda bahsedilen adsorbentlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında pH değişimi, adsorbent dozajı, zaman ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu deneyleri yapılmıştır. Deneyler neticesinde elde edilen veriler dikkate alındığında barbunya ve bezelye kabuklarının ham halde %65 civarında bir boya giderim verimi sunduğu görülmektedir. Ancak bu giderim verimi özellikle yüksek miktarda adsorbent kullanılarak elde edilmekte ve bu da adsorbentin etkin kullanımını olumsuz etkilemektedir. Ham barbunya için en uygun pH değeri 4 olarak seçilirken, ham bezelye için bu değer 10 olarak belirlenmiştir. Adsorbenti daha etkin kullanabilmek için tutma kapasitesinin artırılması amacıyla asitle ön işlem gerçekleştirilmiştir. Ön işlem gerçekleştirilen adsorbentler ve ham kabak çekirdeği için ise en uygun pH değerinin 10 olduğu tespit edilmiştir. Asitle ön işleme tabi tutulan barbunya ve bezelye kabuklarının giderim verimlerinde ve tutma kapasitelerinde ciddi oranda bir artışın olduğu saptanmıştır. Ancak tüm çalışmalar dikkate alındığında ön işlemlenmiş adsorbentlerin giderim verimleri %60 ile %75 aralığında kalmıştır. Burada tutma kapasitesi öncelikli olarak dikkate alındığından ham haldeki çalışmaya karşın daha düşük adsorbent dozajlarının kullanılmasının bu durumda etkin rol oynayabileceği düşünülmektedir. Bir başka adsorbent olarak kabak çekirdeği kabuğu kullanılmış olup, bu adsorbent ile arzu edilen yüksek verimlere rahatlıkla ulaşılabilmektedir. Elde edilen en yüksek verim değeri %95 olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği adsorbent dozajlarına bakıldığında BAK, ABAK, BEK, ABEK ve KÇK için bu değerlerin sırasıyla 100 mL’de 1 g, 0,1 g, 0,25 g, 0,2 g ve 0,15 g olduğu görülebilmektedir. Zaman deneylerinde ise adsorpsiyon denge sürelerinin maksimum 150 dakika olduğu, minimum olarak ise bu değer 45 dakikaya kadar inebildiği tespit edilmiştir. Tüm adsorbentler için yapılan karşılaştırmada ise 100 mL’de 0,1 g adsorbent kullanımı esas alındığında en yüksek tutma kapasitesi değerinin 32,01 mg/g ile kabak çekirdeği kabuğuyla elde edildiği ve

bu durumda da en yüksek verimin bu adsorbentle sağlandığı ortaya konmuştur. Kinetik analizler adsorbentlerle G. Yellow X-GL boyasının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Genel olarak tüm adsorbentler için adsorpsiyon verileri Freundlich izoterm modeli ile uyumlu görülmüştür. Ancak Langmuir izoterm modelinin de ABAK ve BEK hariç Freundlich izotermine yakın R^2 değerleri sergilediği belirlenmiştir. ABEK adsorbentinde ise Langmuir modeli binde bir daha iyi sonuç vermiştir. Gerçekleştirilen tüm çalışmalar neticesinde ön işlemin, adsorpsiyon kapasitesinin geliştirilmesinde etkin bir rol oynadığı net bir şekilde ortaya konmuştur. Söz konusu beş adsorbent için yapılan karşılaştırma neticesinde ise en iyi giderimin kabak çekirdeği kabuğu ile gerçekleştirilebileceği anlaşılmıştır. Ancak ABAK ve ABEK adsorbentlerinin giderim verimleri de çok düşük sayılmamalı, bu adsorbentlerin de boya gideriminde etkin rol oynayabileceği göz ardı edilmemelidir.

