



T.C.  
EGE ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü



**SÜRDÜRÜLEBİLİR BİR ÜRETİM İÇİN ÇEŞİTLİ  
ADSORBANLARIN REAKTİF BOYA  
BANYOLARININ RENGİNİN GİDERİLMESİNDE  
KULLANIMI**

**Doktora Tezi**

Nuriye KERTMEN

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

İzmir  
2019

T.C.  
EGE ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü

**SÜRDÜRÜLEBİLİR BİR ÜRETİM İÇİN ÇEŞİTLİ  
ADSORBANLARIN REAKTİF BOYA  
BANYOLARININ RENGİNİN GİDERİLMESİNDE  
KULLANIMI**

Nuriye KERTMEN

Danışman : Prof. Dr. E. Perrin AKÇAKOCA KUMBASAR

İkinci Danışman : Prof. Dr. Saadet YAPAR

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı  
Tekstil Mühendisliği Doktora Programı

İzmir  
2019



Nuriye KERTMEN tarafından Doktora tezi olarak sunulan ‘‘Sürdürülebilir Bir Üretim İçin Çeşitli Adsorbanların Reaktif Boya Banyolarının Renginin Giderilmesinde Kullanımı’’ başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 27/06/2019 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği ile başarılı bulunmuştur.

**Jüri Üyeleri:**

**Jüri Başkanı** : Prof. Dr. Hüseyin Aksel Eren

**Raportör Üye** : Prof. Dr. Tülay Gülümser

**Üye** : Prof. Dr. E. Perrin Akçakoca Kumbasar

**Üye** : Prof. Dr. A. Merih Saruşık

**Üye** : Prof. Dr. Ayşegül Körlü

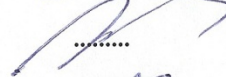
**İmza**



.....



.....



.....



.....



.....



## EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

### ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “Sürdürülebilir Bir Üretim İçin Çeşitli Adsorbanların Reaktif Boya Banyolarının Renginin Giderilmesinde Kullanımı” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

27 / 06 / 2019

 İmza

Nuriye KERTMEN



## ÖZET

# SÜRDÜRÜLEBİLİR BİR ÜRETİM İÇİN ÇEŞİTLİ ADSORBANLARIN REAKTİF BOYA BANYOLARININ RENGİNİN GİDERİLMESİNDE KULLANIMI

KERTMEN, Nuriye

Doktora Tezi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. E. Perrin AKÇAKOCA KUMBASAR

İkinci Danışmanı: Prof. Dr. Saadet YAPAR

Haziran 2019, 109 sayfa

Bu tez çalışmasında tekstil atık sularından Reaktif Red 141 boyasının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması üzerine çalışılmıştır.

Adsorpsiyon ile renk giderimi, kesikli sistem ve sabit yataklı bir kolon düzeneğinin kullanıldığı sürekli sistem olmak üzere iki bölümde ele alınmıştır. Adsorban olarak montmorillonit esaslı ancak farklı özelliklerdeki ticari organokil bileşikleri kullanılmıştır.

Organokillerin adsorpsiyon mekanizmalarının anlaşılması ve yorumlanması için kinetik ve izoterm modellemeleri; adsorpsiyona etki eden parametrelerin uygun değer aralıklarının belirlenmesi için istatistiksel modellemeler yapılmıştır.

Organokiller ve seçilen model boyanın karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyonda kullanılan organokiller, renk giderim kapasiteleri bakımından karşılaştırılmış ve organokillerin hepsi de rengi gidermede başarılı bulunmuşlardır. Sabit yataklı kolon sisteminde en hızlı ve adsorpsiyon yeteneği en yüksek organokil olan Cloisite 10A ile çalışmalar yapılmıştır. Kesikli ve sürekli sistem kullanılarak adsorpsiyon deneyleri tamamlandıktan sonra sonuçlar değerlendirilmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Reaktif boya, tekstil atık suyu, adsorpsiyon, organokil, sabit yataklı kolon, kinetik, izoterm.





**ABSTRACT**

**USE OF VARIOUS ADSORBENTS FOR THE REMOVAL COLOR  
OF THE REACTIVE DYE BATHS FOR SUSTAINABLE  
PRODUCTION**

KERTMEN, Nuriye

PhD in Textile Engineering

Supervisor: Prof. Dr. E. Perrin AKÇAKOCA KUMBASAR

Co-Supervisor: Prof. Dr. Saadet YAPAR

June 2019, 109 pages

In this thesis, the removal of Reactive Red 141 from textile wastewater by adsorption method was studied.

Color removal by adsorption method was discussed in two separate sections that were continuous system had a fixed bed column and batch system. Commercial organoclay compounds with different properties based on montmorillonite were used as adsorbents.

Kinetic and isotherm modeling for the understanding and interpretation of organoclay adsorption mechanisms were performed. In addition, the results were statistically modeled to determine the appropriate range of the parameters affecting the adsorption.

Characterization studies of organoclays and selected model dye were completed. Organoclays used in adsorption were compared in terms of their color removal capacities and they were found successful in color removal. In the fixed bed column system, studies were performed with Cloisite 10A which is the the fastest organoclay and has the highest adsorption capacity. The results were evaluated after completion of adsorption experiments with batch and continuous systems.

**Keywords:** Reactive dye, textile waste water, adsorption, organoclay, fixed bed column, kinetic, isotherm.



## ÖNSÖZ

Çok uzun yolculukların başlangıcı, ayağa kalkmaya ve küçük adımlarla da olsa yürümeye bağlıdır. Bilim yolculuğuma başladığım o ilk günden şu ana kadar geçen zamanda bilimin ve araştırmanın hiç bitmeyen bir serüven, ayrıca oldukça sabır, emek ve fedakârlık gerektiren uzun bir yolculuk olduğunu söyleyebilirim. Ancak hiç şüphesiz ki ben bu yolculuktan çok fazla şey öğrendim ve yolculuğum boyunca çok güzel insanlarla karşılaştım.

Dilerim, bu güzel bilim yolculuğum hep devam etsin ve içimdeki bilim merakı ve keşfetme isteği yanımdan ayrılmaz.

İZMİR

27/06/2019

Nuriye KERTMEN



**İÇİNDEKİLER DİZİNİ**

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	vii
ABSTRACT .....	ix
ÖNSÖZ .....	xi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xvi
TABLolar DİZİNİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Sürdürülebilirlik.....	2
2.1.1 Sürdürülebilir su kavramı .....	2
2.2 Tekstil Atık Suları .....	3
2.2.1 Tekstil atık sularındaki boyalar .....	3
2.2.1.1 Reaktif boyalar .....	4
2.2.2 Tekstil atık sularının arıtılması .....	6
2.2.2.1 Fiziksel arıtım yöntemleri.....	6
2.2.2.2 Kimyasal arıtım yöntemleri .....	6
2.2.2.3 Biyolojik arıtım yöntemleri .....	7

**İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam)**

	<u>Sayfa</u>
2.3.1 Kesikli sistemde adsorpsiyon .....	7
2.3.2 Kolon sisteminde adsorpsiyon.....	9
2.3.3 Adsorpsiyon kinetikleri .....	10
2.3.3.1 Yalancı 1. dereceden kinetik model .....	10
2.3.3.2 Yalancı 2. dereceden kinetik model .....	11
2.3.4 Adsorpsiyon izotermi .....	11
2.3.4.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	12
2.3.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	12
2.3.4.3 Sips adsorpsiyon izotermi.....	12
2.4.1 Montmorillonit killeri .....	16
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	25
3.1 Gereç.....	25
3.1.1 Reaktif boya.....	25
3.1.2 Adsorban olarak kullanılan organokiller .....	25
3.2 Yöntem .....	26
3.2.1 Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları.....	26
3.2.1.1 Kinetik adsorpsiyon çalışmaları .....	26
3.2.1.2 Adsorpsiyonun modellenmesi .....	27

**İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam)**

	<u>Sayfa</u>
3.2.2 Sürekli sistemde (kolon ile) adsorpsiyon çalışmaları .....	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1 RR 141 Boyasının ve Organokillerin Karakterizasyonu .....	31
4.1.1 FTIR analizleri.....	31
4.1.2 SEM analizleri .....	36
4.2 Kinetik Adsorpsiyon Deneyleri .....	39
4.2.1 Organokil türünün adsorpsiyona etkisi.....	45
4.3 Kinetik Modellemeler .....	46
4.3.1 Kesikli sistem deneylerinin kinetik modellemeleri .....	46
4.3.1.1. Yalancı 1. dereceden kinetik modellemeler.....	46
4.3.1.2. Yalancı 2. dereceden kinetik modellemeler.....	50
4.4 İzoterm Modellemeleri .....	53
4.5 İstatistiksel Modellemeler.....	57
4.6 Kolon Sisteminde Adsorpsiyon Deneyleri .....	60
5. SONUÇ.....	71
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	76
TEŞEKKÜR .....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	85



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 (a) Tekli silika tetrahedral yapı, (b) Çoklu tetrahedral yapı..	15
Şekil 2.2 (a) Tekli oktahedral yapı, (b) Çoklu oktahedral yapı.	15
Şekil 2.3 1:1 (a) ve 2:1 (b) kil yapıları.	16
Şekil 2.4 Montmorillonit killilerinin birim hücre yapısı.....	17
Şekil 2.5 Montmorillonit kilinin genel yapısı.....	17
Şekil 3.1 Reaktif Red 141 boyasının kimyasal yapısı.	25
Şekil 3.2 Sürekli sistem adsorpsiyon deneylerinin yapıldığı kolon düzeneği.	28
Şekil 4.1 RR 141 boyasının FTIR spektrumu.....	31
Şekil 4.2 C5, C10A, C20A ve C20 organokillerinin FTIR spektrumu.	32
Şekil 4.3 C5 ve boya adsorplamış C5 organokilinin FTIR spektrumu.....	33
Şekil 4.4 C10A ve boya adsorplamış C10A organokilinin FTIR spektrumu.	34
Şekil 4.5 C20A ve boya adsorplamış C20A organokilinin FTIR spektrumu.	34
Şekil 4.6 C20 ve boya adsorplamış C20 organokilinin FTIR spektrumu.....	35
Şekil 4.7 RR141 boyasının SEM görüntüleri.	36
Şekil 4.8 Organokillerin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.9 Boya adsorplamış organokillerinin SEM görüntüleri.....	38

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.10 Boya adsorplamış organokillerinin SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.11 RR 141 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi (Ci: 50 mg/l). ....	40
Şekil 4.12 RR 141 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi (Ci: 100 mg/l). ....	41
Şekil 4.13 RR 141 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi (Ci: 120 mg/l). ....	41
Şekil 4.14 RR 141 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi (Ci: 140 mg/l). ....	41
Şekil 4.15 RR 141 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi (Ci: 160 mg/l). ....	42
Şekil 4.16 RR 141'in adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi (Ci: 200 mg/l). ...	42
Şekil 4.17 C5 ile 10 dk adsorpsiyon sonucunda boya çözeltileri. ....	43
Şekil 4.18 C10A ile 10 dk adsorpsiyon sonucunda boya çözeltileri. ....	43
Şekil 4.19 C20A ile 10 dk adsorpsiyon sonucunda boya çözeltileri. ....	43
Şekil 4.20 C20 ile 10 dk adsorpsiyon sonucunda boya çözeltileri. ....	44
Şekil 4.21 Organokil türlerine göre % uzaklaştırılan boya miktarları.....	44
Şekil 4.22 Cloisite 10A organokilinin kimyasal yapısı. ....	46
Şekil 4.23 C5 için yalancı 1. dereceden kinetik model grafiği.....	47
Şekil 4.24 C10A için yalancı 1. dereceden kinetik model grafiği.....	47
Şekil 4.25 C20A için yalancı 1. dereceden kinetik model grafiği.....	48

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.26 C20 için yalancı 1. dereceden kinetik model grafiği.....	48
Şekil 4.27 C5 için yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği.....	50
Şekil 4.28 C10A için yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği.....	51
Şekil 4.29 C20A için yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği.....	51
Şekil 4.30 C20 için yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği.....	51
Şekil 4.31 C5 için $Q_e$ (mg/g) ve model $Q$ (mg/g) değerleri.....	56
Şekil 4.32 C10A için $Q_e$ (mg/g) ve model $Q$ (mg/g) değerleri.....	56
Şekil 4.33 C20A için $Q_e$ (mg/g) ve model $Q$ (mg/g) değerleri.....	56
Şekil 4.34 C20 için $Q_e$ (mg/g) ve model $Q$ (mg/g) değerleri.....	57
Şekil 4.35 C5 için deneysel ve tahminlenen değerler.....	60
Şekil 4.36 C20 için deneysel ve tahminlenen değerler.....	60
Şekil 4.37 2,25 mm yatak yüksekliği için $C/C_i$ değerleri ( $C_i$ : 50 mg/l).....	61
Şekil 4.38 3,5 mm yatak yüksekliği için $C/C_i$ değerleri ( $C_i$ : 50 mg/l).....	61
Şekil 4.39 2,25 mm yatak yüksekliği için $C/C_i$ değerleri ( $C_i$ : 100 mg/l).....	62
Şekil 4.40 3,5 mm yatak yüksekliği için $C/C_i$ değerleri ( $C_i$ : 100 mg/l).....	62
Şekil 4.41 2,25 mm yatak yüksekliği için $C/C_i$ değerleri ( $C_i$ : 150 mg/l).....	63

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.42 3,5 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 150 mg/l).....	63
Şekil 4.43 2,25 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 50 mg/l).....	64
Şekil 4.44 3,5 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 50 mg/l).....	64
Şekil 4.45 2,25 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 100 mg/l).....	65
Şekil 4.46 3,5 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 100 mg/l).....	65
Şekil 4.47 2,25 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 150 mg/l).....	66
Şekil 4.48 3,5 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 150 mg/l).....	66
Şekil 4.49 2,25 mm yatak yüksekliğinde hidroliz olmayan atık suyun adsorpsiyonu.....	68
Şekil 4.50 3,5 mm yatak yüksekliğinde hidroliz olmayan atık suyun adsorpsiyonu.....	69
Şekil 4.51 2,25 mm yatak yüksekliğinde hidrolizat atık suyun adsorpsiyonu. ....	69
Şekil 4.52 3,5 mm yatak yüksekliğinde hidrolizat atık suyun adsorpsiyonu.....	69

**TABLolar DİZİNİ**

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri .....	8
Tablo 2.2 Killerin sınıflandırılması. ....	14
Tablo 3.1 Cloisite organokillerinin özellikleri. ....	26
Tablo 3.2 İstatistiksel modelleme için seçilmiş deney parametreleri. ....	27
Tablo 3.3 Kolon deneyleri için seçilen değerler. ....	29
Tablo 4.1 Organokillerde gözlenen tipik bantlar ve ilgili bağ yapıları. ....	32
Tablo 4.2 24 saatlik adsorpsiyon sonunda organokillerin Q (mg/g) değerleri. ....	38
Tablo 4.3 RR 141' in organokiller üzerine adsorpsiyonu (Ci: 100 mg/l). ....	40
Tablo 4.4 Organokil türlerine göre % olarak uzaklaştırılan boya miktarları. ....	45
Tablo 4.5 C5 organokilinin yalancı 1. dereceden kinetik model verileri. ....	49
Tablo 4.6 C10A organokilinin yalancı 1. dereceden kinetik model verileri. ....	49
Tablo 4.7 C20A organokilinin yalancı 1. dereceden kinetik model verileri. ....	49
Tablo 4.8 C20 organokilinin yalancı 1. dereceden kinetik model verileri. ....	50
Tablo 4.9 C5 organokilinin yalancı 2. dereceden kinetik model verileri. ....	52
Tablo 4.10 C10A organokilinin yalancı 2. dereceden kinetik model verileri. ....	52
Tablo 4.11 C20A organokilinin yalancı 2. dereceden kinetik model verileri. ....	52
Tablo 4.12 C20 organokilinin yalancı 2. dereceden kinetik model verileri. ....	53

**TABLolar DİZİNİ (devam)**

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.13 C5 organokilinin izoterm modellemelerine ait veriler. ....	54
Tablo 4.14 C10A organokilinin izoterm modellemelerine ait veriler. ....	54
Tablo 4.15 C20A organokilinin izoterm modellemelerine ait veriler. ....	55
Tablo 4.16 C20 organokilinin izoterm modellemelerine ait veriler. ....	55
Tablo 4.17 Kontrol deneyleri için seçilen değerler. ....	59
Tablo 4.18 Organokillere göre kontrol deneyi sonuçları ve tahmini veriler. ....	59
Tablo 4.19 Eşdeğer C/Ci için kolon deneylerinden elde edilen sonuçlar.....	67

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$\lambda_{max}$	Boyanın maksimum absorbansı verdiği dalga boyu (nm)
$C_i$	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)
$C_e$	Denge anındaki boya konsantrasyonu (mg/l)
$Q_e$	Denge anında adsorplanmış boya miktarı (mg/g)
$Q_t$	t anında adsorplanmış boya miktarı (mg/g)
$V$	Hacim (l)
$m$	Madde miktarı (g)
$dk$	Dakika (g)
$h$	Saat
$t$	İşlem süresi (dakika)
$k_1$	Yalancı birinci dereceden kinetik model hız sabiti ( $dk^{-1}$ )
$k_2$	Yalancı ikinci dereceden kinetik model hız sabiti (g/mg.dk)
$K_F$	Freundlich sabiti $((mg/g)(L/mg)^{1/n})$
$K_L$	Langmuir sabiti (L/mg)
$K_S$	Sips sabiti $((L/mg)^{ms})$

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$ms$	Sips model üst katsayısı
$n$	Heterojenlik faktörü
$R^2$	Korelasyon katsayısı
$ms$	Sips model üst katsayısı
$\Delta Q$	Normalize edilmiş sapma değeri
$d_{001}$	Kil tabakaları arasındaki mesafe (Å)
$nm$	Nanometre
<u>Kısaltmalar</u>	
RR 141	Reaktif Red 141
C5	Cloisite 5
C10A	Cloisite 10A
C20A	Cloisite 20A
C20	Cloisite 20
UV	Ultraviyole
FTIR	Fourier transform infrared (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)



## 1. GİRİŞ

Dünyadaki sosyal ve ekonomik gelişmeleri etkileyen en önemli faktörlerden biri sudur. Endüstrileşmenin hızlanması ve buna bağlı olarak ortaya çıkan endüstriyel atık miktarının artması, çevresel sorunları ve kirlilikleri de beraberinde getirmekte, canlıların yaşaması için en temel gereksinimlerden biri olan suları kirletmektedir. Dünyada ve ülkemizde en önemli endüstri kollarından biri olan tekstil endüstrisi de renkli ve toksisite derecesi yüksek atık suları çevreye salmaktadır.

Tekstil atık sularında bulunan boyalar ışığın geçirilmesine engel oldukları için suda yaşayan canlıların yaşamsal aktivitelerine etki ederler. Aynı zamanda içerdikleri metaller ve aromatik bileşikler nedeniyle toksik özellik göstermektedirler ve tüm canlılar için tehlike oluşturmaktadırlar. Suda çözünebilen reaktif boyalar, tekstil endüstrisinde en çok kullanılan boyalardan olup, boyama sonrası atık suya geçen fikse olmamış boya, başta renklilik olmak üzere çok sayıda probleme neden olmaktadır ve atık sulardan giderilmeleri de büyük önem taşımaktadır.

Gelecek nesillere daha yaşanılabilir bir dünya bırakmak için doğal kaynakların devamlılığına gereken önem verilmeli, atık suların arıtılması ve çevre sağlığının korunması sağlanmalıdır. Bu doktora tez çalışmasının tekstil atık sularının arıtımına yönelik yeni öneriler getireceği ve doğal kaynakların sürdürülebilirliğine katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1 Sürdürülebilirlik**

Son yıllarda ‘sürdürülebilirlik’ kavramına verilen önem artmış, ekonomik ve sosyal açıdan sürdürülebilirliğin yanı sıra çevresel ve ekolojik bakımdan da sürdürülebilir olma yeteneğinin önemi anlaşılmıştır. Kelime anlamı olarak “sürekli olma” şeklinde ifade ettiğimiz sürdürülebilirliği çevre kapsamında ele aldığımızda; yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması, doğal kaynakların devamlılığının sağlanması ve bu kaynakların gelecek nesillere de ulaştırılabilmesi olarak tanımlayabiliriz. En temel yaşamsal kaynaklarımızdan biri olan sudaki kirlilikler de her geçen gün artmakta ve temiz su kaynakları giderek azalmaktadır. Dolayısıyla su kirliliğinin azaltılmasına yönelik çalışmalar büyük bir önem arz etmektedir.

#### **2.1.1 Sürdürülebilir su kavramı**

Güvenilir ve sağlıklı içme suyu, insanlığın varlığı ve devamlılığı için bir zorunluluktur. Ancak nüfus ve sanayileşmedeki hızlı artış, temiz su miktarını azaltmakta ve su kalitesinde düşüşe neden olmaktadır.

Buharlaşan su da dahil olmak üzere birim zamanda harcanan ve/veya kirletilen su miktarı, su ayak izi adı verilen kavram ile ölçülmektedir. Bir bireyin, toplumun veya sektörün su ayak izi; bireyin veya toplumun tükettiği malların ve hizmetlerin üretimi sırasında kullanılan veya üreticinin mal ve hizmet üretmek amacıyla kullandığı temiz su kaynaklarının toplam miktarını ifade etmektedir. “su ayak izi” kavramı, ilk defa Arjen Hoekstra tarafından 2002 yılında kullanılmıştır (Hoekstra and Chapagain, 2008).

Su ayak izi, toplam su kullanım miktarı ile ilgili bir kavramdır ve mavi, yeşil ve gri olmak üzere 3 farklı şekilde gruplandırılmaktadır. Mavi su ayak izi, bir ürünün üretimi boyunca kullanılan yüzey ve yeraltı tatlı su kaynaklarının toplam hacmini kapsamaktadır. Yeşil su ayak izi, bir ürünün üretiminde kullanılan toplam yağmur suyu miktarıdır. Gri su ayak izi ise, kirlilik derecesi ile ilgili olup su kirliliğinin azaltılması ya da tamamen ortadan kaldırılması için kullanılan tatlı su miktarına karşılık gelmektedir. Bu nedenle, gri su kavramı nüfus ve endüstriyel büyüme ile ilişkili bir kavram olarak düşünülmektedir. Su ayak izi, toplam su

hacminin yanı sıra suyun ne zaman ve nerede kullanıldığına yönelik bilgiler de vermektedir. Türkiye’de kişi başına düşen günlük su tüketimi miktarı 5.416 litre, kişi başına düşen yıllık su ayak izi ise 1.977 m<sup>3</sup> olarak ifade edilmektedir. Türkiye’nin toplam su ayak izi ise 140 milyar m<sup>3</sup>/yıl’dır (Pegram vd., 2014).

Su ayak izinin azaltılmasına ve su kirliliğinin kontrol edilmesine yönelik yapılan en önemli çalışmalardan biri arıtım teknolojilerinin kullanılmasıdır. Arıtım teknolojilerinin amacı, evsel ya da endüstriyel kaynaklı atık sulardaki kirleticilerin fiziksel, kimyasal ya da biyolojik yöntemler ile kirletici maddelerin buldukları ortamlardan uzaklaştırılmasını sağlamaktır.

## **2.2 Tekstil Atık Suları**

Tekstil endüstrisi atık sularında, boyama ve terbiye işlemlerinden kaynaklanan çok sayıda kimyasal madde bulunmaktadır. Tekstil atık sularındaki en önemli kirleticiler; boyalar, toksik ve inhibitör bileşikler, yüzey aktif maddeler, klorlu bileşikler, pH derecesini etkileyen asit ya da alkali bileşikler ve tuzlardır. Tekstil atık sularından giderilmesi en zor olan bileşikler ise boyalardır (Özdemir vd., 2009; Şen ve Demirer, 2003).

### **2.2.1 Tekstil atık sularındaki boyalar**

Renkli tekstil atık suları, içeriğindeki boya ve diğer organik bileşikler nedeniyle sorun teşkil eden endüstriyel atık su türlerinden biridir. Su, kalitesi bakımından incelendiğinde en önemli parametreler suyun rengi ve kokusudur. Özellikle atık suda en çok dikkat çeken kavram suyun renkliliği olmaktadır (Banat et al., 1996; Bayssa, 2015).

Tekstil endüstrisi tarafından kanallara verilen sudaki boya miktarı 1 ppm’den bile az olsa suya gözle görülür derecede renk vermektedir ve sudaki boyanın tamamen uzaklaştırılarak suda hiç boya kalmaması istenen bir durumdur. Tekstil atık sularının tehlike boyutu yalnızca renkli olmalarından değil aynı zamanda yapısal olarak bozduklarında kanserojen bileşikler açığa çıkarmalarından kaynaklanmaktadır ve tekstil atık sularında bulunan sentetik esaslı boyaların çoğu toksik ve hatta kanserojen özellikte olup hem çevre hem de karışıkları temiz sularda yaşayan canlılar için tehlike oluşturmaktadır (Bayssa, 2015; Robinson et al., 2001; Suteu et al., 2009).

Boyalar, güneş ışığının suya geçişini azalttığından su ortamında bulunan canlıların fotosentez yapmalarına engel olmakta ve buradaki yaşamsal döngüyü doğrudan etkilemektedir. Boyalı atık sulara maruz kalan insanlarda ise merkezi sinir sistemi, üreme sistemi, böbrek ve karaciğerde hasarlar, beyin fonksiyonlarında bozukluklar görülebilmektedir. Tekstil atık sularına müdahale edilmemesi durumunda boyalar, uzun süre bu sulara kalmakta ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemeye devam etmektedir (Hao et al., 2000). Boyalar çoğunlukla sentetik esaslı olup karmaşık moleküler yapıya sahip bileşikler olduğundan, aerobik parçalanmaya, ısı, ışık ve oksidasyon maddelerine karşı direnç göstermektedirler ve bu nedenle boyalı tekstil atık sularını arıtmak zor olmaktadır (Bayssa, 2015; Malakootian et al., 2008; Noreen et al., 2013).

### **2.2.1.1 Reaktif boyalar**

Reaktif boyalar, kromofor grup olarak da görev yapan azo grupları içerirler ve parlak renk çeşitlerinin fazlalığı, kolay boyanabilirlikleri ve haslık özelliklerinden dolayı selüloz boyamacılığında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Noreen et al., 2013; Won et al., 2008).

Reaktif boyaların yapısında 4 farklı tipte molekül bulunmaktadır. Bunlar; kromofor grup, suda çözünmeyi sağlayan grup, köprü grup ve reaktifliği sağlayan gruptur (Christie, 2007). Kromofor grup, boyaya rengini veren ve ışık haslığı gibi boyanın diğer özelliklerine katkıda bulunan molekülleri içermektedir. Kromofor gruplar; azo, karbonil veya ftalosiyanın yapısındadırlar (Bayssa, 2015).

#### Reaktif boyaların avantajları;

- Parlak renk tonlarına sahiptirler.
- Boyama yöntemi basittir.
- Yaş haslıkları oldukça iyidir.
- Dozajlama işlemi için uygundur.
- Boya, fiksajdan önce de düzleşebilmektedir.

#### Reaktif boyaların dezavantajları ise;

- Suyla reaksiyona girip hidrolize olduklarından boyama verimi düşebilmektedir.

- Boyama işleminden sonra çok sayıda yıkama işlemi gerektirmektedir.
- Atık su yükleri oldukça fazladır.
- Peroksit ve klor haslıkları nispeten düşüktür.
- Kırmızı renklerde ışık haslıkları sınırlıdır.
- Ter ve ışık haslıkları düşüktür (Yurdakul ve Atav, 2006).

Reaktif boyaları, diğer boya türlerinden ayıran en önemli özellikleri, lif makro molekülleriyle tepkimeye girebilen gruplara sahip olmalarıdır. Bu reaktif gruplar; diklortriazin, difloroklorprimidin, monoflortriazin, vinilsülfon, diklorkinoksalin, monoklortriazin ve triklorprimidin olarak adlandırılmaktadır. Selüloz lifindeki hidroksil (-OH) grupları ile bağ oluşturan gruplar, reaktif gruplardır. Reaktif boyalar, life bağlanma mekanizmalarına göre heteroçiklik halka esaslı ve vinilsülfon esaslı olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar (Yurdakul ve Atav, 2006).

Reaktif boyalar, lif içerisindeki lifi oluşturan polimer zincirlerindeki nükleofilik gruplar ile boyanın yapısında bulunan reaktif gruplar arasında kovalent bağ oluşturmaktadırlar (Zollinger, 1991). Reaktif boyalarla selülozik liflerin boyanması alkali ortamda yapılmaktadır. Ancak boyama işlemi sırasında boyanın bir kısmı selüloz lifleri yerine suda bulunan -OH iyonları ile reaksiyona girmekte ve hidrolize uğramaktadır ve % 50'ye kadar varabilen oranlarda hidrolize boya banyoda bulunabilmektedir (Rys and Zollinger, 1989). Bu nedenle reaktif boyalar, istenmeyen hidroliz özelliklerinden dolayı diğer boya türlerine kıyasla boyama banyosunda daha fazla kalmakta ve renkli atık su oluşturmaktadır (Kaur and Datta, 2014).

Reaktif boyaların çözünürlükleri yüksektir ve biyolojik olarak zor bozunmaktadırlar (Ip et al., 2009). Bu nedenle reaktif boya içeren atık suların arıtılması için uygun yöntemlerin seçilmesi gerekmektedir (Noreen et al., 2013).

Reaktif boyalar biyolojik olarak bozunma göstermediklerinden atık sulardan giderilmeleri için etkili yöntemler kullanılmalıdır. Reaktif boyaların arıtımı için kullanılan en etkili yöntemler; adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon, membran filtrasyonu, kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal yöntemler olarak sıralanabilir (Kaur and Datta, 2014).

## **2.2.2 Tekstil atık sularının arıtılması**

Tekstil atık sularından boya giderilmesi amacıyla kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri olmak üzere 3 sınıfa ayrılmaktadır. Her bir yöntemin kendine özgü avantaj ya da dezavantajları bulursa da maliyetlerinin yüksek olması ve atıkların bertaraf edilmesinde yaşanan sorunlar nedeniyle geleneksel arıtım yöntemlerinin tamamı, tekstil atık sularının arıtılmasında geniş bir kullanım alanı bulamamaktadır (Ghoreishi and Haghghi, 2003). Atık suyun cinsi veya içeriğine göre bazı durumlarda tek bir yöntem de yeterli olmamakta ve etkili ve ekonomik bir arıtım için, arıtım yöntemleri kombine edilerek kullanılmaktadır. (Crini, 2006; Marco et al., 1997; Pereira et al., 2003).

### **2.2.2.1 Fiziksel arıtım yöntemleri**

Membran filtrasyonu (nano filtrasyon, ters ozmos, elektrodializ) ve adsorpsiyon teknikleri gibi farklı fiziksel yöntemler yaygın olarak kullanılan fiziksel arıtım yöntemleridir. Membran filtrasyonu yönteminde yaşanan en önemli sorun, membranın sınırlı bir kullanım ömrüne sahip olması ve sürekli membran değişimi yapılması gerektiğinden maliyetin artmasıdır. Bugüne kadar yapılan çalışmalara göre, yüksek kalitede arıtılmış su elde edilebilen adsorpsiyon, en çok kullanılan arıtım yöntemlerinden biridir. Özellikle arıtım öncesinde ön hazırlık işlemlerine gerek olmaması ve ucuz adsorbanların kullanılmasıyla da oldukça etkili arıtmaların yapılabilmesi, adsorpsiyonu diğer yöntemlere göre daha cazip hale getirmektedir. Adsorpsiyon, etkili bir ayırma işlemidir ve kirli suların arıtılması için etkili bir yöntemdir (Dabrowski, 2001). Adsorpsiyonun; zararlı maddelerin oluşumuna yol açmaması, esnek ve kolay tasarlanabilen bir yöntem olması ve başlangıç maliyetlerinin düşüklüğü onu diğer yöntemlerden üstün kılmaktadır (Crini, 2006).

### **2.2.2.2 Kimyasal arıtım yöntemleri**

Koagülasyon, flokülasyon, elektrokimyasal yöntem ve oksidasyon işlemleri en önemli kimyasal arıtım yöntemleridir. Kimyasal arıtım yöntemleri genellikle pahalıdır ve atık sulardan boyalar uzaklaştırılabilirse bile işlem sonunda yoğun miktarda çamur açığa çıkmakta ve bu atıkların bertaraf edilmesi sorun oluşturmaktadır. Ayrıca arıtım sırasında kullanılan kimyasal maddeler de

kirliliklere sebep olmaktadır. Bu sorunların çözümüne yönelik ileri oksidasyon teknikleri geliştirilmiş olsa da oldukça pahalı yöntemler olmaları, yüksek miktarda kimyasal ajan ve elektrik enerjisine ihtiyaç duymaları, ticari açıdan istenmeyen bir durumdur (Crini, 2006).

### **2.2.2.3 Biyolojik arıtım yöntemleri**

Biyolojik arıtım yöntemleri, fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemlerine göre daha ekonomiktir. Fungal deklorizasyonu, mikrobiyal degradasyon, biyokütle ile biyosorpsiyon ve biyoremidasyon yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtım yöntemleridir. Ancak biyolojik arıtım yapabilmek için geniş alanlara ihtiyaç duyulmaktadır ve tasarım ve uygulama süreçleri esnek değildir (Bhattacharyya and Sarma, 2003). Mevcut biyolojik arıtım yöntemleri ile tekstil atık sularının arıtımı yeteri kadar tatmin edici olmamaktadır (Robinson et al., 2001). Bu yöntemle arıtım yapıldığında pek çok organik molekül bozundurulabilse de karmaşık kimyasal yapılarından dolayı çoğu bileşik parçalanmamaktadır (Ravi Kumar et al., 1998). Özellikle, yapıları gereği azo boyalarını biyolojik arıtım yöntemleriyle gidermek zor olmaktadır (Crini, 2006).

## **2.3 Adsorpsiyon**

### **2.3.1 Kesikli sistemde adsorpsiyon**

Toksik özellikteki boyalı atık suların arıtılmasında çevre dostu, arıtım derecesi yüksek ve uygun maliyetli arıtma teknolojilerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Hameed ve ark., 2007; Karagözoğlu ve ark., 2007). Düşük maliyetli arıtım teknolojileri konusunda yapılan çalışmalar sonucunda uygun maliyetli malzemeler adsorbent olarak kullanıldığında adsorpsiyonun ekonomik bir işlem olduğu görülmüştür (Dalkılıç ve Oğuz, 2017).

Adsorpsiyon, organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir metottur ve yüzey morfolojisi ile ilgilidir. Adsorplanabilme özelliğine sahip ve çözünmüş madde içeren çözelti, yüksek derecede gözenekli bir yüzey yapısına sahip katı bir madde ile karşılaştığında sıvı ve katı moleküller arasında bir çekim kuvveti oluşmakta ve çözültide çözünmüş halde bulunan madde, gözenekli katı yüzey üzerine çekilerek yüzey üzerinde birikmektedir. Bu gözenekli katı yüzey adsorban; yüzeyde biriken madde ise adsorbent olarak

adlandırılmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde adsorbent maddesinin birikmesi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon işleminde, adsorban üzerine maddenin çekilmesi, kullanılan adsorbanın türüne göre değişse de genel olarak ya van der Waals bağları ile fiziksel çekim ya da kovalent bağlardan kaynaklanan kimyasal çekim kuvveti söz konusudur. Bazı durumlarda elektrostatik çekim kuvvetleri de oluşmaktadır. Adsorpsiyon işlemi devam ettikçe çözeltilerden adsorplanan madde ile adsorban arasında bir denge meydana gelmektedir (Rashed, 2013).

Adsorpsiyon işlemi, adsorplanan maddenin adsorban yüzeyine tutunma biçimine göre fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olarak iki gruba ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent yalnızca adsorban yüzeyine zayıf moleküler arası etkileşimlerle yapışmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, genellikle atık sulardaki boya konsantrasyonunu düşürmede etkili bir yöntemdir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan madde, adsorban yüzeyine kuvvetli kimyasal bağlar ile tutunmaktadır (Bayssa, 2015). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri Tablo 2.1’de verilmektedir.

**Tablo 2.1** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri (Bayssa, 2015).

<b>Fiziksel adsorpsiyon</b>	<b>Kimyasal adsorpsiyon</b>
Düşük sıcaklıkta gerçekleşir	Yüksek sıcaklıkta gerçekleşir
Zayıf bağlarla adsorpsiyon olmaktadır	Güçlü kovalent bağlar oluşmaktadır
Entalpi düşüktür ( $\Delta H \sim 400$ KJ/mol)	Entalpi yüksektir
Adsorpsiyon, çok katmanlı gerçekleşir	Adsorpsiyon, yalnızca tek bir katmanda gerçekleşir
Aktivasyon enerjisi düşüktür	Aktivasyon enerjisi yüksektir

Adsorpsiyonun endüstriyel uygulamalardaki önemi ve çevre kirliliğinin önlenmesine yönelik katkıları oldukça fazladır. Adsorpsiyon, karışımların laboratuvar ortamında (kesikli sistem) ve endüstriyel ölçekte (sürekli sistem) ayrılmasında önemli bir rol oynar (Bartholomew and Farrauto, 2005; Inglezakis and Pouloupoulos, 2006). Adsorpsiyon prosesi, genel olarak içerisine gözenekli malzemeler doldurulmuş boru şeklindeki kolonlarda yapılmaktadır. İstenmesi durumunda adsorplanan bileşik basınç salınımı, sıcaklık salınımı veya yer değiştirme desorpsiyonu gibi farklı desorpsiyon yöntemleri kullanılarak adsorbentten gözeneklerinden geri kazanılabilmektedir (Ruthven, 1984).



Adsorpsiyon çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir ve hem seyreltilmiş hem de seyreltilmemiş gaz ve sıvı karışımları dahil olmak üzere farklı tipteki karışımların ayrıştırılması ve saflaştırılması için kullanılmaktadır. Su arıtımı (Jiuhui, 2008), dökme kimyasalların ayrılması (örneğin ksilen izomerleri, n- ve izo-alkanlar) (Bloch et al., 2012), ilaç üretim süreçlerinde karışımların ayrılması (Sholl, 1998; Subramanian, 2006) ve gaz kurutma (Sircar et al., 1996) en önemli uygulamalar arasında yer almaktadır (Schepper and Denayer, 2016).

Adsorpsiyon, başlangıç maliyeti, tasarım ve uygulama kolaylığı ve toksik maddelere karşı hassasiyeti bakımından diğer tekniklere göre oldukça üstündür. (Crini, 2008). Ek olarak, adsorpsiyon üniteleri, atık su arıtma tesislerindeki en önemli birimlerden biridir ve adsorpsiyon kolonlarının tasarımı için genellikle pilot tesislerde elde edilen tecrübelerden faydalanılmaktadır (Gupta et al., 1997; Kundu and Gupta, 2005; Özdemir vd., 2009).

### **2.3.2 Kolon sisteminde adsorpsiyon**

Büyük ölçekli arıtım tesislerinde, atık su arıtımı amacıyla adsorpsiyon tekniklerinin uygulanması için genellikle kolon adı verilen sabit yataklı üniteler kullanılmaktadır. Çünkü sabit yataklı kolon sistemleri, kısa sürede fazla miktardaki atık suyun arıtılmasına olanak sağlamaktadır. Bu sistemler aynı zamanda laboratuvarından pilot ünitelere kolaylıkla uyarlanmakta ve sürecin kontrol edilmesi kolay olmaktadır (Auta and Hameed, 2014; Mohammeda vd., 2016). Kolonlar, fazla miktarlarda atık suyu arıtabilen, oldukça basit ve etkili sistemlerdir (Al-Degs et al., 2009; Noreen vd., 2013).

Sabit yataklı kolonlar kullanıldığında adsorpsiyon işlemi sürekli hale gelmekte, bu da adsorbanın daha verimli kullanılmasını ve kolondan çıkan arıtılmış suyun daha iyi kalitede olmasını sağlamaktadır (Charumathi ve Das, 2012; Mohammeda vd., 2016).

Geleneksel kesikli adsorpsiyon sistemi, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek ve büyük ölçekli sistemlerin tasarlanmasında kullanılacak verileri elde etmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır; ancak, sadece az miktarda atık suyun arıtılmasında kullanılabilir ve dolayısıyla endüstriyel uygulamalarda yaygın değildir (Marandi 2011; Unuabonah, 2010). Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda, gaz ve sıvı kirliliğinin kontrolü amacıyla adsorpsiyon, sabit

yataklı kolon sistemleri kullanılarak yapılmaktadır. Kolon sistemi, arıtımı yapılacak kirli sıvının, sabit miktarda adsorban ile temas ettiği ve böylece daha az müdahale gereksinimi olan bir sistemdir ve büyük hacimli atık sıvının arıtılması için uygun olacak şekilde tasarlanmaktadır (Malkoç ve Nuhoglu, 2006). Kolon, kullanımı basit, maliyeti düşük ve kolayca ölçeklendirilebilir bir sistemdir (Auta and Hameed, 2014; Maji et al., 2012).

Sabit yataklı kolonlarla adsorpsiyon işlemlerinde adsorbent kullanımı daha verimli olmakta ve daha yüksek kalitede atık su elde edilmektedir (Charumathi & Das, 2012; Mohammeda vd., 2016). Yöntemin düşük maliyetli olması genellikle adsorban seçimine bağlıdır. Boyaların giderilmesine uygun bir kolonun tasarlanabilmesi için, kesikli sistemde yapılmış adsorpsiyon işlemlerinin kinetik davranışları ve adsorban/adsorbent dengesi iyi analiz edilmiş olmalıdır (Pignatello and Baoshan, 1996; Russo et al., 2016).

### 2.3.3 Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon işlemi sonrasında yapılan kinetik modellemeler, boyanın adsorban yüzeyine çekilmesi sırasında oluşan mekanizmanın anlaşılması ve adsorpsiyonun süre ile olan bağlantısının belirlenmesi amacıyla yapılmaktadır. Kesikli sistem adsorpsiyon denemelerinde en çok kullanılan modeller, yalancı 1. dereceden (pseudo first-order) ve yalancı 2. dereceden (pseudo second-order) kinetik modellerdir.