Bu çalışmanın ışığı altında, adsorbentlere daha farklı ön işlemler uygulanmak suretiyle daha ileri çalışmalar gerçekleştirilebilir. Söz konusu boyar madde bazik karakterde olup, farklı tip boyar maddelere mevcut adsorbentler uygulanarak farklı karakterdeki boyalar üzerindeki etkinlikleri incelenebilir. Kolon deneyleri gerçekleştirilerek sürekli arıtım uygulamaları için adsorbent performansları sınanabilir. Tek bir temas işlemi yerine çok kademeli adsorpsiyon işlemi uygulanarak giderim verimindeki değişim incelenebilir. Gerçek bir tekstil sanayi atıksuyu sürekli arıtım şeklinde tatbik edilerek pilot ölçekli çalışmalar gerçekleştirilebilir. Adsorbentlerin bol miktarda bulunması nedeniyle desorpsiyon ve rejenerasyon işlemleri çoğu ticari uygulamada göz ardı edilebilmekle birlikte, özellikle adsorbentlerin rejenere edilerek tekrar kullanım potansiyellerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar kolon çalışmaları ile koordineli bir şekilde yürütülerek adsorbentin tekrar kullanılabilirliği test edilebilir. Bu sayede hem adsorbent hem de tutulan madde geri kazanılabilecek ve sürdürülebilir bir ayırma işlemi sağlanabilecektir.

6. KAYNAKLAR

Aichour, A., Zaghouane-Boudiaf, H. and Khodja, H. D., “Highly removal of anionic dye from aqueous medium using a promising biochar derived from date palm petioles: Characterization, adsorption properties and reuse studies”, *Arabian Journal of Chemistry*, 15(1), 103542, (2022).

Akar, S. T., Balk, Y. Y., Tuna, O. and Akar, T., “Improved biosorption potential of *Thuja orientalis* cone powder for the biosorptive removal of Basic Blue 9”, *Carbohydrate Polymers*, 94, 400-408, (2013).

Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O., Sahin, E. N. and Akar, S. T., “An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace”, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2–3), 1217–1225, (2009).

Aksu, Z. and Karabayir, G., “Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye”, *Bioresource Technology*, 99, 7730-7741, (2008).

Albadarin, A. B. and Mangwandi, C., “Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: Isotherm study in single and binary systems”, *Journal of Environmental Management*, 164, 86-93, (2015).

Alorabi, A. Q., Hassan, M. S. and Azizi, M., “Fe₃O₄-CuO-activated carbon composite as an efficient adsorbent for bromophenol blue dye removal from aqueous solutions”, *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8080-8091, (2020).

Andrade Siqueira, T. C., Zanette da Silva, I., Rubio, A. J., Bergamasco, R., Gasparotto, F., Aparecida de Souza Paccola, E. and Ueda Yamaguchi, N., “Sugarcane bagasse as an efficient biosorbent for methylene blue removal: kinetics, isotherms and thermodynamics”, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(2), 526, (2020).

Annadurai, G., Juang, R-S. and Lee, D-J., “Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, B92, 263-274, (2002).

Asgher, M. and Bhatti, H. N., “Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reactive azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass”, *Ecological Engineering*, 36, 1660-1665, (2010).

- Babu, A. N., Reddy, D. S., Sharma, P., Kumar, G. S., Ravindhranath, K. and Mohan, G. V. K., "Removal of Hazardous Indigo Carmine Dye from Waste Water Using Treated Red Mud", *Materials Today: Proceedings*, 17, 198–208, (2019).
- Barka, N., Abdennouri, M. and Makhfouk, M. E. L., "Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 320-326, (2011).
- Belal, R. M., Zayed, M. A., El-Sherif, R. M. and Ghany, N. A. A., "Advanced electrochemical degradation of basic yellow 28 textile dye using IrO₂/Ti meshed electrode in different supporting electrolytes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 114979, (2021).
- Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F. and Trouvé, G., "Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *Desalination*, 271, 80-87, (2011).
- Benkhaya, S., M'rabet, S. and El Harfi, A., "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes", *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891, (2020).
- Boudechiche, N., Fares, M., Ouyahia, S., Yazid, H., Trari, M. and Sadaoui, Z., "Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones", *Microchemical Journal*, 146, 1010–1018, (2019).
- Boyd, G. E., Adamson, A. W. and Myers, L. S. J., "The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; kinetics", *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2836-2848, (1947).
- Büyükkamacı, N. and Baycan, N., *Endüstriyel atıksuların yönetimi*, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:341, (2019).
- Chen, Z., Ma, W. and Han, M., "Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models", *Journal of Hazardous Materials*, 155, 327–333, (2008).
- Chien, S. H. and Clayton, W. R., "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils", *Soil Science Society of America Journal*, 44, 265-268, (1980).

Chowdhury, S. and Saha, P., “Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, *Chemical Engineering Journal*, 164 (1), 168–177, (2010).

Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Carnevale Miino, M. and Damiani, S., “Treatments for color removal from wastewater: State of the art”, *Journal of Environmental Management*, 236, 727–745, (2019).

Daneshvar, E., Kousha, M., Jokar, M., Koutahzadeh N. and Guibal, E., “Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies”, *Chemical Engineering Journal*, 204-206, 225-234, (2012).

Deniz, F., “Dye removal by almond shell residues: Studies on biosorption performance and process design”, *Materials Science and Engineering C*, 33, 2821-2826. (2013).

Deniz, F. and Kepekci, R. A., “Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach”, *Journal of Molecular Liquids*, 219, 194-200, (2016).

Dihom, H. R., Al-Shaibani, M. M., Radin Mohamed, R. M. S., Al-Gheethi, A. A., Sharma, A. and Khamidun, M. H. B., “Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review”, *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102705, (2022).

Dotto, G. L. and Pinto, L. A. A., “Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles”, *Biochemical Engineering Journal*, 68, 85-90, (2012).

El Haddad, M., Slimani, R., Mamouni, R., Laamari, M. R., Rafqah, S. and Lazar, S., “Evaluation of potential capability of calcined bones on the biosorption removal efficiency of safranin as cationic dye from aqueous solutions”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 13-18, (2013).

Felista, M. M., Wanyonyi, W. C. and Ongera, G., “Adsorption of anionic dye (Reactive Black 5) using macadamia seed husks: kinetics and equilibrium studies”, *Scientific African*, 7, e00283., (2020).

Ferrentino, R., Ceccato, R., Marchetti, V., Andreottola, G. and Fiori, L., “Sewage sludge hydrochar: an option for removal of methylene blue from wastewater.”, *Applied Sciences*, 10(10), 3445, (2020).

Fideles, R. A., Ferreira, G. M. D., Teodoro, F. S., Adarme, O. F. H., da Silva, L. H. M., Gil, L. F. and Gurgel, L. V. A., “Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part I: Batch adsorption in a monocomponent system”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 515, 172–188, (2018).

Fontana, K. B., Chaves, E. S., Sanchez, J. D. S., Watanabe, E. R. L. R., Pietrobelli, J. M. T. A. and Lenzi, G. G., “Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 124, 329-336, (2016).

Freundlich, H., “Over the adsorption in solution”, *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470, (1906).

Göksungur, Y., Üren, S. and Güvenç, U., “Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker’s yeast biomass”, *Bioresource Technology*, 96, 103–109, (2005).

Guerrero-Coronilla, I., Morales-Barrera, L. and Cristiani-Urbina, E., “Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves”, *Journal of Environmental Management*, 152, 99-108, (2015).

Gupta, V. K., Rastogi, A. and Nayak, A., “Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342, 533–539, (2010).

Güneş, H., Boyno, G., Durak, E. D. and Demir, S., “Çeşitli Organik Atıkların Barbunya Fasulyesi (*Phaseolus vulgaris* L. var. Pinto) Bitkisinin Gelişimine ve Arbusküler Mikorhizal Funguslar’a Etkisi”, *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 8(2), 235-247, (2021).

Gürel, L., “Biosorption of textile dye reactive blue 221 by capia pepper (*Capsicum annuum* L.) seeds”, *Water Science and Technology*, 75, 1889-1898, (2017).

Hajjaligol, S. and Masoum, S., “Optimization of biosorption potential of nano biomass derived from walnut shell for the removal of Malachite Green from liquids solution: Experimental design approaches”, *Journal of Molecular Liquids*, 286, 110904, (2019).

Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., “Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions”, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223, (1966).

Hasanbeigi, A. and Price, L., “A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry”, *Journal of Cleaner Production*, 95, 30-44, (2015).

Ho, Y. and McKay, G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochemistry*, 34, 451-465, (1999).

Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M. and Pandit, A. B., “A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches”, *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366, (2016).

Humelnicu, I., Baiceanu, A., Ignat, M-E. and Dulman, V., “The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics”, *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 274-287, (2017).

Hummadi, K. K., Luo, S. and He, S., “Adsorption of methylene blue dye from the aqueous solution via bio-adsorption in the inverse fluidized-bed adsorption column using the torrefied rice husk”, *Chemosphere*, 287, 131907, (2022).