#### 2.3.3.1 Yalancı 1. dereceden kinetik model

Yalancı 1. dereceden kinetik model için kullanılan eşitlik (2.1) aşağıda verilmektedir.

$$\log(Q_e/(Q_e - Q_t)) = (k_1 \cdot t)/2.303 \quad (2.1)$$

$Q_e$  (mg/g), denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı;  $Q_t$  (mg/g), t anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı;  $k_1$ , hız sabitidir (dk<sup>-1</sup>) ve t temas süresi (dk) olarak ifade edilir. Bu eşitlik lineer hale dönüştürüldüğünde ise eşitlik 2.2'deki gibi olmaktadır.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - (k_1/2.303)t \quad (2.2)$$

Hız sabiti  $k_1$ ,  $\log (Q_e - Q_t)$ 'nin  $t$ 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik  $Q_e$  değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanmaktadır.

### 2.3.3.2 Yalancı 2. dereceden kinetik model

Yalancı 2. dereceden kinetik model için kullanılan eşitlik aşağıda verilmektedir.

$$t/Q_t = (1/(k_2 Q_e^2)) + (t/Q_e) \quad (2.3)$$

Bu modelde hız sabiti  $k_2$  (g/mg. dak) olarak ifade edilmektedir. Başlangıç adsorpsiyon hızını ( $h$ ) bulmak amacıyla;  $h = k_2 \cdot Q_e^2$  eşitliği kullanılmaktadır. Hız sabiti  $k_2$   $t/Q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktasından, teorik  $Q_e$  değerleri ise bu grafiğin eğiminden hesaplanmaktadır.

Bu tez çalışmasında kesikli sistem denemeleri için yalancı 1. ve 2. dereceden kinetik modellemeler yapılmış ve sonuçlar Bölüm 4'te değerlendirilmiştir.

### 2.3.4 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işlemi adsorban yüzeyine toplanan madde miktarı ile çözültideki madde arasında denge kuruluncaya kadar devam etmektedir. Adsorpsiyon sisteminin dengesi, adsorpsiyon izotermi ile anlaşılmaktadır. Sıcaklık sabit iken, adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözültide kalan madde miktarı ve birim ağırlıktaki adsorbanın adsorplayabildiği madde miktarına bağlı olarak adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir.

Organokillerin izoterm modellemeleri yapılırken en çok hangi modelle benzerlik gösterdiğinin anlaşılabilmesi için  $R^2$  ve  $\Delta Q$  (normalize edilmiş sapma) değerleri incelenmektedir.  $\Delta Q$  değerlerini hesaplamakta kullanılan formül eşitlik 2.4' te verilmektedir.

$$\Delta Q = ((1/n) * \sum Q_{\text{model}}) * 100 \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte verilen n değeri, modellemeye dahil edilen başlangıç boya konsantrasyonu sayısını ifade etmektedir.  $\Delta Q$  değeri küçüldükçe ilgili modele olan uyum artmaktadır (Elemen, 2012).

#### 2.3.4.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermine göre adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiği varsayılmaktadır. Adsorpsiyonun izoterm modellemelerinde kullanılan en temel sistemler, Langmuir izotermidir. Bu izotermeye göre adsorban üzerinde sabit sayıda aktif bölge bulunmakta ve adsorpsiyon enerjisi de sabit olmaktadır. Langmuir izotermi için aşağıda verilen eşitlikten (2.5) faydalanılmaktadır.

$$Q_{\text{Langmuir}} = (Q_{\text{max}} * K_L * C_e) / (1 + (K_L * C_e)) \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte verilen  $Q_{\text{max}}$  (mg/g), birim ağırlıktaki adsorbanın adsorplayabildiği maksimum madde miktarını;  $K_L$ , Langmuir sabitini ve  $C_e$  (mg/l), adsorpsiyon dengede kalan madde konsantrasyonunu ifade etmektedir (Vijayaraghavan et al., 2006).

#### 2.3.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi, heterojen yüzeyler üzerine uygulanmaktadır. Freundlich izotermi çok tabakalı yüzeyler üzerinde gerçekleştiği ifade edilmektedir ve bu izoterm için kullanılan eşitlik (2.6) aşağıda verildiği gibidir.

$$Q_{\text{Freundlich}} = (K_F * C_e^{1/n}) \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte verilen  $K_F$ , Freundlich sabitini;  $C_e$  (mg/l), adsorpsiyon dengede kalan madde konsantrasyonunu ve  $1/n$ , heterojenlik faktörünü ifade etmektedir (Foo and Hameed, 2010).

#### 2.3.4.3 Sips adsorpsiyon izotermi

Sips izotermi, Langmuir-Freundlich izotermi olarak da adlandırılmaktadır. Bu durumun sebebi Sips izotermi düşük konsantrasyonlarda Freundlich; yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izotermi gibi davranmasından ileri gelmektedir. Sips izotermi için aşağıda verilen eşitlik (2.7) kullanılmaktadır.

$$Q_{Sips} = (Q_{max} * ((K_S * C_e)^{ms})) / (1 + (K_S * C_e)^{ms}) \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte verilen  $Q_{max}$  (mg/g), birim ağırlıktaki adsorbanın adsorplayabildiği maksimum madde miktarını;  $K_S$ , Sips sabitini;  $C_e$  (mg/l), adsorpsiyon dengedeiken çözültide kalan madde konsantrasyonunu ve  $m/s$ , Sips model üst katsayısını ifade etmektedir (Foo and Hameed, 2010).

#### **2.4 Adsorpsiyonda Kil Minerallerinin Kullanımı**

Adsorbanlar genellikle organik, biyolojik veya mineral esaslı olmaktadır. Kömürden elde edilen aktif karbon, zeolit ve killer, mineral esaslı adsorbanlardır. Atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan mineral adsorbanlar ise zeolitler ve killerdir. Özellikle yüksek adsorpsiyon yetenekleri, katyon değişim kapasiteleri ve yüzey alanları bakımından kil mineralleri, üzerine en çok araştırma yapılan adsorbanlardan biridir (Bayssa, 2015).

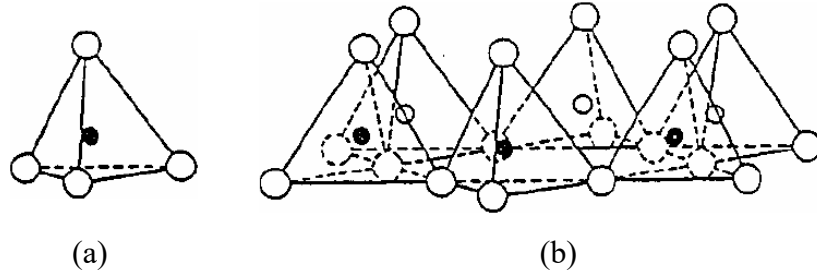
Killer, boyutları ve içerdikleri mineraller bakımından diğer toprak türlerinden farklılık göstermektedir. Yaklaşık olarak 30 farklı saf kil türü olmasına rağmen, doğal killerin çoğu, farklı kil türlerinin karışımlarından oluşmaktadır. Kil türleri arasındaki yapısal ve iyonik farklılıklar, kil yapısının ve kil tabakaları arasındaki yüklenmenin etkisinin araştırılmasına imkân sağlamaktadır (Chen and Hayes, 1999). Tablo 2.2’de kil türleri verilmektedir.

**Tablo 2.2** Killerin sınıflandırılması (Öncü, 2006).

Kil	Kimyasal Bileşimi $M_{int}(M_{okt})(M_{tetra})O_1(OH)_m.nH_2O$	Kil Katmanının Türü
<b>1:1 Kaolinit killeri (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)</b>		
Kaolinit $(Al_2)(Si_2)O_5(OH_4)$	$(Al_2)(Si_2)O_5(OH_4)$	Dioktahedral
Halloysit	$(Al_2)(Si_2)O_5(OH_4)2H_2O$	Dioktahedral
<b>1:1 Serpentin killeri (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)</b>		
Serpentin	$(Mg_6)(Si_4)O_{10}(OH)_8$	Trioktahedral
<b>2:1 Pirofillit killeri (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)</b>		
Pirofillit	$(Al_2)(Si_2)O_{10}(OH)_2$	Dioktahedral
Talk	$(Mg_3)(Si_4)O_{10}(OH)_2$	Trioktahedral
<b>2:1 Smektit killeri (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0,2-0,6)</b>		
Montmorillonit	$M_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2.nH_2O$	Dioktahedral
Beidelit	$M_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2.nH_2O$	Dioktahedral
Nontronit	$M_x(Fe^{+3})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2.nH_2O$	Dioktahedral
Saponit	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2.nH_2O$	Trioktahedral
Hektorit	$M_x(Mg_{3-x}Li_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2.nH_2O$	Trioktahedral
<b>2:1 Vermikülit killeri (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0,6-0,9)</b>		
Dioktahedral vermikülit	$M_x(Al_{2-y}Fe^{+3})(Si_4-Al_x)O_{10}(OH)_2.nH_2O$	Dioktahedral
Trioktahedral vermikülit	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2.nH_2O$	Trioktahedral
<b>2:1 Mika killeri (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0,6-1)</b>		
Mika (muskovit)	$K(Al_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Dioktahedral
İllit	$K_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$	Dioktahedral
Biotit	$K[(Mg,Fe^{+2})(Fe^{+3},Al,Ti)](Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	Trioktahedral
Kokeit	$[LiAl_2(OH)_6][(Al_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$	Dioktahedral
<b>2:1 Klorit killeri</b>		
Kliniklor	$[Mg_2Al(OH)_6][(Mg_3)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$	Trioktahedral
Şamosit	$[Fe^2Al(OH)_6][(Mg^3)(Si^3Al)O^{10}(OH)^2]$	Trioktahedral
<b>2:1 Zincir yapılı olanlar</b>		
Sepiyolit	$M^{+2}(x+y+2z)/2(Mg_{8-y-z}My^{+3})(Si_{12-x}M_x+3)O_{30}(OH)_4(OH_2)_4.8H_2O$	-
Paligorskit	$M^{+2}(x-y+2z)/2(Mg_{5-y-z}My^{+3})(Si_8-xM_x+3)O_{20}(OH)_2(OH_2)_4.4H_2O$	-

$M_{int}$ : yapıya giren metal iyonları;  $M_{okt}$ : oktahedral konumları işgal eden katyonlar;  $M_{tetra}$ : tetrahedral konumları işgal eden katyonlar

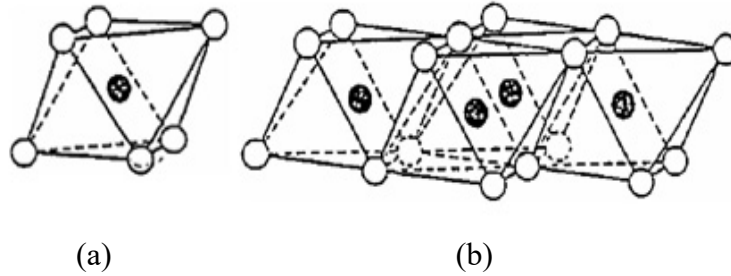
Kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki tabakadan meydana gelmektedir. Tetrahedral yapının ortasında 1 adet silisyum, köşelerde ise 4 adet oksijen atomu bulunmaktadır. Tetrahedral yapılar, hegzagonal yapıda kristal bir kafes oluşturacak şekilde dizilmektedir (Şekil 5.1) ve bu tabakalar  $Si_4O^6(OH)_4$  bileşimini oluşturarak tekrarlanmaktadır.



**Şekil 2.1** (a) Tekli silika tetrahedral yapı, (b) Çoklu tetrahedral yapı (Öncü, 2006).

○ = Oksijen, ● = Silisyum

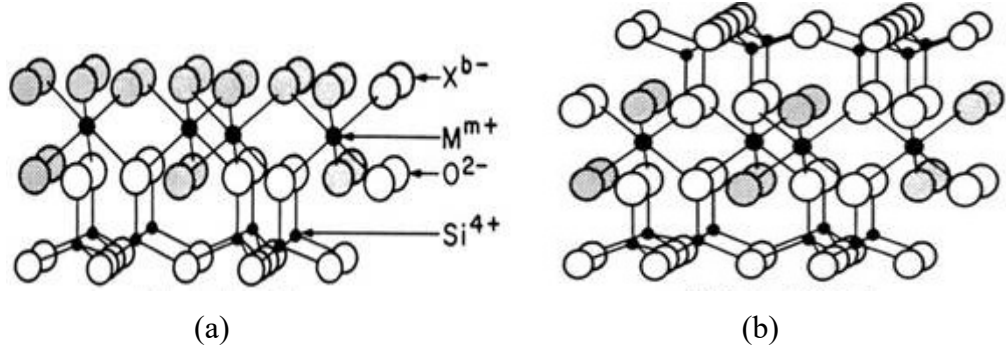
Oktahedral tabaka ise birbirine yakın bir biçimde sıralanan ve 2 adet oksijen veya hidroksit tabakasından oluşan bir yapıdır. Bu iki tabakanın arasında ise alüminyum, magnezyum veya demir atomu bulunur. Toplamda tek bir oktahedral birimde 6 oksijen veya hidroksit grubu bulunmaktadır (Şekil 2.2). Oktahedral yapıda alüminyum atomu bulunması durumunda, boşluklu kısmın yalnızca 2/3'ü dolmakta ve gipsit ( $\text{Al}(\text{OH})_6$ ) adı verilen yapı meydana gelmektedir. Magnezyum bulunması durumunda daha dengeli bir yapı oluşmakta ve brusit ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ) yapısı oluşmaktadır (Grim, 1968).



**Şekil 2.2** (a) Tekli oktahedral yapı, (b) Çoklu oktahedral yapı (Öncü, 2006).

○ = Hidroksil, ● = Alüminyum, Magnezyum

Böylece tetrahedral ve oktahedral düzlemler bir araya gelerek kilin birim tabakasını oluşturmaktadır. Birim tabakalar, paralel bir biçimde üst üste gelerek kil katmanlarını meydana getirmektedir. Her birim tabaka yana doğru tekrarlandığında tam birim tabaka oluşmaktadır ve bu kısım birim hücre olarak kabul edilmektedir. Birim hücreler 2:1 veya 1:1 olmak üzere 2 çeşittir (Şekil 2.3). 2:1 yapı, 1 sekizyüzlü tabaka ile 2 düzgün dört yüzlü tabakadan oluşmuş birim hücreyi; 1:1 yapı ise 1 sekizyüzlü tabaka ile 1 düzgün dört yüzlü tabakadan oluşmuş birim hücreyi ifade etmektedir.



Şekil 2.3 1:1 (a) ve 2:1 (b) kil yapıları (Ewulonu et al., 2016).

Kilin tabakaları arasındaki bağlar oldukça zayıftır ve tabakalar mükemmel derecede bir ayrıklığa sahiptir. Bu özellik sayesinde diğer moleküller, kil katmanları arasına yerleşebilmektedir (Grim, 1962). Kil katmanlarının kalınlığı 1 nm'den daha incedir (Adeyemo et al., 2017; Jaafar, 2006).

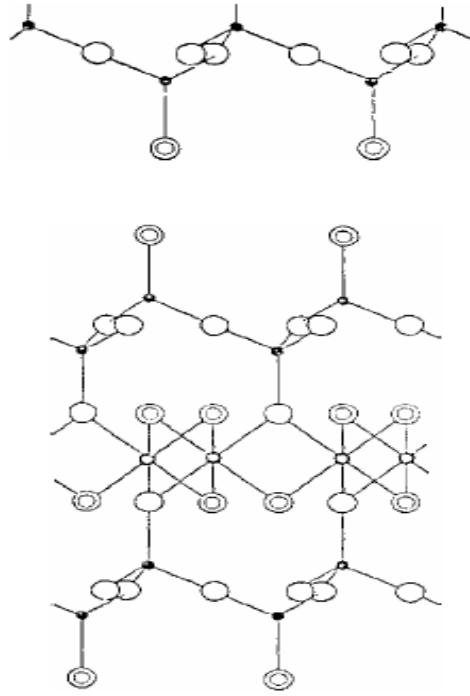
Doğal killer hidrofil yapıdır ve bu halleriyle kullanıldıklarında sudaki organik bileşiklerin adsorpsiyonu için etkili değildir. Ancak kuaterner amonyum tuzları gibi bileşiklerle kimyasal olarak modifiye edildiklerinde, kilin yüzey özellikleri, organik bileşikler için yüksek bir afinite sergileyen hidrofobik ve organofilik bir karakter kazanmaktadır (Almeida Neto et al., 2012; Bertagnolli et al., 2011; Gök vd., 2010; Santos et al., 2013).

Killer, 1 gramı 800 metrekareye kadar ulaşan geniş yüzey alanına sahip bileşiklerdir. Organokiller, negatif yükle yüklenmiş yüzeylerine organik katyonların bağlanması ile üretilmektedirler ve böylece modifiye edilmiş yüzeyin, hidrofobik karakterdeki organik moleküllere olan afinitesi artmaktadır. Böylece organokiller, organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması için uygun hale getirilmektedir (Gisi et al., 2016; Zadaka et al., 2005).

#### 2.4.1 Montmorillonit killeri

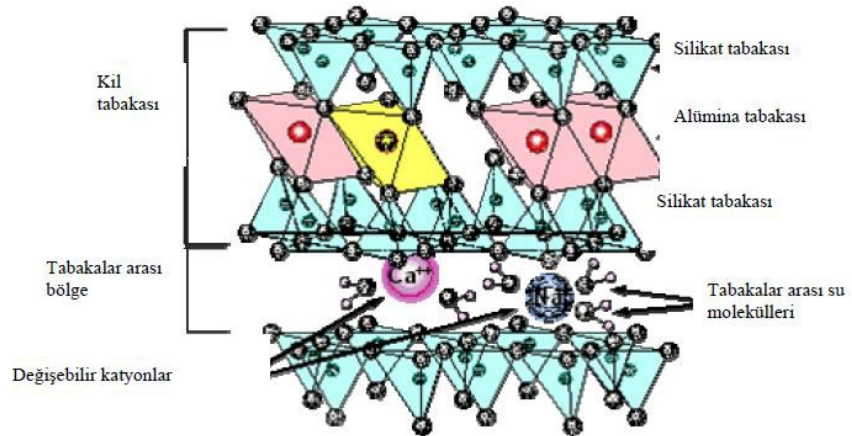
Smektit grubu killeri, esas olarak hidratlanmış sodyum kalsiyum alüminyum silikat yapısından oluşur ve genel formülü  $(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2nH_2O$  şeklindedir. Smektit grubu killerin bir üyesi olan montmorillonit, 2:1 yapıdaki kristal kafeslere sahiptir. Montmorillonit, kilin karakteristik yapısı olan mikro kristallere sahip, oldukça yumuşak filossilikat mineralidir (Grim, 1962; Jaafar, 2006). Şekil 2.4'te montmorillonit killerin birim hücre yapısı verilmektedir.





**Şekil 2.4** Montmorillonit killerin birim hücre yapısı (Öncü, 2006).

Montmorillonit,  $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$  genel formülüyle gösterilmektedir ve alttan ve üstten iki silika tabakası ile çevrelenmiş bir gibsit tabakasından oluşan 2:1 yapıdaki kristal birimlerin üst üste gelmesiyle oluşmaktadır (Öncü, 2006). Montmorillonit killerin şematik yapısı Şekil 2.5'te verildiği gibidir.



**Şekil 2.5** Montmorillonit kilinin genel yapısı (Yıldız, 2002).

Dünyadaki çoğu kıtada bolca bulunmaları, düşük maliyetleri, yüzey alanlarının genişliği, iyon değişimi potansiyelleri ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde montmorillonit, bentonit ve sepiyolit gibi killer alternatif

adsorbanlar olarak kabul edilmektedirler. Geniş yüzey alanları ve yüksek katyon değişim kapasiteleri sayesinde montmorillonit killeri, organik pigmentlerin ve boyaların giderilmesinde sıklıkla tercih edilmektedir (Kaur and Datta, 2014).

Montmorillonitlerin yüzeyinde çok sayıda değiştirilebilir katyonlar bulunmaktadır. Bu katyonlar, modifiye edici bileşik olarak kullanılan katyonik yüzey aktif maddelerle değiştirilmekte ve organokiller elde edilmektedir. Modifikasyon sonrasında killer, organofilik karaktere dönüşmekte ve organik bileşikleri adsorplama yeteneği kazanmaktadır (Wang and Wang, 2008).

Reaktif boyalar suda çözünebilir boyalardır ve anyonik karakterdedirler. Anyonik boyaların negatif yüklü olmasından dolayı, adsorpsiyon yöntemiyle giderilebilmeleri için kullanılan killerin yüzeyinin katyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilmesi gerekir. Bu nedenle iyon değişim mekanizması kullanılarak inorganik katyon, organik ve katyonik yüzey aktif madde ile değiştirilebilmekte böylece organokiller elde edilmektedir. Organokiller, hidrofil halden hidrofob hale dönüşmüş killerdir. Modifikasyon işleminin sonucunda organokilin adsorpsiyon kapasitesi ham kile oranla artmaktadır ve organik bileşikler olan boyaların uzaklaştırılabilmesi için kullanılmaktadır (Özcan vd., 2007).

## 2.5 Önceki Çalışmalar

Organokiller kullanılarak tekstil atık sularından renk giderimi amacıyla yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan elde edilen bilgilere göre; organokiller, reaktif boyalar için güçlü bir afinite sergilemektedir.

Ay vd. (2002) tekstil atık sularındaki asidik, bazik ve reaktif boyaların (Asit Sarı N7GL, Asit Kırmızı N2RBL, Bazik Kırmızı 2L, Metilen Mavisi, Reaktif Kırmızı BB ve Reaktif Sarı RR) giderilmesi için tanecik boyutu, pH, karıştırma süresi, karıştırma hızı, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu ve sıcaklık gibi parametreleri değiştirerek bentonitin adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemişler ve izoterm çalışmaları yapmışlardır. Ayrıca Langmuir ve Freundlich izotermi için adsorpsiyon parametrelerini tespit etmişlerdir. Bentonitin asidik ve bazik boyaların giderilmesinde başarılı olduğunu ve yaklaşık 150 dk içerisinde yeterince giderim sağlayabildiğini bildirmişlerdir.

Lin vd. (2004), sabit yataklı kolon sistemini kullanarak ham ve HCl ile modifiye edilmiş montmorillonit kili ile asit boyasının adsorpsiyonunu incelemişler ve başlangıç boya konsantrasyonu, debi ve yatak yüksekliğinin etkisini araştırmışlardır. Modifiye edilmiş montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesi, ham kile oranla daha yüksek bulunmuştur.

Netpradit vd. (2004), metal hidroksit çamuru ile küçük ölçekli bir kolon sistemini kullanarak, farklı yatak yükseklikleri ve debilerde Reaktif Red 141 boyasının (30 mg/l) atık sulardan uzaklaştırılması konusunda çalışmışlardır. Yatak yüksekliği arttıkça ve debinin azalmasına bağlı olarak temas süresi arttıkça adsorpsiyonun daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Wibulswas (2004), işlem görmemiş ve tetrametil amonyum klorür, tetradesil trimetil amonyum bromür, heksadesil trimetil amonyum bromür ve benzil dimetil heksadesil amonyum klorür olmak üzere dört farklı kuarterner amin bileşiği ile modifiye edilmiş montmorillonitleri (organokilleri) kullanarak atık sulardan metilen mavisini gidermeye çalışmıştır. Çalışmalarında hem kesikli sistem denemelerinden hem de kolon sisteminden elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır. Kesikli sistem denemelerinin amacı, kuarterner amin bileşiklerindeki karbon sayılarının organo-killerin fiziksel özellikleri ve metilen mavisini adsorplama kapasitesi üzerine etkisini araştırmak amacıyla yapılmıştır. Kolon denemelerinde kil partiküllerinin küçük olması nedeniyle kum ve kil karışımından oluşan bir yatak kullanılmıştır ve akış hızı, adsorpsiyon süresi ve başlangıçtaki boya konsantrasyonunun etkisinin yanı sıra kum-kil karışımı yatağın geçirgenlik durumu da incelenmiştir. Sonuçlar, kum-kil karışımı yatağın geçirgenliğinin, az miktarda kilin olması halinde bile önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. Kolonsuz denemeler Langmuir izotermine uygunluk gösterirken; kolon denemeleri Fornwalt ve Hutchins metotları ile korelasyon göstermiştir.

Yang ve Han (2005), Cloisite 10A, 15A, 30B ve Cloisite Na<sup>+</sup> nanokillerinin C.I. Acid Red 266, Direct Red 80, Reactive Blue 19, Basic Red 2 ve Disperse Red 65 boya için adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır ve çalışma sonunda nanokillerin boyarmaddelerin adsorpsiyonunda oldukça etkili olduklarını belirtmişlerdir. 1 gram nanokilin 600 mg'ın üstüne çıkan değerlerde boya adsorplayabildiğini ifade etmişlerdir.

Teng ve Lin (2006a), ham ve HCl ile aktifleştirilmiş montmorillonit kullanarak sabit yataklı kolon sisteminde bazik boyaların giderilmesi üzerine çalışmışlardır. Asit ile aktive edilen montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesini, işlem görmemiş kile oranla daha yüksek bulmuşlardır.

Teng ve Lin (2006b), diğer bir çalışmalarında ise ham ve HCl ile aktifleştirilmiş montmorillonit kullanarak sabit yataklı kolon sisteminde asidik boyaların giderilmesini incelemişlerdir. Debi, boya konsantrasyonu ve kolon yatak yüksekliği parametreleri üzerine çalışmışlar ve asitle aktifleştirilmiş kilin daha etkili adsorpsiyon yaptığını ifade etmişlerdir ve bu durumun montmorillonit killerindeki  $Al^{3+}$  veya  $Fe^{2+}$  iyonları ile HCl asitteki  $H^+$  iyonlarının yer değiştirmesinden ötürü olduğunu bulmuşlardır.

Aksu vd. (2007), kurutulmuş *Rhizopus Arrhizus* fungusunu, kolon sisteminde üç farklı reaktif boyanın (Gemacion (Procion) Red H-E7B (GR), Gemazol Turquoise Blue-G (GTB) ve Gemactive (Reactive) Black HFGR (GB)) giderilmesinde biyosorbent olarak kullanmışlardır. Ayrıca pH 2 ve sıcaklık  $25^{\circ}C$  de her bir boya için debi ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Buna göre her üç boya türü için de debi arttıkça uzaklaştırılan boya miktarı azalırken; başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça uzaklaştırılan boya miktarı artmıştır. En yüksek boya uzaklaştırma kapasitesi 1007.8 mg/g ile GR boyası için elde edilmiştir. Deney sonuçlarına Thomas ve Yoon–Nelson modelleri uygulanmış ve her iki modelin de kolonun dinamik davranışına uygun olduğu bulunmuştur.

Özcan vd. (2007), dodesil trimetil amonyum (DTMA) ile modifiye edilmiş bentonitin reaktif boyları (Reactive Blue 19) atık sudan gidermedeki etkinliği üzerine çalışmışlar ve modifiye edilmiş bentonitin iyi bir adsorban olduğunu bulmuşlardır.

Wang ve Wang (2008), oktil trimetil amonyum bromid (OTAB), dodesil trimetil amonyum bromid (DTAB), setil trimetil amonyum bromid (CTAB) ve stearyl trimetil amonyum bromid (STAB) ile modifiye edilmiş montmorillonitler ile (MMT) işlem görmemiş montmorillonitin Kırmızı Kongo boyası için (Congo Red) adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Adsorpsiyon kapasiteleri, işlem görmemiş montmorillonit için 10,2 mg/g, OTAB-MMT için 31,1 mg/g, DTAB-MMT için 83,6 mg/g, STAB-MMT için 127 mg/g ve CTAB-MMT için

229 mg/g olarak bulunmuştur. Böylece CR boyarmaddesi için en uygun adsorbanın CTAB-MMT olduğu anlaşılmıştır.

Al-Degs vd. (2009), aktif karbon kullanarak Remazol Reactive Yellow ve Remazol Reactive Black reaktif boyalarının sabit yataklı kolondaki adsorpsiyon davranışlarını incelemiştir. Buna göre adsorpsiyonun gerçekleştiği kütle transfer alanının yatak derinliği ve boya konsantrasyonundan etkilendiğini ifade etmişlerdir. Sonuçlar, sabit yataklı kolon sisteminin Remazol Reactive Yellow boyasını uzaklaştırmada etkili olduğunu göstermiştir.

Ahmad ve Hameed (2010), sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda bambu esaslı aktif karbon kullanarak C.I. Reactive Black boyasının adsorpsiyonunu incelemiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/l, yatak yüksekliği 80 mm ve debi 10 ml/dk olduğunda yatak kapasitesi maksimum 39.02 mg/g olmuştur. Adsorpsiyon sonuçlarına Adam's-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri uygulanmış ancak sonuçların Thomas modeline uygun olduğu ( $R^2 \geq 0.93$ ) anlaşılmıştır.

Gök vd. (2010), diamino hekzan (DAH) ile modifiye edilmiş bentonitin Reactive Blue 19 boyası için uygun bir adsorban olduğunu söylemişlerdir. Buna göre pH 1,5 ve sıcaklık 20°C iken adsorpsiyonun en yüksek seviyeye ulaştığını göstermişlerdir.

Elemen vd. (2012), hekzadesil trimetil amonyum bromid (HDTMA) ile modifiye edilmiş kil kullanarak adsorpsiyon çalışması yapmışlar ve C.I. Reactive Red 141 boyarmaddesinin yaklaşık % 80'inden fazlasını atık sudan uzaklaştırılabildiklerini. Ayrıca yapay sinir ağları ile modelleme üzerine çalışmışlar ve deneysel veriler ile yapay sinir ağı modellemesinden elde edilen verilerin tutarlılık gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Gülgönül (2012), yaptığı çalışmada doğal bentonitin Procion Navy HEXL boyası için adsorpsiyon kapasitesini 20 mg/g; hekzadesil trimetil amonyum bromid ile modifiye edilmiş bentonitinkini ise 250 mg/g (doğal bentonitten yaklaşık 12 kat daha fazla) olarak bulmuştur.

Toor ve Jin (2012), ısı, asit ve bu iki yöntemi birlikte kullanarak kili aktive etmişler ve Congo Red boyasının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Ayrıca

adsorpsiyon süresi, boya konsantrasyonu, bentonit miktarı, pH ve sıcaklığın etkisini incelemiştir. Adsorpsiyon izoterminin en çok Freundlich izotermi ile benzerlik gösterdiğini ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu ifade etmişlerdir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesini ise boyanın % 95'ini adsorbe edebilen, asit ve ısı ile birlikte aktive edilmiş bentonit göstermiştir.

Rahman vd. (2013), çeşitli kil tiplerini kullanarak Reactive Procion Brilliant Red H-EGXL ve Yellow H-EXL boya larını adsorplamışlardır. Her iki boya için de en yüksek adsorpsiyon kapasitesini sentetik talk göstermiştir. Asidik ortamda sentetik talk ve kaolin nötr veya alkali ortama göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve bu iki kilin adsorpsiyon izoterminin Langmuir ile benzerlik gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Jamshidi vd. (2014), montmorilloniti dietilentriamin (DETA) ile modifiye etmişler ve Reactive Blue 29 (RB29) boyasının atık sudan uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışma kapsamında süre, pH, çalkalama oranı ve adsorban miktarının adsorpsiyona olan etkisini incelemiştir. Buna göre adsorpsiyon, pH 3 ve sıcaklık 25°C iken maksimum düzeye ulaşmıştır. En uygun adsorban miktarı 23,4 mg/g; optimum çalkalama hızı ise 110 rpm olarak ifade edilmiştir.

Kaur ve Datta (2014), C.I. Reactive Red 2 (RR2) boyasının montmorillonit ile giderilmesi üzerine çalışmıştır. Sentezledikleri organofilik montmorillonitlerin adsorpsiyon özellikleri pH'tan neredeyse bağımsız olarak bulunmuştur ve montmorillonite kıyasla daha yüksek çıkmıştır.

Vanaamudan vd. (2014), setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiş, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile asit-aktifleştirilmiş ve işlem görmemiş, doğal montmorilloniti C.I. Reactive Blue 21(RB21) boyasının adsorpsiyonunda kullanmışlar ve süre, pH ve adsorban miktarının adsorpsiyona olan etkisini incelemiştir. Sonuç olarak, adsorpsiyonun pH, adsorban miktarı ve süreye bağlı olduğu bulunmuştur.

Mohammeda vd., (2016), sabit yataklı kolon sisteminde başlangıç boya konsantrasyonu, yatak derinlikleri ve akış hızlarını değiştirerek metilen mavisini gidermede selüloz nanokristal aljinat (CNC-ALG) hidrojel boncuklarının adsorpsiyon davranışlarını incelemiştir. Çalışma sonunda kolonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 255,5 mg/g olarak bulunmuştur.

Dalkılıç ve Oğuz (2017), yaptıkları çalışmada sabit yataklı kolon sisteminde atık sudan C.I. Reaktif Blue 21 boyasını gidermek amacıyla balkabağı kabuklarını adsorban olarak kullanmışlardır. Yapılan çalışmalarda pH değeri, başlangıçtaki Reaktif Blue 21 boya konsantrasyonu (20, 30 ve 40 mg/l), yatak derinliği ve çözelti debilerinin etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonuçlarına göre başlangıçtaki boya konsantrasyonu 40 mg/l olduğu zaman kolondaki adsorpsiyon kapasitesi 17,6 mg/g olarak belirlenmiştir.

Huang vd. (2017), setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiş farklı montmorillonit organo-killerinin yapısal özelliklerini ve bu özelliklerin ticari bir boya olan hidrolize Remazol Black B giderimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Buna göre, anyonik karakterdeki boyaların adsorpsiyon yöntemiyle etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmeleri için, organokillerin tabakaları arasındaki mesafenin özellikle büyük moleküllü boyaların adsorplanabilmesi için için geniş olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, kil ile anyonik boya etkileşiminin artabilmesi için kil yüzeyinin artı yükü yüklenmiş olmasının önemli olduğunu vurgulamışlardır. Bunun yanı sıra, tek katmanlı yapıya sahip organokillerde boya alımının zayıf ve yavaş olduğunu belirtmişlerdir.

Sarma vd. (2018), asitle işlem görmüş ve işlem görmemiş montmorillonit kullanarak iki farklı azo boyasının, (Crocein Orange G (COG) ve Procion Red MX5B'nin (MX5B)) renginin giderimi konusunda çalışmışlardır. Asit ile işlem görmüş montmorillonit kilinin yapısında meydana gelen değişiklikler, XRD, FTIR, SEM, BET yüzey alanı ve gözenek ölçümleri ve zeta potansiyel ölçümleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca pH, adsorpsiyon süresi, adsorban miktarı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ortamın pH değeri asidik olduğunda her iki boya için de adsorpsiyon kapasitesi artmıştır ve maksimum adsorpsiyon pH 2 olduğunda gözlenmiştir. Adsorpsiyon, COG boyası için 180 dakikada ve MX5B boyası için ise 240 dakikada dengeye ulaşmıştır.

Mi vd. (2019), yaptıkları çalışmada Reaktif Red 2 (RR-2) boyasının gideriminde kullanmak üzere Moringa Oleifera tohumunun proteini ve montmorillonit kilini kullanarak kompozit üretmişlerdir. Kompozitin yapısal özelliklerini, SEM, XRD, FTIR, TGA ve yüzey alanı analizi ile incelemişlerdir. Suda çözünür özellikteki RR-2 boyasının adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde yürütülmüştür. Çalışmalar, RR-2 adsorpsiyonunun temas süresi arttıkça arttığını göstermiştir. Adsorpsiyonun, en çok Freundlich izoterm modeline uyduğu

anlaşılmıştır. Sonuç olarak ürettikleri bu kompozitin RR-2 boyasının atık sulardan uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olduğunu ifade etmişlerdir.

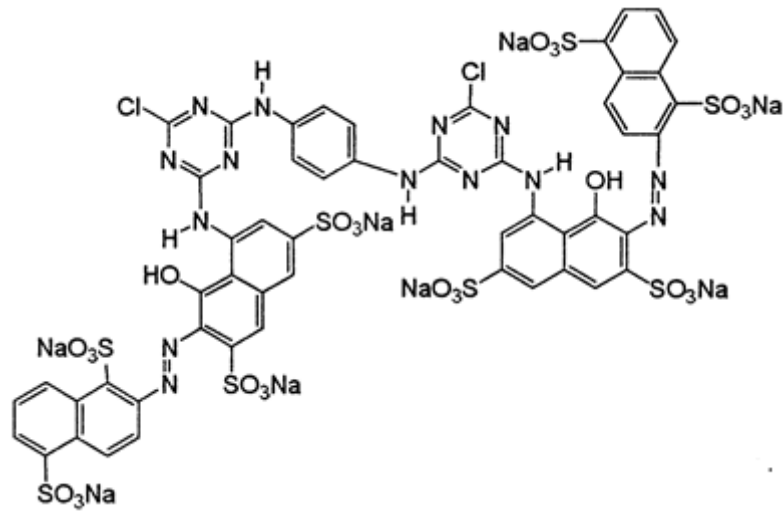


### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1 Gereç

##### 3.1.1 Reaktif boya

Çalışmada model boya olarak C.I. Reaktif Red 141 (RR 141) boyası kullanılmıştır. Boyanın ticari ismi Procion HE7B'dir ve Dystar firmasından temin edilmiştir. RR 141 boyasının kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1 Reaktif Red 141 boyasının kimyasal yapısı

(<http://www.worlddyevariety.com/wp-content/uploads/2012/05/Reactive-Red-141.gif>, 2019).

Adsorpsiyonda kullanılan boyalı çözeltilere gerçek tekstil atık suyuna benzetmek amacıyla Merck firmasından temin edilen Sodyum Sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (45 g/l) ve Sodyum Karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (10 g/l) ilave edilmiştir.

##### 3.1.2 Adsorban olarak kullanılan organokiller

Çalışmada montmorillonit esaslı Cloisite organokilleri kullanılmıştır. Cloisite 5, 10A, 20A ve 20 olmak üzere 4 farklı tipte kil seçilmiştir. Cloisite organokilleri, ticari ürünlerdir (BYK) ve farklı organik bileşikler kullanılarak modifiye edilmektedirler. Ayrıca kation değişim kapasiteleri, kimyasal yapıları ve partikül büyüklükleri de değişmektedir. Tablo 3.1'de Cloisite organokillerine ait bilgiler verilmektedir.

**Tablo 3.1** Cloisite organokillerinin özellikleri (BYK, 2017).

Organokil Türü	Modifikasyonda Kullanılan Bileşik	Katyon Değişim Kapasitesi (meq/100 g kil)	d <sub>001</sub> (Å)	Partikül Boyutu (µm)
Cloisite 5 (C5)	dimetil, bishidrojenlenmiş alkil zinciri içeren bir kuaterner bileşiği	-	32,7	<40
Cloisite 10A (C10A)	dimetil, benzil hidrojenlenmiş alkil zinciri içeren bir kuaterner bileşiği	125	19	<10
Cloisite 20A (C20A)	dimetil, dihidrojenlenmiş alkil zinciri içeren bir kuaterner bileşiği	95	27	<10
Cloisite 20 (C20)	dimetil, bishidrojenlenmiş alkil zinciri içeren bir kuaterner bileşiği	-	31,6	<10

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları

#### 3.2.1.1 Kinetik adsorpsiyon çalışmaları

Cloisite organokillerinin kinetik ve izoterm modellemelerinin yapılabilmesi ve adsorpsiyon davranışlarının belirlenmesi amacıyla kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar; 1 g/l'lik stok çözeltiden hazırlanan 50, 100, 120, 140, 160 ve 200 mg/l başlangıç boya konsantrasyonlarında, organokil konsantrasyonu 1 g/l olacak şekilde gerçekleştirilmiştir ve dispersiyonlar, 10-1440 dakika arasında değişen bir süre boyunca Nüve ST 402 marka su banyolu çalkalayıcıda 100 rpm hızla çalkalanmıştır. İlave, her deneyde adsorbanın konulmadığı referans numune bulunmaktadır. Adsorpsiyon sürelerinin sonunda, örnekler çalkalayıcıdan alınmıştır ve katı haldeki organokilin çözeltiden ayrılması için Nüve marka santrifüj cihazında 5 dk boyunca 4000 rpm hızda santrifüjlenmişlerdir. Daha sonra Perkin-Elmer Lambda 25 model UV-Vis spektrofotometre kullanılarak çözeltilerin absorbans değerleri ölçülmüştür. Tüm deneyler 2 tekrarlı olarak

yapılmıştır. Birim ağırlıktaki organokil tarafından adsorplanan boya miktarlarını ( $Q_e$ ) (mg/g) hesaplamak için aşağıda verilen eşitlik (3.1) kullanılmıştır.

$$Q_e = ((C_i - C_e) * V) / m \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte  $C_i$ , başlangıç boya konsantrasyonunu (mg/l);  $C_e$ , adsorpsiyon bittiğinde çözültide kalan boya konsantrasyonunu (mg/l);  $V$ , toplam çözülti hacmini (l) ve  $m$ , organokil miktarını (g) ifade etmektedir.

Boyanın maksimum absorbans değerini ( $\lambda_{max}$ ) bulmak amacıyla 5, 10, 20, 40, 60 ve 80 mg/l konsantrasyonlarında boya çözeltileri hazırlanarak, absorbans değerleri ölçülmüş ve bu ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon sonrasında kalan çözeltilerin absorbans değerleri ölçülmüş ve boyanın maksimum absorbans değerinin değişip değişmediği kontrol edilmiştir. Buna göre RR 141 boyası için  $\lambda_{max}$  değeri 519 nm olarak bulunmuştur ve bu değer adsorpsiyon sonrasında da değişmemektedir.