İrdemez, Ş., Özyay, G., Torun, F. E., Kul, S. and Bingül, Z., “Comparison of Bomaplex Blue CR-L removal by adsorption using raw and activated pumpkin seed shells”, *Ecological Chemistry and Engineering S*, 29(2), 199-216, (2022).

Jain, S.N. and Gogate, P.R., “Acid Blue 113 removal from aqueous solution using novel biosorbent based on NaOH treated and surfactant modified fallen leaves of *Prunus Dulcis*”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 3384-3394, (2017).

Johari, N. A., Yusof, N. and Ismail, A. F., “Performance of mixed matrix ultrafiltration membrane for textile wastewater treatment”, *Materials Today: Proceedings*, 65, 7, 3015-3019, (2022).

Jozwiak, T., Filipkowska, U., Brym, S. and Kopec, L., “Use of aminated hulls of sunflower seeds for the removal of anionic dyes from aqueous solutions”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 1211-1224, (2020).

Kannaujiya, M. C., Kumar, R., Mandal, T. and Mondal, M. K., “Experimental investigations of hazardous leather industry dye (Acid Yellow 2GL) removal from simulated wastewater using a promising integrated approach”, *Process Safety and Environmental Protection*, 155, 444–454, (2021).

Khamis Soliman, N., Moustafa, A. F., Aboud, A. A. and Halim, K. S. A., “Effective utilization of *Moringa* seeds waste as a new green environmental adsorbent for removal of industrial toxic dyes”, *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 1798-1808, (2019).

Khataee, A. R., Vafaei, F. and Jannatkhah, M., “Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies”, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 83, 33-40 (2013).

Kılınççeker, O., “Bezelye (*Pisum sativum* L.) nişastasının bazı özellikleri ve gıda sanayinde kullanımı”, *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 8(1), 52-58, (2019).

Kishor, R., Raj, A. and Bharagava, R. N., “Synergistic role of bacterial consortium (RKS-AMP) for treatment of recalcitrant coloring pollutants of textile industry wastewater”, *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102700, (2022).

Kumar, A., Srivastava, N. K. and Gera, P., “Removal of color from pulp and paper mill wastewater- methods and techniques- A review”, *Journal of Environmental Management*, 298, 113527, (2021).

Lafi, R., Montasser, I. and Hafiane, A., “Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration”, *Adsorption Science & Technology*, 37(1-2), 160-181, (2019).

Lagergren, S., “About the theory of so-called adsorption of soluble substances”, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39, (1898).

Langmuir, I., “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403, (1918).

Lee, L. Y., Gan, S., Yin Tan, M. S., Lim, S. S., Lee, X. J. and Lam, Y. F., “Effective removal of Acid Blue 113 dye using overripe *Cucumis sativus* peel as an eco-friendly biosorbent from agricultural residue”, *Journal of Cleaner Production*, 113, 194-203, (2015).

Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Ronda, A., Rodríguez, I. L. and Calero, M., “Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1006–1012, (2012).

Melo, E. D. de, Mounteer, A. H., Leão, L. H. de S., Bahia, R. C. B. and Campos, I. M. F., “Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 329–334, (2013).

Mitrogiannis, D., Markou, G., Çelekli, A. and Bozkurt, H., “Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 670–680, (2015).

Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Boujraf, S., Taouda, H. and Zerrouq, F., “Assessment of adsorption kinetics for removal potential of Crystal Violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite”, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 23, 20-28, (2017).

Mokhtar, N., Aziz, E. A., Aris, A., Ishak, W. F. W. and Mohd Ali, N. S., “Biosorption of azo-dye using marine macro alga of *Euchema Spinosum*”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 5721-5731, (2017).

Mona, S., Kaushik, A. and Kaushik, C. P., “Biosorption of reactive dye by waste biomass of *Nostoc linckia*”, *Ecological Engineering*, 37, 1589-1594, (2011).

Moral, E., Bayram, O., Köksal, E., Danaş, F. and Göde, F., “Kabak Çekirdeği Yağının Kompleks Koaservasyon Yöntemi ile Mikroenkapsülasyonu” *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 11(2), 91-97, (2021).

Nidheesh, P. V., Divyapriya, G., Ezzahra Titchou, F. and Hamdani, M., “Treatment of textile wastewater by sulfate radical based advanced oxidation processes”, *Separation and Purification Technology*, 293, 121115, (2022).