### 3.2.1.2 Adsorpsiyonun modellenmesi

Kinetik denemelerin yanı sıra modelleme yapmak ve organokil ve boya konsantrasyonu, süre ve pH faktörlerinin adsorpsiyona olan etkisini incelemek amacıyla daha önce yapılmış olan kinetik çalışmalara dayanarak aşağıda verilen değerler uygun görülmüş ve bu değerlere göre 4 tip organokil için de adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır (Tablo 3.2). Bu değerlerin belirlenmesinde göz önünde bulundurulacak noktalar, Bölüm 4.5'te detaylı olarak açıklanmıştır.

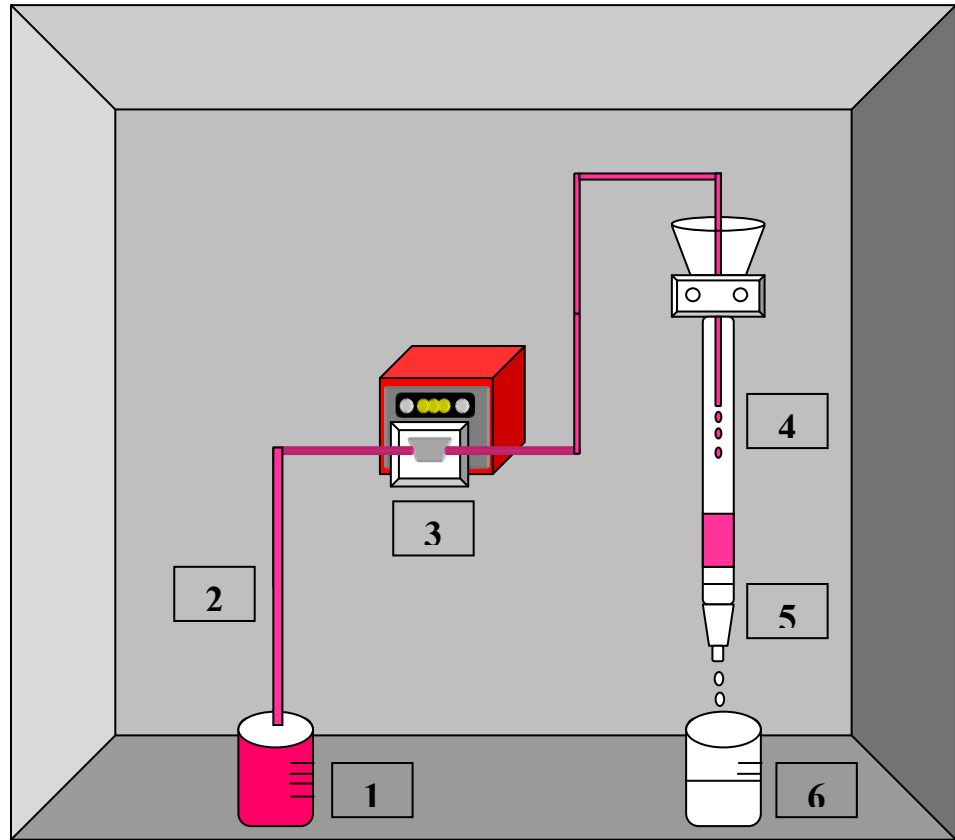
**Tablo 3.2** Modelleme için seçilmiş deney parametreleri.

Organokil Konsantrasyonu (g/100 ml)	Boya Konsantrasyonu (mg/l)	Süre (dk)	pH
0,025	25	10	8
0,05	50	30	9
0,1	100	120	10
0,2	150	240	11
0,3	200	360	12

İstatistiksel analizlerden adsorpsiyon denklemleri elde edilmişir ve sonuçlar Bölüm 4’te değerlendirilmiştir.

### 3.2.2 Sürekli sistemde (kolon ile) adsorpsiyon çalışmaları

Endüstriyel uygulamalarda adsorpsiyon ile renk giderimi sürekli sistemler olarak da adlandırılan kolon sistemleri kullanılarak yapılmaktadır. Sürekli sistem deneylerinde kullanılan kolon düzeneği Şekil 3.2’de verilmektedir.



1-Boya çözeltisi 2- Silikon hortum 3- Pompa sistemi 4- Kolon tüpü 5-Organokil yatağı 6- Rengi giderilmiş tekstil atık suyu

**Şekil 3.2** Sürekli sistem adsorpsiyon deneylerinin yapıldığı kolon düzeneği.

Kolon deneylerine, kesikli sistemde adsorpsiyon kapasitesi en yüksek bulunan Cloisite 10A organokili ile devam edilmiştir. Kolon çalışmalarında, kolon çapı 1 cm olan laboratuvar tipi sabit yataklı kolon düzeneği kullanılmıştır. Kolon düzeneğinde Watson Marlow marka kolon pompası ve yine aynı marka silikon hortum kullanılmıştır. Çalışmalar sırasında pompa hızı, ortalama 15 rpm olarak ayarlanmıştır. Kolon hortumunun iç çapı 0,5 mm; et kalınlığı ise 1,6 mm’dir.

Kolon düzeneği ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde; başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l) ve yatak yüksekliğinin (mm) (organokil miktarının) adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir. Bu parametreler için seçilen değerler Tablo 3.3' te verilmektedir.

**Tablo 3.3** Kolon deneyleri için seçilen değerler.

Deney Parametreleri	Boya Konsantrasyonu (mg/l)					
	50		100		150	
<b>Organokil Miktarı (g)</b>	0,025	0,05	0,025	0,05	0,025	0,05
<b>Yatak Yüksekliği (mm)</b>	2,25	3,5	2,25	3,5	2,25	3,5

Silindir şeklindeki kolon düzeneğinde yatak hacmini hesaplamak için silindirin hacim formülü de olan aşağıdaki eşitlik (3.2) kullanılmıştır.

$$V = (\Pi \times r^2 \times L) \quad (3.2)$$

Eşitlikte verilen V (cm<sup>3</sup>), yatak hacmini; r<sup>2</sup>(cm<sup>2</sup>), kolon yarıçapını ve L (cm), yatak yüksekliğini ifade etmektedir. Kolon düzeneğindeki adsorpsiyon çalışmaları için seçilen 2,25 mm ve 3,5 mm'lik yatak yükseklikleri için yatak hacimleri sırasıyla 0,17 ve 0,275 cm<sup>3</sup> (ml) olarak hesaplanmıştır. Yatak yüksekliği arttıkça yatak hacmi de artmaktadır. Yatak hacminin artması ise yatak sayısını düşürmektedir.

Kolonun debisi (akış hızı), 1 dakikalık süre boyunca kolondan arıtılmış olarak alınan çözeltilerin miktarını (ml) ifade etmektedir. Tüm kolon deneylerinde kolon sisteminin debisi ölçülerek not edilmiş ve bu değerlerin ortalaması alınarak ml/dk biriminden ortalama debi değerleri bulunmuştur. Ayrıca boya çözeltilerinin yatakta kalış süresi anlamına da gelen temas süreleri hesaplanmıştır. Temas süresinin hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır (3.3).

$$\text{Temas süresi (dk)} = \text{Yatak hacmi (ml)} / \text{debi (ml/dk)} \quad (3.3)$$

Hesaplanan ortalama debiler ve temas süresi değerleri Bölüm 4.6'da verilmiş ve bu parametrelerin renk giderimine olan etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

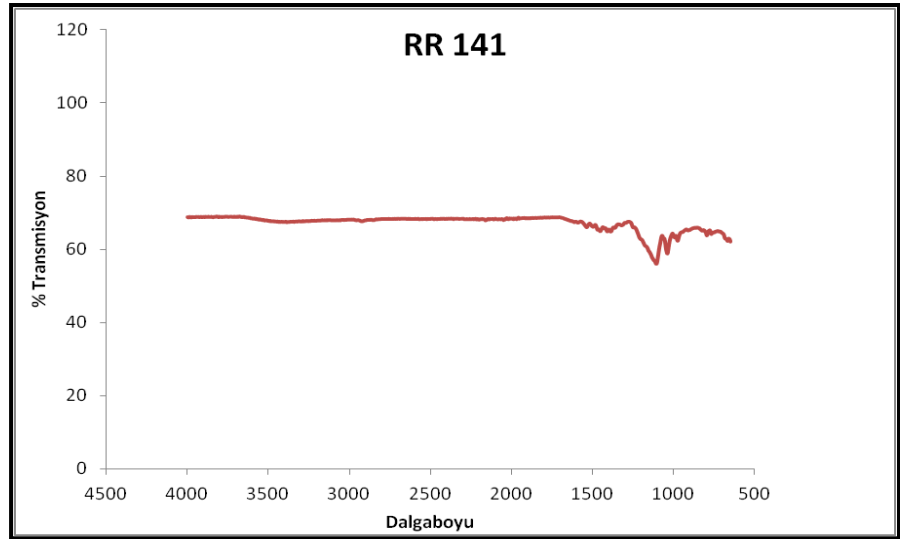
Kolon sistemindeki adsorpsiyon deneylerinde, hidroliz olmamış tekstil atık suyunun yanı sıra hidrolizat haldeki tekstil atık suları da arıtılmıştır. Hidroliz işleminde endüstride uygulanan reaktif boyama işlemi taklit edilerek, endüstrideki benzer tekstil atık sularının elde edilmesi amaçlanmıştır. Hidrolizat işlemleri TERMAL marka numune boyama makinasında yapılmıştır. Hazırlanan boya çözeltileri, 80°C sıcaklıkta 1 saat boyunca döndürülerek boyanın hidroliz olması sağlanmıştır. UV-Vis spektrofotometre ile hidrolizat haldeki boya çözeltilerinin maksimum absorban değeri ölçülmüş ve bu değerin değişmediği (519 nm) görülmüştür. Kolon sistemindeki tüm deneyler 2 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 RR 141 Boyasının ve Organokillerin Karakterizasyonu

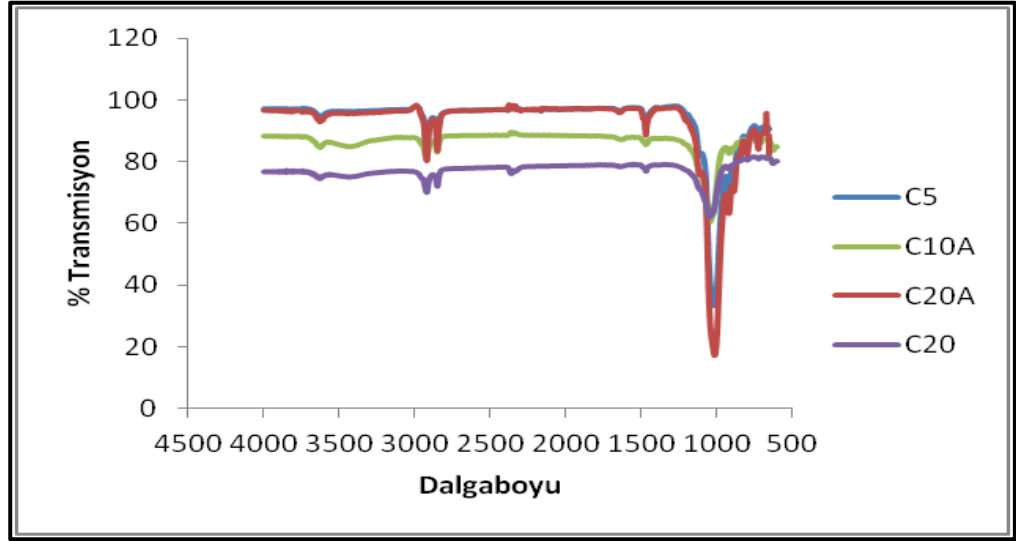
#### 4.1.1 FTIR analizleri

Çalışmadaki FTIR analizleri, Thermo Scientific Nicolet iS50 ve Perkin Elmer Universal ATR marka FTIR cihazları kullanılarak yapılmıştır. RR 141 boyasına yapılan FTIR analizinde tarama aralığı  $4000-600\text{ cm}^{-1}$ , organokillerde ise tarama aralığı  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dalga boyudur ve çözünürlük değeri 4'tür. 1/100 oranında hazırlanan KBr tabletler kullanılarak spektrum görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.1'de RR 141 boyası, Şekil 4.2'de ise organokillere ait FTIR spektrumları verilmektedir.



**Şekil 4.1** RR 141 boyasının FTIR spektrumu.

Reaktif Red 141 boyası için 1641 dalgaboyunda azo grubundan kaynaklanan  $-N=N-$  gerilmesi görülmüştür. 3448 ve 2947 dalgaboylarında ise sırasıyla  $-NH$  ve  $-OH$  gerilmeleri elde edilmiştir. Bu dalgaboylarında alınan pikler ise boyanın hidroksil ( $-OH$ ) ve sekonder amin ( $-NH$ ) gruplarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2 C5, C10A, C20A ve C20 organokillerinin FTIR spektrumu.

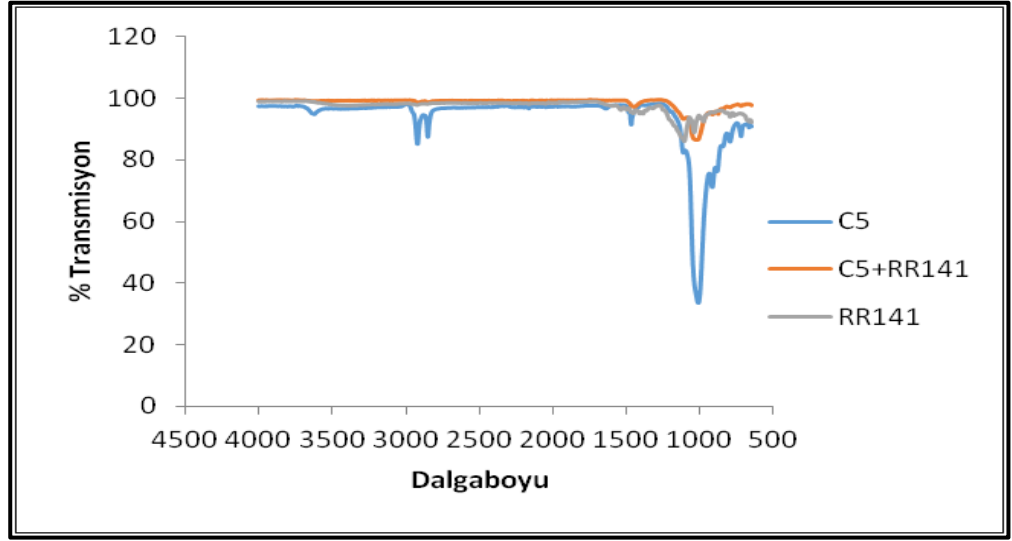
Organokillerde gözlemlenen karakteristik bantlar ve bu bantlara karşılık gelen bağ yapıları Tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.1 Organokillerde gözlenen tipik bantlar ve ilgili bağ yapıları.

Dalga boyu (cm <sup>-1</sup> )	Dalga boyuna karşılık gelen bağ türü
3626	Yapısal OH gruplarından kaynaklanan OH gerilmesi
3400	Hidrojen bağlı sudan kaynaklanan OH gerilmesi
2925	C-H bağlarının asimetric gerilmesi
2853	C-H bağlarının simetric gerilmesi
1634-1629	Suyun OH deformasyonu
1487	C=C aromatik halkanın bükülme titreşimi ve CH <sub>2</sub> makaslaması
1102-1116	Si-O gerilmesi
1041-992	Si-O gerilmesi

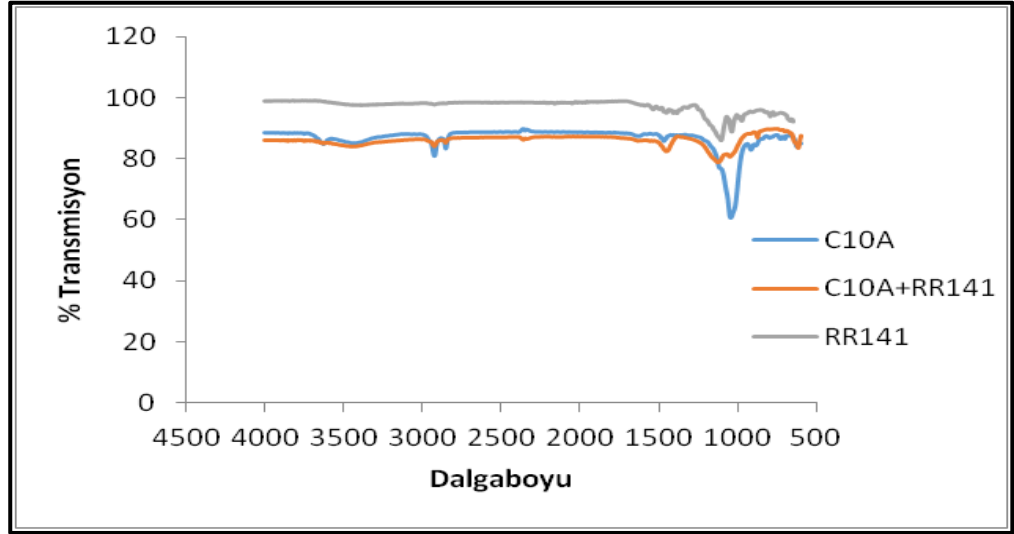
Adsorpsiyon işleminden sonra yapılarında meydana gelen değişiklikleri incelemek amacıyla boyayı adsorplamış organokillere de FTIR analizi yapılmış ve analiz sonuçları sırasıyla, Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’da verilmiştir.





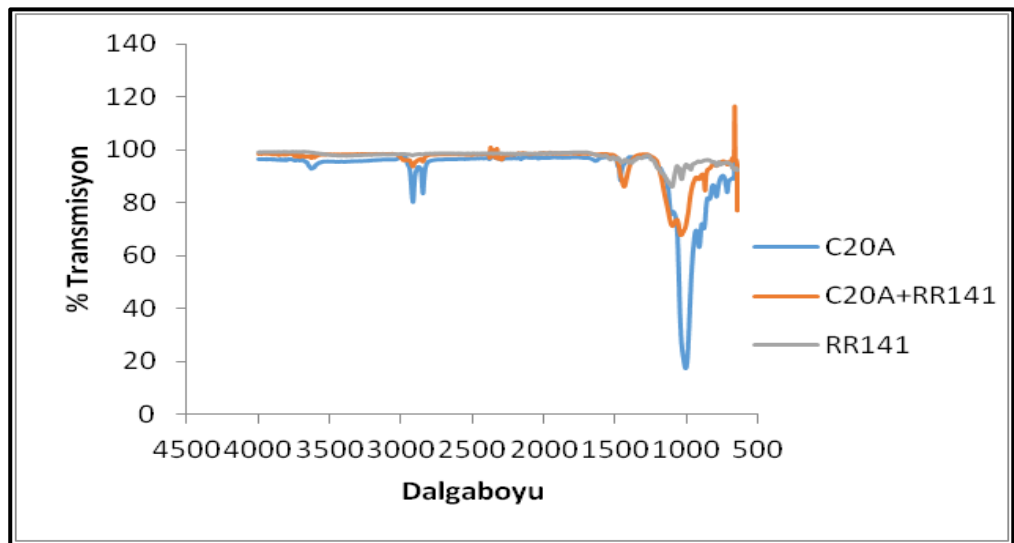
**Şekil 4.3** C5 ve boya adsorplamış C5 organokilinin FTIR spektrumu.

C5 organokilinin FTIR spektrumu incelendiğinde,  $1473 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyuna (C-C etkileşimi) karşılık gelen pik, boya adsorplamış C5 organokilinde kayma yaparak  $1468 \text{ cm}^{-1}$  dalgaboyunda gözlenmiştir. Yani, boyanın C5 organokilinin yapısına girdiği anlaşılmaktadır. Yine boyanın organokile bağlanmasının bir ispatı olarak C5 organokilinin pik verdiği  $2926$  ve  $2855 \text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında alınan pikler, boya adsorplayan organokilde  $2967$  ve  $2894 \text{ cm}^{-1}$  dalga boylarına kaymıştır. Tabloda gösterildiği gibi Si-O bağlarına karşılık gelen ve C5 organokilinde  $1025 \text{ cm}^{-1}$  dalgaboyunda alınan pik de kayma yaparak  $1042 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyuna karşılık gelmiştir. Piklerde gözlemlenen tüm bu kaymalar, C5 organokilinin RR 141 boyasını adsorpladığını göstermektedir.



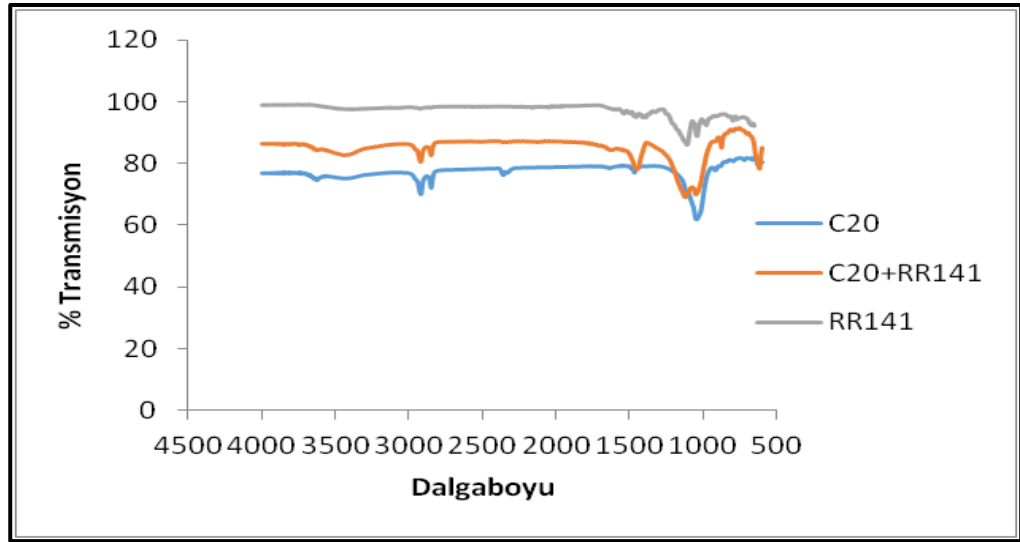
**Şekil 4.4** C10A ve boya adsorplamış C10A organokilinin FTIR spektrumu.

C10A organokilinin FTIR spektrumu incelendiğinde, C-C etkileşimlerini ifade eden pik değeri  $1452\text{ cm}^{-1}$ de alınırken, boyayı adsorplayan organokil için bu değer  $1429\text{ cm}^{-1}$  olmuştur.  $2915$  ve  $2845\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında alınan pikler az miktarda kayma yaparak, boya adsorplayan C10A organokilinde  $2918$  ve  $2846\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyunda alınmıştır. C10A organokilinin RR 141 boyasını adsorpladığını kanıtlayan pik değerlerindeki bu kaymalara ek olarak C10A için  $1028\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda (Si-O) alınan pik, boya adsorplamış organokilde  $1110$  ve  $1040\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında iki yeni pik oluşturmuştur ve bu kayma değeri de boyanın organokil tarafından adsorplandığını göstermektedir.



**Şekil 4.5** C20A ve boya adsorplamış C20A organokilinin FTIR spektrumu.

C20A organokilinin FTIR spektrumu incelendiğinde, C20A'da  $1469\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen ve Tabloda verildiği gibi C-C etkileşimlerine işaret eden pik, boya adsorplamış Cloisite için  $1443\text{ cm}^{-1}$  dalga boyuna kaymıştır. C20A için  $2922$  ve  $2851\text{ cm}^{-1}$ 'de ve RR 141 boyası için  $2924\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen piklerin, boya adsorplamış organokil için  $2925$  ve  $2892\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi de boyanın kil üzerine adsorplanan organik bileşiğin hidrokarbon zincirleri ile etkileşime girdiğini doğrular niteliktedir. Ayrıca Cloisite 20A için  $1021\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda alınan pik, boya adsorplamış organokilde kayarak  $1121$  ve  $1047\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında iki yeni pik oluşturmuştur. Tabloda verildiği gibi  $1100-900\text{ cm}^{-1}$  aralığında organokilin Si-O gerilmelerine ait bantlar gözlenmektedir. Cloisite 20A'nın FTIR spektrumunda  $1021\text{ cm}^{-1}$  ve boya adsorpsiyonundan sonra  $1121$  ve  $1047\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında gözlenen pikler, boyanın kil yapısına dahil olduğunu göstermektedir.

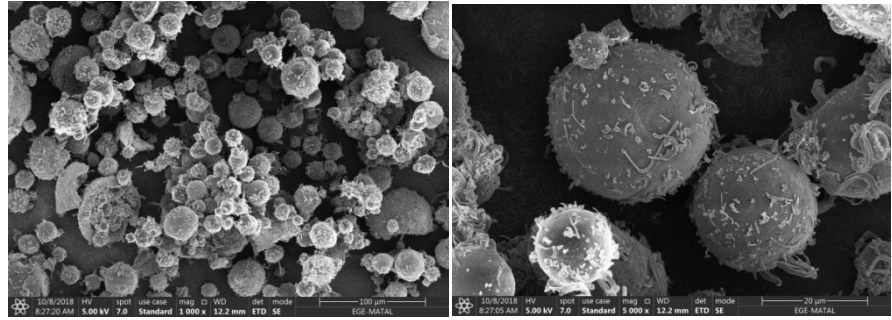


**Şekil 4.6** C20 ve boya adsorplamış C20 organokilinin FTIR spektrumu.

C20 organokilinin FTIR spektrumu incelendiğinde, organokilin boyayı adsorpladığına kanıt olarak gösterilebilecek en önemli kaymalar  $1448\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki pik değerinin boya adsorplamış organokilde  $1435\text{ cm}^{-1}$  dalga boyuna kaymasıdır. Dolayısıyla burada RR141 boyası ile organokile bağlı organik bileşik etkileşim içindedir. Ayrıca Si-O bağlarını ifade eden ve  $1021\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda alınan pikin, boya adsorplamış organokilde  $1104$  ve  $1035\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarına kayarak iki yeni pik oluşturması da C20 organokili tarafından boyanın adsorplamış olduğunu en önemli ispatlarından biridir.

#### 4.1.2 SEM analizleri

Organokillerin morfolojik yapılarının anlaşılması ve adsorpsiyon yapmamış organokil ile adsorpsiyonda kullanılmış organokiller arasındaki morfolojik farklılıkların belirlenmesi amacıyla organokillerin ve RR141 boyasının SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.7 ve 4.8’de sırasıyla RR141 boyasının 1000 (a) ve 5000 (b) defa ve adsorpsiyonda kullanılmamış organokillerin 25000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri verilmektedir.

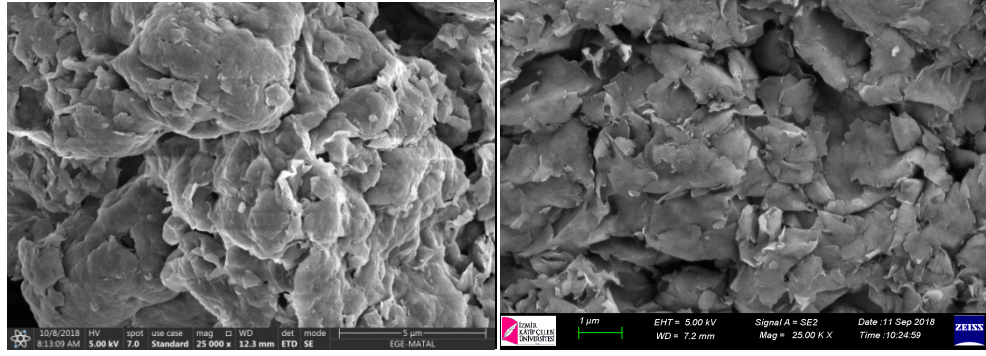


(a)

(b)

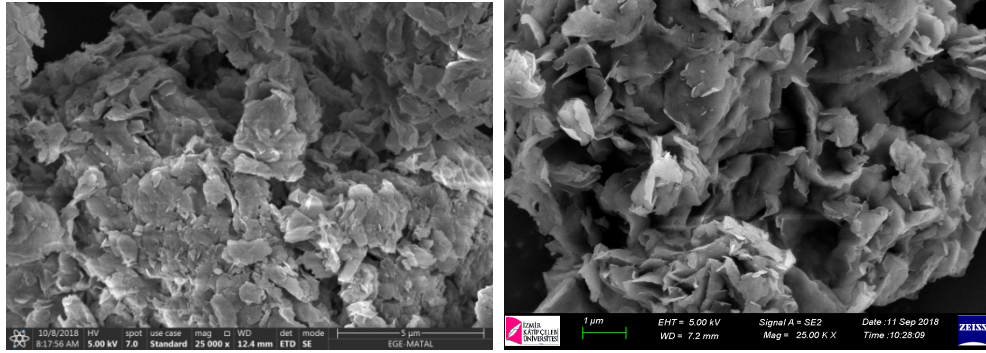
Şekil 4.7 RR141 boyasının SEM görüntüleri.

RR141 boyasının partikül büyüklükleri değişiklik gösterse de boyanın genel olarak düzgün yüzeyli ve küresel biçimdeki nano boyutlu partiküllerden oluştuğu görülmektedir.



(a)

(b)



(c)

(d)

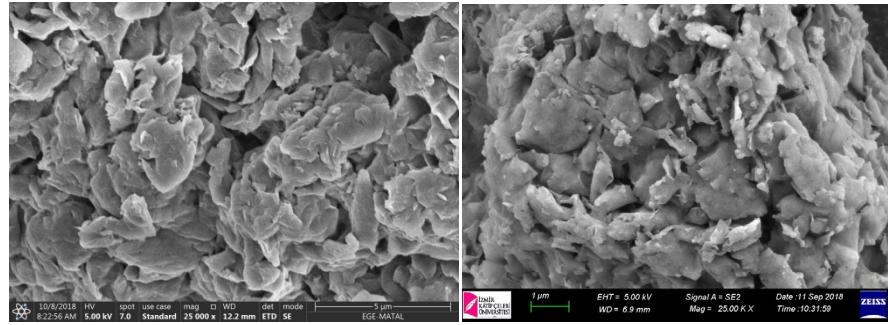
**Şekil 4.8** Organokillerin SEM görüntüleri.

(C5: a, C10A: b, C20A: c ve C20: d).

4 organokilin de küçük boyutlu taneciklerden meydana geldiği ve genel olarak morfolojik açıdan birbirlerine benzedikleri açıktır. Büyütme oranı artırıldığında ise Cloisite organokilinin karakteristik kıvrımlı kenarları ve aglomerat oluşturmuş birleşik ve gözenekli yapısı belirgin bir şekilde görülmektedir. Minimum ve maksimum başlangıç boya konsantrasyonları olan 50 mg/l ve 200 mg/l için adsorpsiyon sonrasında boya adsorplamış organokillerin 25000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 4.9 ve 4.10'da; organokillerin bu konsantrasyonlara karşılık gelen  $Q$  (mg/g) değerleri ise Tablo 4.2'de verilmektedir.

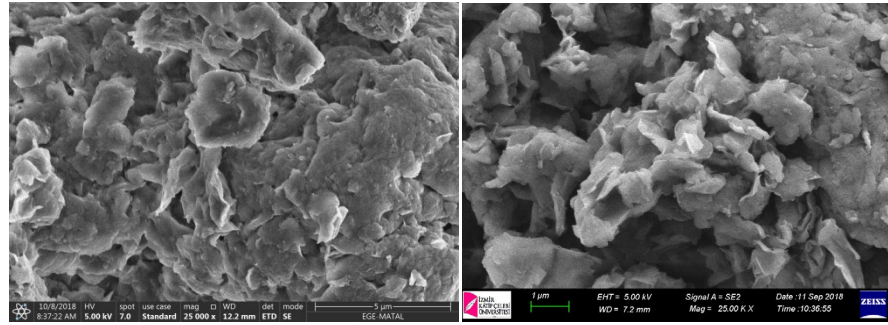
**Tablo 4.2** 24 saatlik adsorpsiyon sonunda organokillerin Q (mg/g) değerleri.

Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)	Q (mg/g )			
	C5	C10A	C20A	C20
50	49,75	56,60	54,23	56,62
200	86,18	190,65	126,42	129,22



(a)

(b)

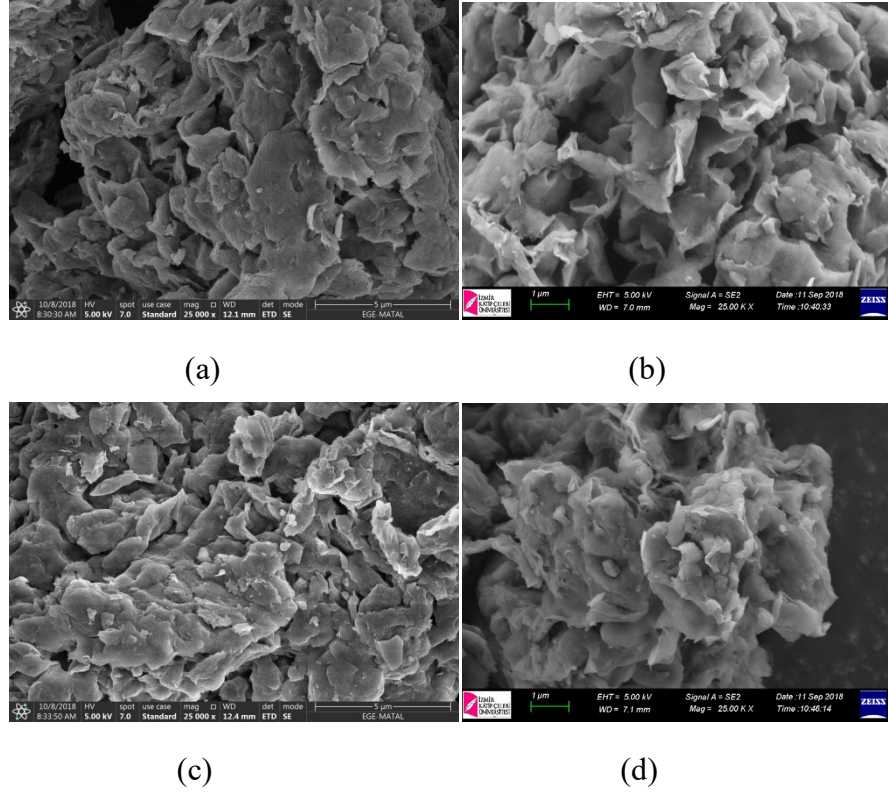


(c)

(d)

**Şekil 4.9** Boya adsorplamış organokillerinin SEM görüntüleri.(C5: a, C10A: b, C20A : c ve C20: d) (C<sub>i</sub>: 50 mg/l).





**Şekil 4.10** Boya adsorplamış organokillerinin SEM görüntüleri.

(C<sub>5</sub>: a, C<sub>10A</sub>: b, C<sub>20A</sub>: c ve C<sub>20</sub>: d) (C<sub>i</sub>: 200 mg/l).

Organokillerin farklı başlangıç konsantrasyonlarına göre SEM görüntüleri incelendiğinde, görüntüler arasında belirgin bir farklılık görülmemektedir. Bu durum, boyanın organokilde bulunan tabakalar arasına adsorplanmasından ve SEM görüntüleri yüzeyden alındığı için organokil tabakaları arasındaki boyaların detaylı bir şekilde görüntülenememesinden kaynaklanmaktadır.

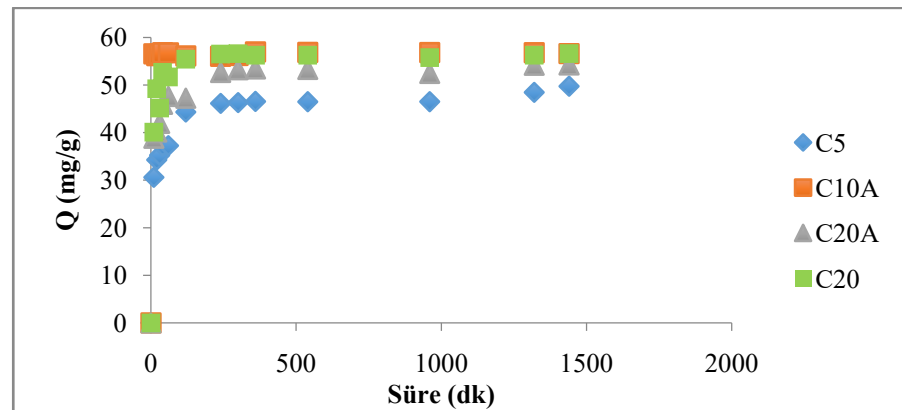
## 4.2 Kinetik Adsorpsiyon Deneyleri

Başlangıç boya konsantrasyonu olarak 50, 100, 120, 140, 160 ve 200 mg/l olmak üzere 6 farklı konsantrasyon ile kinetik adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Her bir konsantrasyon için 1 gr organokil tarafından adsorplanan boya miktarları (Q (mg/g)) hesaplanmıştır. Örnek olarak, 4 farklı organokil türü için kil konsantrasyonu 1 g/l olmak üzere, 10-1440 dk süreleri arasındaki adsorpsiyon işlemine göre 100 mg/l'lik boya konsantrasyonuna ait Q (mg/g) değerleri Tablo 4.3'te verilmektedir.

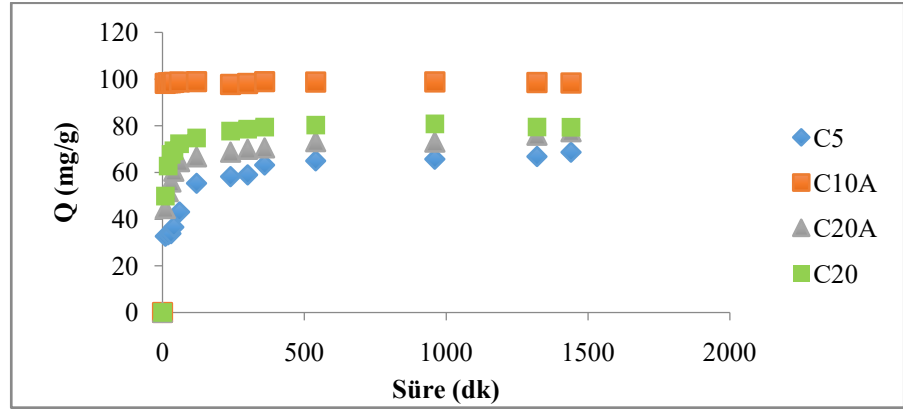
**Tablo 4.3** RR 141'in organokiller üzerine adsorpsiyonu ( $C_i$ : 100 mg/l).

t (dk)	Q (mg/g)			
	C5	C10A	C20A	C20
10	32,66	98,17	44,51	49,90
20	33,31	98,40	51,78	62,73
30	33,79	98,44	55,94	67,76
40	36,58	98,59	60,49	69,30
60	43,04	98,75	64,59	72,31
120	55,34	98,88	66,65	74,80
240	58,20	97,68	68,67	77,74
300	58,96	98,08	69,90	78,55
360	63,16	98,89	70,49	79,45
540	64,95	98,70	73,20	80,30
960	65,67	98,77	73,01	80,83
1320	66,81	98,49	75,91	79,47
1440	68,64	98,29	77,46	79,37

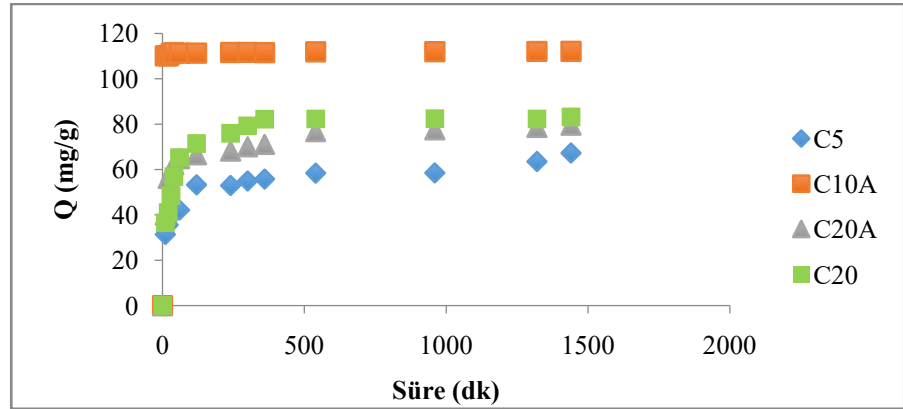
4 farklı türdeki organokil için başlangıç konsantrasyonuna göre zamana bağlı Q (mg/g) değerlerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmektedir.

**Şekil 4.11** RR 141 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi ( $C_i$ : 50 mg/l).

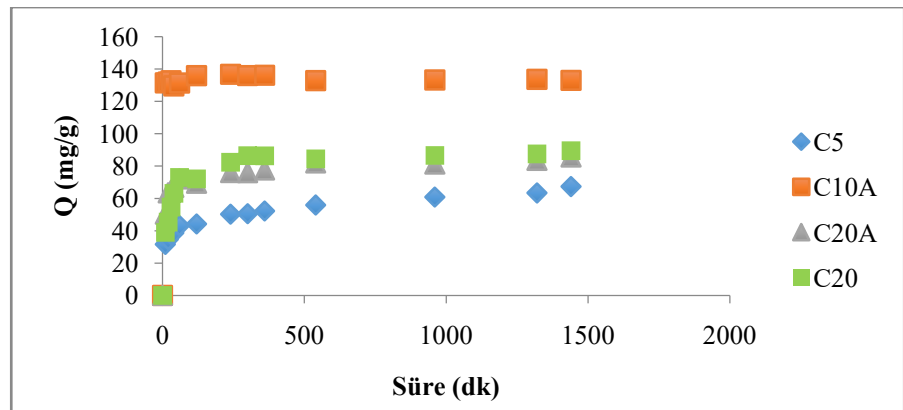




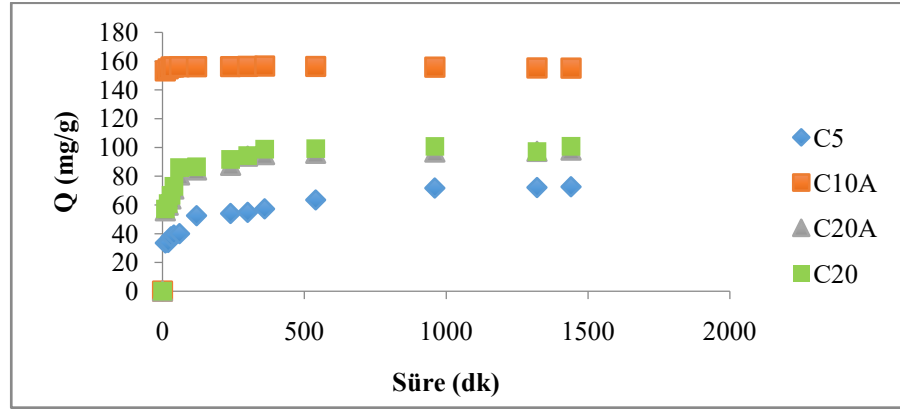
Şekil 4.12 RR 141 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi ( $C_i$ : 100 mg/l).