Novera, T. M., Tabassum, M., Bardhan, M., Islam, A. and Islam, A., “Chemical modification of betel nut husk prepared by sodium hydroxide for methylene blue adsorption”, *Applied Water Science*, 11(4), 1-14, (2021).

Oguntimein, G. B., “Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2647–2661, (2015).

- Oliveira, A. P. de, Módenes, A. N., Bragião, M. E., Hinterholz, C. L., Trigueros, D. E. G. and de O. Bezerra, I. G., "Use of grape pomace as a biosorbent for the removal of the Brown KROM KGT dye", *Bioresource Technology Reports*, 2, 92-99, (2018).
- Osma, J. F., Saravia, V., Toca-Herrera, J. L. and Couto, S. R., "Sunflower seed shells: A novel and effective lowcost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 147, 900-905, (2007).
- Piccin, J. S., Gomes, C. S., Mella, B. and Gutterres, M., "Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 1061-1067, (2016).
- Rai, A., Sirotiya, V., Mourya, M., Khan, M. J., Ahirwar, A., Sharma, A. K., Kawatra, R., Marchand, J., Schoefs, B., Varjani, S. and Vinayak, V., "Sustainable treatment of dye wastewater by recycling microalgal and diatom biogenic materials: Biorefinery perspectives", *Chemosphere*, 135371, (2022).
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S. and Selvaraju, N., "Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 398-414, (2014).
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, 77, 247-255, (2001).
- Saeed, A. A. H., Harun, N. Y., Sufian, S., Siyal, A. A., Zulfiqar, M., Bilad, M. R., Vaganathan, A., Al-Fakih, A., Ghaleb, A. A. S. and Almahbashi, N., "Eucheuma cottonii seaweed-based biochar for adsorption of methylene blue dye", *Sustainability*, 12(24), 10318, (2020).
- Sen Gupta, S. and Bhattacharyya, K. G., "Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 162, 39-58, (2011).
- Shabir, M., Yasin, M., Hussain, M., Shafiq, I., Akhter, P., Nizami, A.-S., Jeon, B.-H. and Park, Y.-K., "A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 112, 1-19, (2022).

Singh, K., Kumar, P. and Srivastava, R., “An overview of textile dyes and their removal techniques: Indian perspective”, *Pollution Research*, 36, 790-797, (2017).

Snoeyink, V.L. and Summers, R.S., “Adsorption of Organic Compounds”, (ed: R.D. Letterman), *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill, Inc., USA, (1999).

Sun, W., Sun, W. and Wang, Y., “Biosorption of Direct Fast Scarlet 4BS from aqueous solution using the green-tide-causing marine algae *Enteromorpha prolifera*”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 223, 117347, (2019).

Tonato, D., Drumm, F. C., Grassi, P., Georgin, J., Gerhardt, A. E., Dotto, G. L. and Mazutti, M. A., “Residual biomass of *Nigrospora* sp. from process of the microbial oil extraction for the biosorption of procion red H-E7B dye”, *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100818, (2019).

Umarusman, M. A., Aysan, Y. and Özgüven, M., “Farklı bitki ekstraktlarının bezelye bakteriyel yaprak yanıklığına (*Pseudomonas syringae* pv. pisi) antibakteriyel etkilerinin araştırılması”, *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 16(3), 297-314, (2019).

Wang, L., “Application of activated carbon derived from "waste" bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Journal of Environmental Management*, 102, 79-87, (2012).

Weber, W. J. and Morris, J. C., “Kinetics of adsorption on carbon from solution”, *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers*, 89, 31-60, (1963).

Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, USA: John Wiley&Sons Ltd., New Jersey, (2003).

Yavari, S., Mahmodi, N. M., Teymouri, P., Shahmoradi, B. and Maleki, A., “Cobalt ferrite nanoparticles: Preparation, characterization and anionic dye removal capability”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 320-329, (2015).

Yener, J., Kopac, T., Dogu, G. and Dogu, T., “Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 294, 255-264, (2006).

Youcef, L. D., Belaroui, L. S. and Lopez-Galindo, A., “Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite”, *Applied Clay Science*, 179, 105145, (2019).

Yuvaraja G., Krishnaiah N., Subbaiah M. V. and Krishnaiah A. “Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114, 75–81, (2014).

Zhou L., Zhou H., Hu Y., Yan, S. and Yang, J., “Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue” *Journal of Environmental Management*, 234, 245–252, (2019).