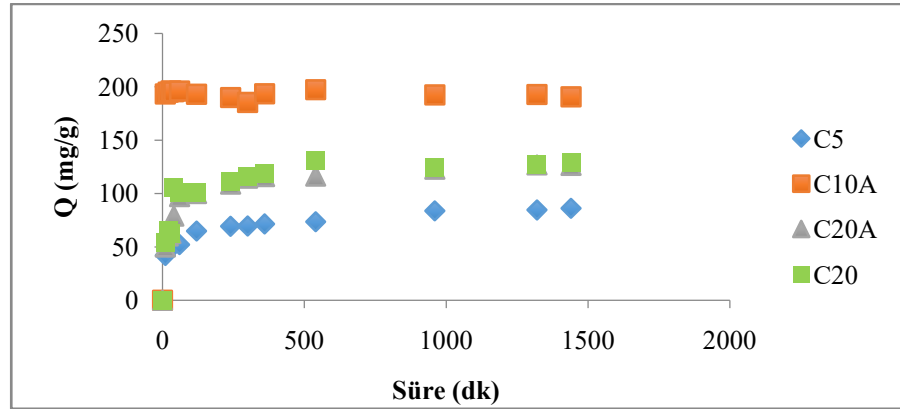
Şekil 4.13 RR 141 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi ( $C_i$ : 120 mg/l).



Şekil 4.14 RR 141 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi ( $C_i$ : 140 mg/l).

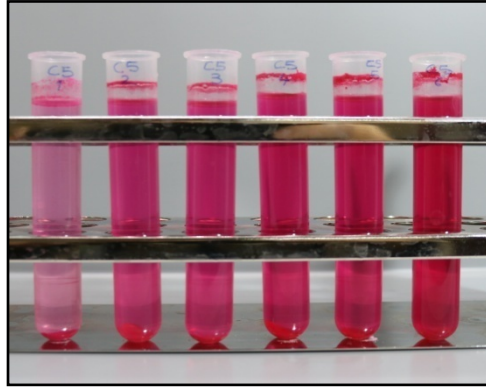


Şekil 4.15 RR 141 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi ( $C_i$ : 160 mg/l).



Şekil 4.16 RR 141'in adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi ( $C_i$ : 200 mg/l).

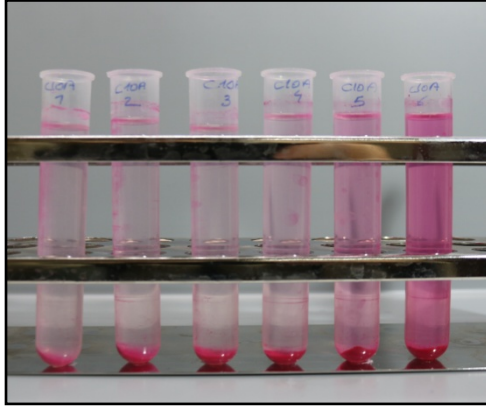
Adsorpsiyon sonuçları incelendiğinde C5 organokili için 4-6 saat, C10A için 10dk, C20A ve C20 için de yaklaşık olarak 2-3 saatte adsorpsiyon dengeye ulaşmaktadır. Şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20'de sırasıyla C5, C10A, C20A ve C20 organokilleri ile farklı başlangıç konsantrasyonlarına göre yapılmış 10 dk'lık adsorpsiyon işlemi sonunda 4000 rpm hızında 5'er dk santrifüjlenmiş boya çözeltilerine ait görüntüler verilmektedir.



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

**Şekil 4.17** C5 ile 10 dk adsorpsiyon sonucunda boya çözeltileri.

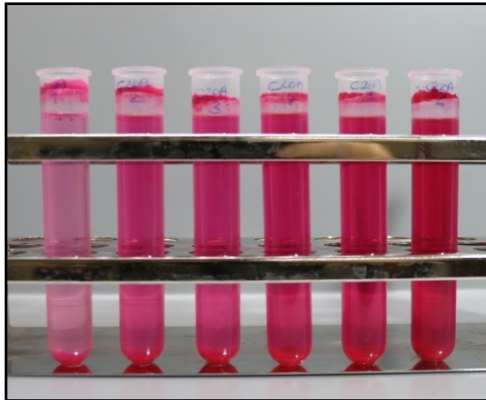
(50 mg/l : a, 100 mg/l: b, 120 mg/l:c, 140 mg/l :d, 160 mg/l: e ve 200 mg/l: f).



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

**Şekil 4.18** C10A ile 10 dk adsorpsiyon sonucunda boya çözeltileri.

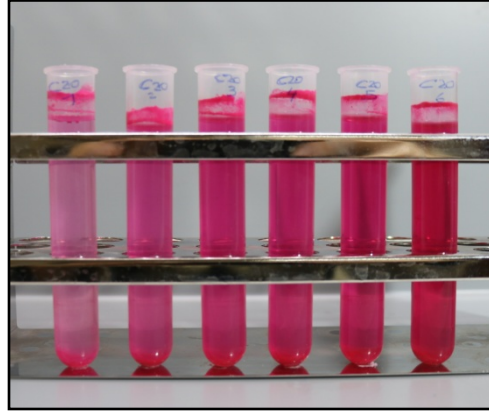
(50 mg/l : a, 100 mg/l: b, 120 mg/l: c, 140 mg/l :d, 160 mg/l: e ve 200 mg/l: f).



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

**Şekil 4.19** C20A ile 10 dk adsorpsiyon sonucunda boya çözeltileri.

(50 mg/l : a, 100 mg/l: b, 120 mg/l: c, 140 mg/l :d, 160 mg/l: e ve 200 mg/l: f).

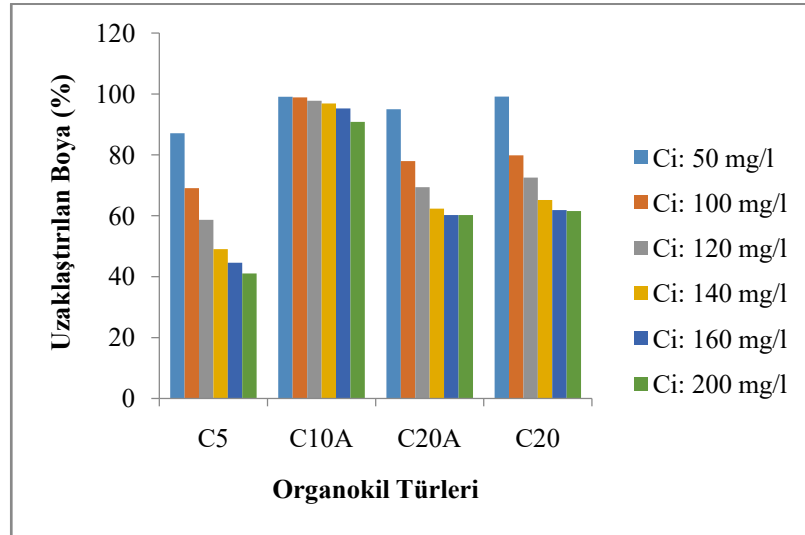


(a) (b) (c) (d) (e) (f)

**Şekil 4.20** C20 ile 10 dk adsorpsiyon sonucunda boya çözeltileri.

(50 mg/l : a, 100 mg/l: b, 120 mg/l: c, 140 mg/l :d, 160 mg/l: e ve 200 mg/l: f).

Şekil 4.21’de organokil türlerine göre tüm başlangıç konsantrasyonları için % olarak uzaklaştırılan boya miktarları verilmektedir.



**Şekil 4.21** Organokil türlerine göre % uzaklaştırılan boya miktarları.

C5, C20A ve C20 organokilleri için başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça renk giderimi azalmıştır. Bu durum, tüm boya konsantrasyonları için kullanılan organokil miktarı sabit olduğundan, sınırlı bir yüzey alanına sahip organokil yüzeyinin adsorpsiyon işlemi boyunca giderek doygunluk değerine ulaşması ve boya konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak % cinsinden uzaklaştırılan boya

miktarının düşmesi ile açıklanmaktadır. C10A organokilinde ise başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça % renk giderimindeki düşüş oldukça az olmuştur. Yani C10A ile 200 mg/l başlangıç konsantrasyonunda bile % renk giderimi oldukça yüksektir.

#### 4.2.1 Organokil türünün adsorpsiyona etkisi

Organokillerin  $C_i$  değerlerine için 24 saat sonunda uzaklaştırılan boya miktarlarının % biriminden değerleri Tablo 4.4'te verilmektedir.

**Tablo 4.4** Organokil türlerine göre % olarak uzaklaştırılan boya miktarları.

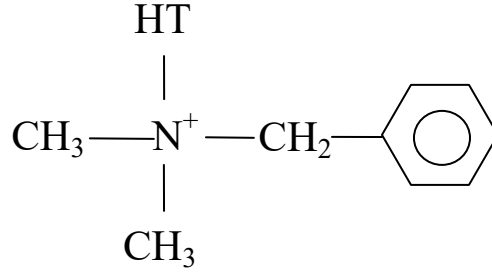
$C_i$ (mg/l)	C5	C10A	C20A	C20
50	87,11	99,10	94,96	99,14
100	69,06	98,88	77,93	79,84
120	58,66	97,77	69,39	72,52
140	49,04	96,86	62,33	65,18
160	44,58	95,25	60,25	61,88
200	41,07	90,84	60,24	61,57

Kesikli sistem yöntemine göre yapılan kinetik denemeler sonucunda % biriminden boya uzaklaştırma yeteneklerine göre organokiller incelendiğinde; C5, adsorpsiyon kapasitesi en düşük organokil olmuştur. C5 ve C20 organokillerinin modifikasyonunda kullanılan bileşik; dimetil, bishidrojenlenmiş alkil zinciri içeren kuaterner bileşiği olup aynıdır. Organokillerin tabakalar arası mesafeleri ise sırasıyla 32,7 ve 31,6 Å olup, birbirine oldukça yakın değerlerdedirler. Yapısal özellikleri ve modifikasyon bileşikleri aynı iken, adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki farklılık, organokillerin partikül büyüklüklerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. C5 organokilin partikülleri, C20'nin partiküllerinden yaklaşık 4 kat daha büyüktür. Partikül boyutu küçüldükçe, birim miktarda daha fazla sayıda organokil taneciği adsorpsiyona katılacağından, boyayı adsorplayan organokil yüzey alanı artmış olacaktır. Nitekim C20 organokili, C5 organokiline göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.

C20 ve C20A organokilleri incelendiğinde C20'nin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu söylenebilir. Partikül büyüklükleri ve içerdikleri alkil zinciri yapıları bakımından benzer özelliklere sahip olan C20 ve C20A organokillerinin esas farkı, tabakalar arası mesafeleridir. C20 organokili için

tabakalar arası mesafe 27 Å iken, C20A için bu değer 31,6 Å'dur. Dolayısıyla C20 organokilinin daha iyi adsorpsiyon özelliği göstermesinin nedeni tabakalar arası mesafesinin daha fazla olması ve böylece boya adsorplama kapasitesinin de artmasıdır.

C10A'nın ise adsorpsiyonda en hızlı ve en etkili organokil türü olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.22'de C10A organokilinin kimyasal yapısı verilmektedir.



(T, kuyruk; ~ % 65 C18; ~ % 30 C16; ~ % 5 C14)

**Şekil 4.22** Cloisite 10A organokilinin kimyasal yapısı (Yang and Han, 2005).

C10A organokilinin yapısında benzen halkası olduğu görülmektedir. Benzen halkası, organokili modifiye etmek için kullanılan kuarterner amonyum bileşiğinden dolayı yapıya katılmıştır. Aromatik yapılu bileşiklerin en küçük üyesi olan benzen halkası, C10A organokilinin aromatik yapıya kavuşmasını sağlamakta ve organokilin adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede artırmaktadır (Yang and Han, 2005). Adsorpsiyonda kullanılan organokilin aromatik yapıda olması, yine aromatik yapıya sahip olan Reaktif Red 141 boyasının adsorplanmasını kolaylaştırmaktadır.

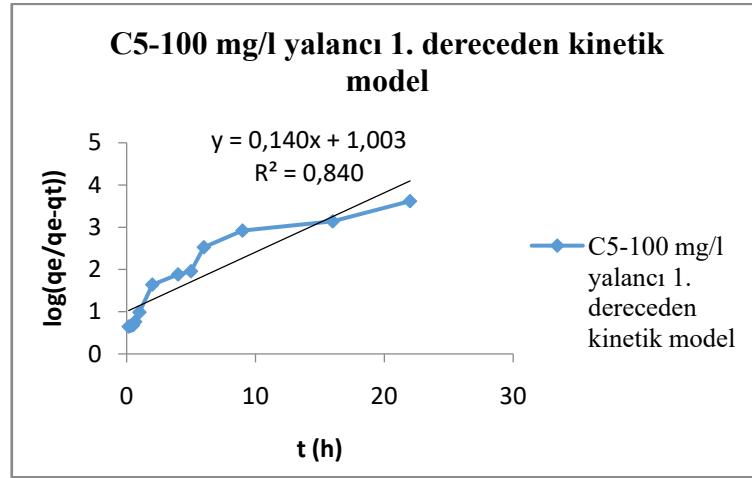
### 4.3 Kinetik Modellemeler

#### 4.3.1 Kesikli sistem deneylerinin kinetik modellemeleri

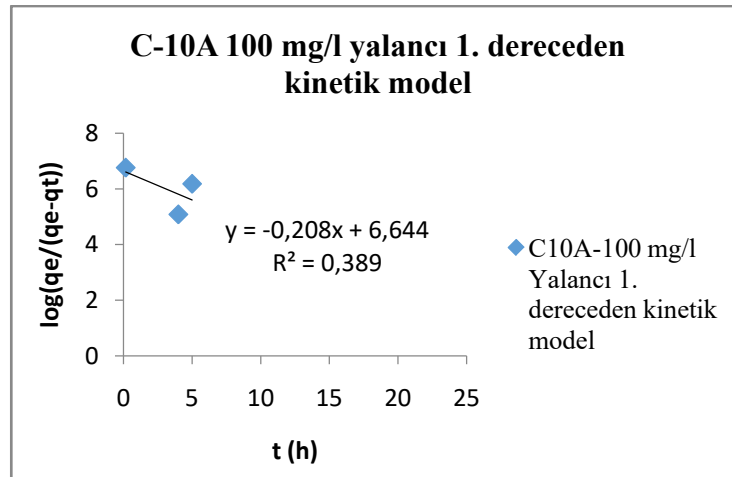
##### 4.3.1.1. Yalancı 1. dereceden kinetik modellemeler

Örnek olarak, sırasıyla C5, C10A, C20A ve C20 organokillerinin, 100 mg/l başlangıç boya konsantrasyonu için yalancı 1. dereceden kinetik model eğrileri Şekil 4.23, 4.24, 4.25 ve 4.26'da verilmektedir. Yalancı 1. dereceden kinetik modellemelerde adsorpsiyon süresine (t) karşılık gelen  $\log(q_e/(q_e - q_t))$  değerleri

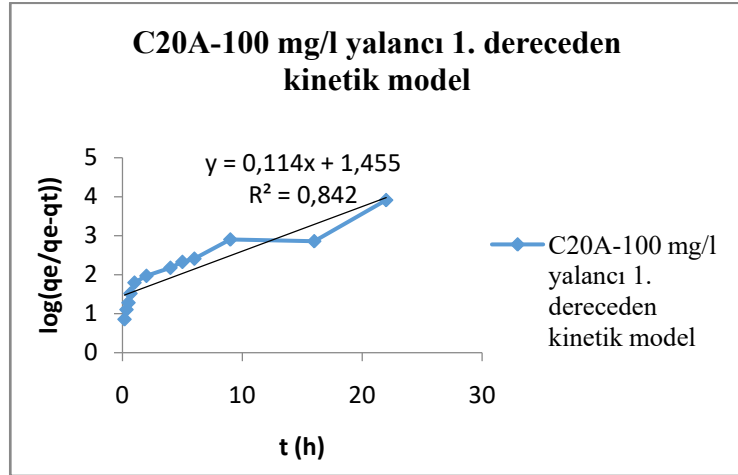
çizilmektedir ve hesaplamalar sonucunda negatif (-) olarak bulunan  $\log(q_e/(q_e - qt))$  değerleri grafiklere dahil edilmemiştir.



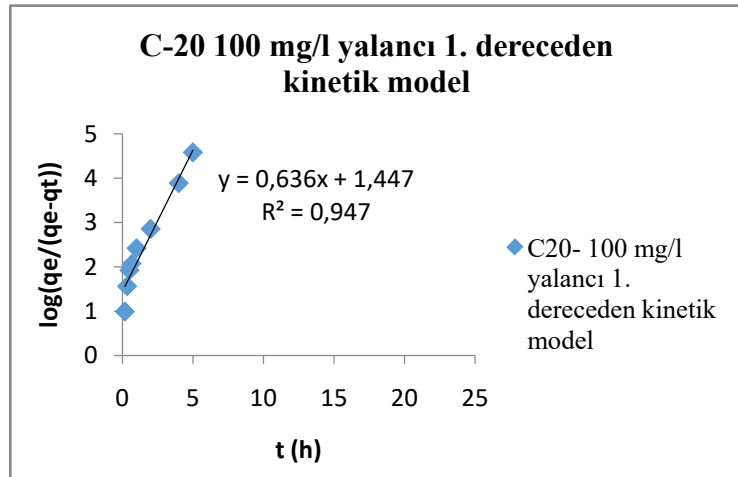
Şekil 4.23 C5 için yalancı 1. dereceden kinetik model grafiği.



Şekil 4.24 C10A için yalancı 1. dereceden kinetik model grafiği.



Şekil 4.25 C20A için yalancı 1. dereceden kinetik model grafiği.



Şekil 4.26 C20 için yalancı 1. dereceden kinetik model grafiği.

Aşağıda C5, C10A, C20A ve C20 organokillerinin yalancı 1. dereceden kinetik modellemelerinden elde edilen sonuçlar, sırasıyla Tablo 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmektedir.



**Tablo 4.5** C5 organokilinin yalancı 1. dereceden kinetik model verileri.

<b>Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>k<sub>1</sub>(s<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
50	49,75	0,24	0,697
100	68,64	0,32	0,84
120	67,29	0,20	0,84
140	67,32	0,22	0,972
160	72,60	0,47	0,972
200	86,18	0,38	0,958

**Tablo 4.6** C10A organokilinin yalancı 1. dereceden kinetik model verileri.

<b>Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>k<sub>1</sub>(s<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
50	56,60	-0,72	0,394
100	98,29	-0,48	0,389
120	112,15	0,39	0,405
140	132,98	0,54	0,465
160	155,14	18,24	1
200	190,65	-4,88	1

**Tablo 4.7** C20A organokilinin yalancı 1. dereceden kinetik model verileri.

<b>Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>k<sub>1</sub>(s<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
50	54,23	0,45	0,738
100	77,46	0,26	0,842
120	79,59	0,34	0,87
140	85,56	0,26	0,846
160	98,12	0,41	0,828
200	126,42	0,43	0,865

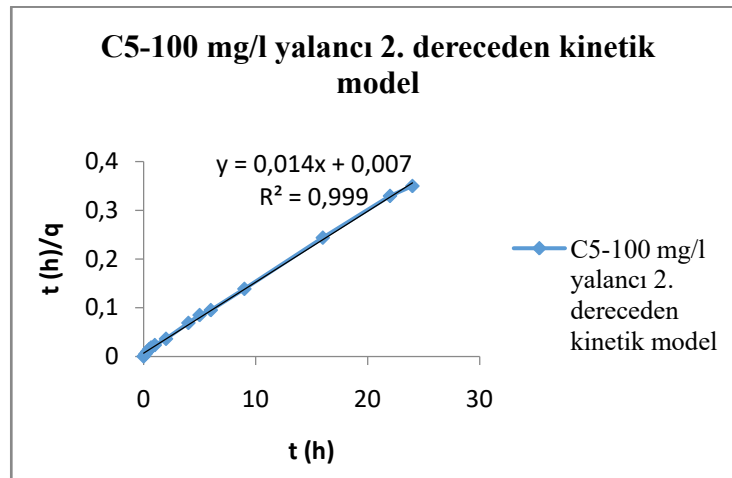
**Tablo 4.8** C20 organokilinin yalancı 1. dereceden kinetik model verileri.

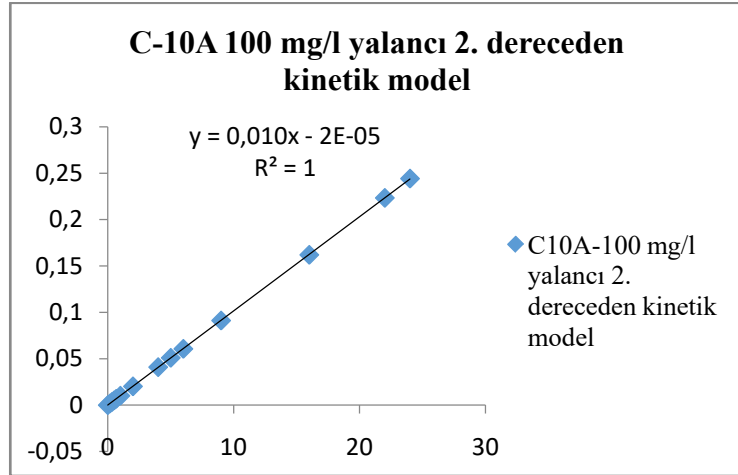
Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	$k_1(s^{-1})$	$R^2$
50	56,63	0,30	0,196
100	79,37	1,46	0,947
120	83,19	0,45	0,695
140	89,49	0,31	0,651
160	100,79	0,44	0,55
200	129,22	0,34	0,87

Her bir organokil için elde edilen yalancı 1. dereceden kinetik hız değerleri ve düşük korelasyon ( $R^2$ ) değerleri, organokillerin yalancı 1. dereceden kinetik modele uymadığını göstermektedir.

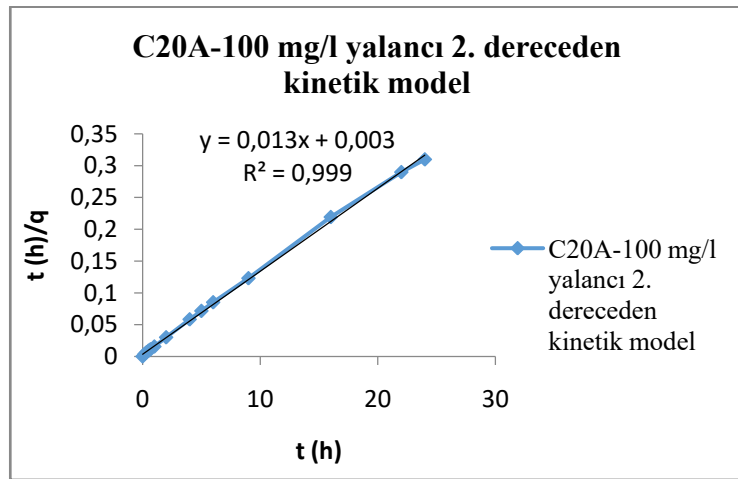
#### 4.3.1.2. Yalancı 2. dereceden kinetik modeller

Yapılan hesaplamalar sonunda C5, C20A ve C20 organokilleri için deneysel verilerin yalancı 2. dereceden kinetik modele daha çok uyduğu görülmüştür. Şekil 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30'da sırasıyla C5, C10A, C20A ve C20 organokillerinin, 100 mg/l başlangıç boya konsantrasyonu için yalancı 2. dereceden kinetik model eğrileri verilmektedir.

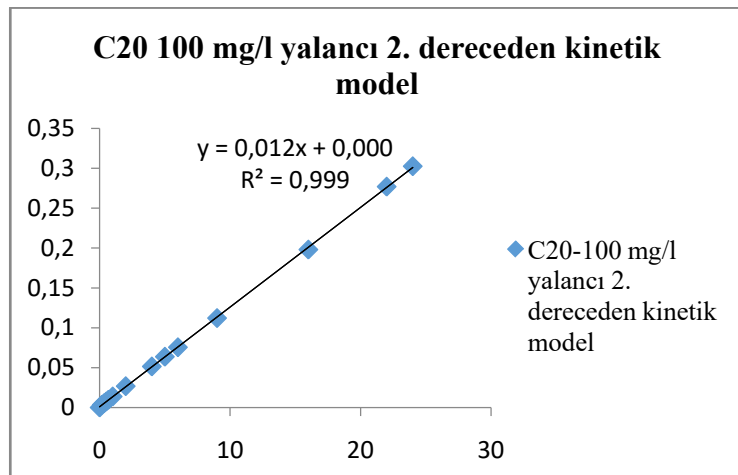
**Şekil 4.27** C5 için yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği.



Şekil 4.28 C10A için yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği.



Şekil 4.29 C20A için yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği.



Şekil 4.30 C20 için yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği.

Aşağıda C5, C10A, C20A ve C20 organokillerinin yalancı 2. dereceden kinetik modellemelerinden elde edilen veriler, sırasıyla Tablo 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmektedir.

**Tablo 4.9** C5 organokilinin yalancı 2. dereceden kinetik model verileri.

$C_i$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	$1/k_2Q_e^2$ (mg/g h)	$k_2$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$R^2$
50	49,75	0,004	0,100	0,999
100	68,64	0,007	0,028	0,999
120	67,29	0,008	0,028	0,994
140	67,32	0,011	0,020	0,993
160	72,60	0,011	0,015	0,995
200	86,18	0,007	0,017	0,996

**Tablo 4.10** C10A organokilinin yalancı 2. dereceden kinetik model verileri.

$C_i$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	$1/k_2Q_e^2$ (mg/g h)	$k_2$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$R^2$
50	56,60	0	0	1
100	98,29	-0,00002	-5	1
120	112,15	0,00009	0,712	1
140	132,98	0	0	1
160	155,14	-0,00001	-0,36	1
200	190,65	-0,00005	-0,5	0,999

**Tablo 4.11** C20A organokilinin yalancı 2. dereceden kinetik model verileri.

$C_i$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	$1/k_2Q_e^2$ (mg/g h)	$k_2$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$R^2$
50	54,23	0,002	0,162	0,999
100	77,46	0,003	0,06	0,999
120	79,60	0,004	0,04	0,999
140	85,56	0,003	0,04	0,999
160	98,12	0,002	0,05	0,999
200	126,42	0,003	0,02	0,999

**Tablo 4.12** C20 organokilinin yalancı 2. dereceden kinetik model verileri.

$C_i$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	$1/k_2Q_e^2$ (mg/g h)	$k_2$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$R^2$
50	56,63	0,002	0,162	0,999
100	79,37	0,003	0,06	0,999
120	83,19	0,004	0,04	0,999
140	89,49	0,003	0,04	0,999
160	100,79	0,002	0,05	0,999
200	129,22	0,003	0,02	0,999

Yukarıda verilen tablolar incelendiğinde; C5, C20A ve C20 organokilleri için başlangıç adsorpsiyon hızlarının ( $1/k_2Q_e^2$ ), incelenen aralıkta hemen hemen sabit olduğu ya da çok az değiştiği, yani başlangıç boya konsantrasyonundan bağımsız olduğu görülmektedir. Dolayısıyla hız sabitleri ve başlangıç boya konsantrasyonu arasında belirgin bir ilişki saptanamamıştır. C10A'nın adsorpsiyon davranışı, diğer organokillerle kıyaslandığında belirgin şekilde farklıdır. Bu durum, C10A'nın boyayı çok hızlı adsorplamasından kaynaklanmaktadır. C10A organokilinin yalancı 2. dereceden kinetik modelleme ile her ne kadar  $R^2$  değerleri 1 olarak bulunsun da,  $1/k_2Q_e^2$  (mg/g h) ile ifade edilen hız sabiti değerleri sıfırın altında yani negatif olarak bulunmuştur. Ancak, hız sabiti değerlerinin sıfırdan daha küçük olması anlamlı değildir. Bu nedenle C10A organokili yalancı 2. dereceden kinetik modele de uymamaktadır. C10A organokiline kinetik modelleme yapılamaması, adsorpsiyonun çok hızlı olması ve tüm başlangıç konsantrasyonları için neredeyse ilk 10 dk içerisinde dengeye gelmesi ile açıklanmıştır.

#### 4.4 İzoterm Modellemeleri

Organokillere Freundlich, Langmuir ve Sips izoterm modellemeleri yapılmıştır. Bu modellemelerden organokil türleri için elde edilen veriler, sırasıyla Tablo 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmektedir.

**Tablo 4.13** C5 organokilinin izoterm modellemelerine ait veriler.

$C_i$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	$Q_{\text{Freundlich}}$	$Q_{\text{Langmuir}}$	$Q_{\text{Sips}}$
50	49,75	50,07	48,17	49,91
100	68,64	63,63	68,18	63,88
120	67,29	68,42	71,46	68,63
140	67,32	73,03	73,57	73,11
160	72,60	76,22	74,61	76,15
200	86,18	80,36	75,60	80,02
$\Delta Q$		<b>Freundlich İzotermi</b>	<b>Langmuir İzotermi</b>	<b>Sips İzotermi</b>
		0,04	0,15	0,05

**Tablo 4.14** C10A organokilinin izoterm modellemelerine ait veriler.

$C_i$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	$Q_{\text{Freundlich}}$	$Q_{\text{Langmuir}}$	$Q_{\text{Sips}}$
50	56,60	71,41	51,38	63,97
100	98,29	88,61	84,77	86,65
120	112,15	111,59	123,22	115,19
140	132,98	128,89	143,60	134,47
160	155,14	151,70	160,97	156,61
200	190,65	195,32	177,02	189,36
$\Delta Q$		<b>Freundlich İzotermi</b>	<b>Langmuir İzotermi</b>	<b>Sips İzotermi</b>
		-1,04	2,30	1,10

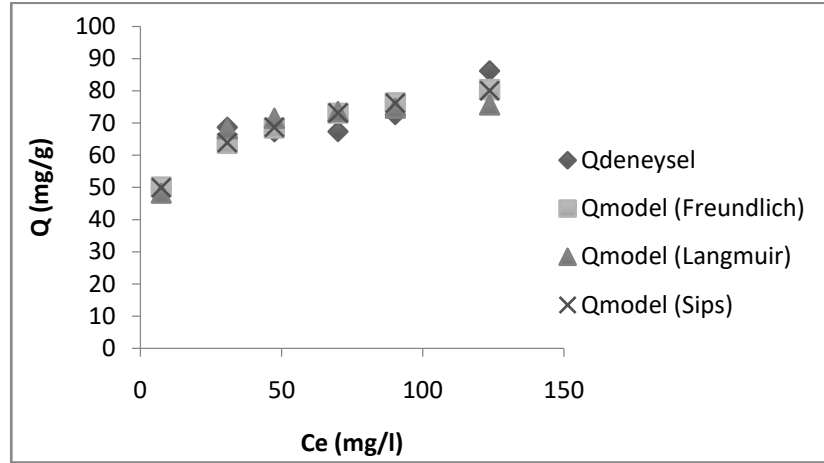
**Tablo 4.15** C20A organokilinin izoterm modellemelerine ait veriler.

$C_i$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	$Q_{\text{Freundlich}}$	$Q_{\text{Langmuir}}$	$Q_{\text{Sips}}$
50	54,23	46,15	46,74	46,42
100	77,46	77,65	88,43	78,23
120	79,60	87,6	93,15	87,95
140	85,56	96,73	95,88	96,72
160	98,12	102,46	97,09	102,14
200	126,42	109,34	98,2	108,6
$\Delta Q$		<b>Freundlich İzotermi</b>	<b>Langmuir İzotermi</b>	<b>Sips İzotermi</b>
		-0,01	0,061	0,0011

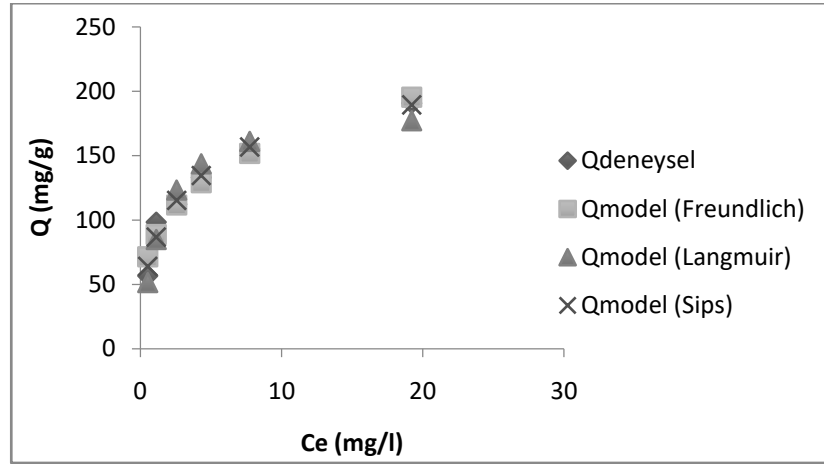
**Tablo 4.16** C20 organokilinin izoterm modellemelerine ait veriler.

$C_i$ (mg/l)	$Q_e$ (mg/g)	$Q_{\text{Freundlich}}$	$Q_{\text{Langmuir}}$	$Q_{\text{Sips}}$
50	56,63	52,82	49,29	52,50
100	79,37	82,21	85,81	82,34
120	83,19	86,77	86,40	86,71
140	89,49	91,19	86,74	90,86
160	100,79	94,07	86,90	93,53
$\Delta Q$		<b>Freundlich İzotermi</b>	<b>Langmuir İzotermi</b>	<b>Sips İzotermi</b>
		0,98	-3,57	1,29

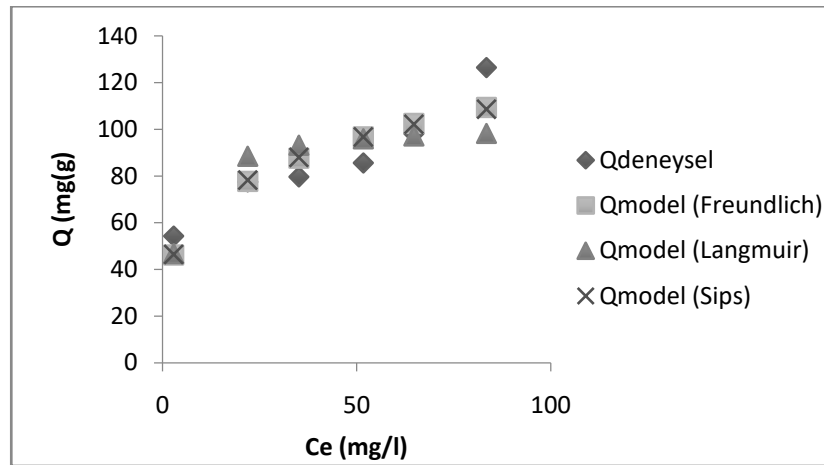
Şekil 4.31, 4.32, 4.33 ve 4.34'te sırasıyla C5, C10A, C20A ve C20 organokillerinin deneysel Q (mg/g) ve izoterm modellemelerinden hesaplanan model Q (mg/g) değerleri verilmektedir.



Şekil 4.31 C5 için  $Q$  (mg/g) ve model  $Q$  (mg/g) değerleri.

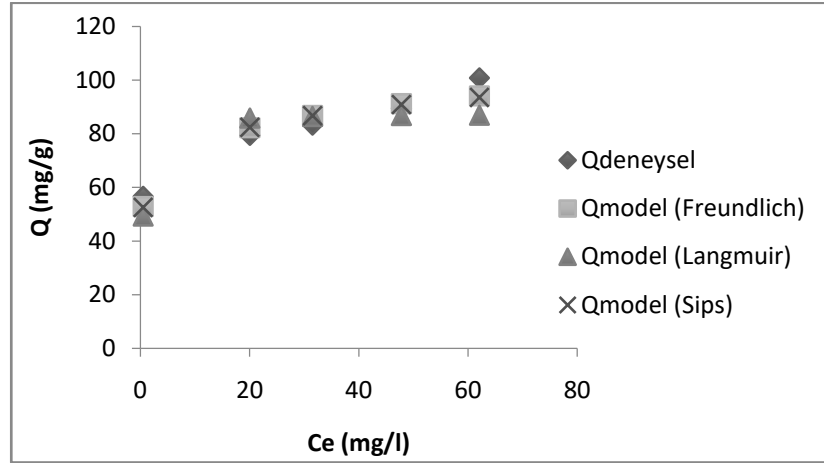


Şekil 4.32 C10A için  $Q_e$  (mg/g) ve model  $Q$  (mg/g) değerleri.



Şekil 4.33 C20A için  $Q_e$  (mg/g) ve model  $Q$  (mg/g) değerleri.





Şekil 4.34 C20 için  $Q_e$  (mg/g) ve model Q (mg/g) değerleri.

Organokillerin izoterm modelleme sonuçları ve  $\Delta Q$  değerleri incelendiğinde, C5 ve C20 organokillerinin en çok Freundlich izoterm modeline; C10A ve C20A organokillerinin ise en çok Sips izotermine uyduğu görülmektedir.

#### 4.5 İstatistiksel Modellemeler

İstatistiksel modelleme yapabilmek amacıyla adsorpsiyon deneylerindeki aralıkların (Bknz. Tablo 3.2) belirlenmesi amacıyla 10 dk ile 24 saat aralığında değişen sürelerde yapılmış kinetik çalışmalar ölçüt alınmıştır. Kinetik çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, organokillerin dengeye gelme süresi en az 10 dk (C10A) ve en çok saat 4-6 saat (C5) olmuştur. Dolayısıyla süre aralığı min 10 dk ve maksimum 6 saat olarak seçilmiştir. Başlangıç adsorpsiyon hızlarının ( $1/k_2 Q_e^2$ ), incelenen aralıkta hemen hemen sabit yani konsantrasyondan bağımsız olduğu anlaşılmıştır. Hız sabitleri ve başlangıç konsantrasyonu arasında belirli bir ilişki saptanmamış olması sebebiyle başlangıç boya konsantrasyonları 25 mg/l ve 200 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda seçilmiştir. Kinetik denemelerde 0,1 gram olarak belirlenen organokil konsantrasyonu da bu değerden daha az ve daha fazla miktarlarda da seçilerek, organokil konsantrasyonunun etkisinin daha iyi anlaşılması istenmiştir. pH aralıkları ise tekstil atık suyunun pH değerinin yaklaşık 10-11 civarında olması göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

C5, C10A, C20A ve C20 organokillerinin Tablo 3.2’de verilen değer aralıklarında yapılmış 2 tekrarlı adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara

Stepwise yöntemine göre regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizinin C10A organokili için uygun olmadığı ve denklemin bu organokile uyarlanamayacağı anlaşılmıştır. Bu durum ise, C10A organokilinin adsorpsiyon hızının çok yüksek olması ve tüm konsantrasyonlar için de neredeyse ilk 10 dakikadan sonra adsorpsiyon miktarının değişmemesi, buna bağlı olarak da 0-10 dk aralığında istatistiksel açıdan analiz yapabilmek için yeteri kadar veri olmamasından kaynaklanmaktadır. R<sup>2</sup> değerleri C5 için 0,988; C20A için 0,753 ve C20 için 0,933 olarak bulunmuştur ve sırasıyla aşağıda verilen (1), (2) ve (3) no'lu denklemler elde edilmiştir.

$$y=53,355+350,117X_1-0,217X_2+0,006X_3-2,791X_4+0,056X_1X_3X_4-0,01X_2X_4+0,001X_2^2-0,002X_1X_2X_3-1,184X_1X_2 \quad (1)$$

$$y=11,833+216,547X_1+0,079X_2+0,164X_3+2,239X_4+20,504X_1X_4-0,032X_2X_4-669,451X_1^2 \quad (2)$$

$$y=50,178+204,591X_1-0,243X_2+0,054X_3-0,994X_4-629,420X_1^2+20,504X_1X_4 \quad (3)$$

Adsorpsiyonda ne kadar etkili olduklarının anlaşılması amacıyla kil konsantrasyonu (X<sub>1</sub>), başlangıç boya konsantrasyonu (X<sub>2</sub>), süre (X<sub>3</sub>) ve pH (X<sub>4</sub>) olmak üzere tüm parametreler istatistiksel modelleme sırasında denkleme dahil edilmiştir. Buna göre, C5 organokili için istatistiksel açıdan adsorpsiyondaki en önemli parametre kil konsantrasyonu olmuştur (p<0,05). C20A için adsorpsiyon süresi ve C20 için ise başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresi istatistiksel açıdan en önemli parametreler olarak bulunmuştur (p<0,05).

C5 ve C20 organokillerinin R<sup>2</sup> değerleri yüksek bulunmuştur. Buna göre C5 ve C20 organokilleri için tüm olasılıkları içeren deney grupları içinden daha önce denenmemiş olanlar rastgele seçilmiştir ve kontrol deneyleri yapılmıştır. Sonuçlar elde edilen regresyon denkleminde yerine konularak, istatistiksel modellerin uygunluğunu doğrulamak amacıyla, tahminlenen veriler ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır.

C5 ve C20 organokilleri için rastgele seçilmiş kontrol deneyi değerleri Tablo 4.17'de verildiği gibidir.

**Tablo 4.17** Kontrol deneyleri için seçilen değerler.

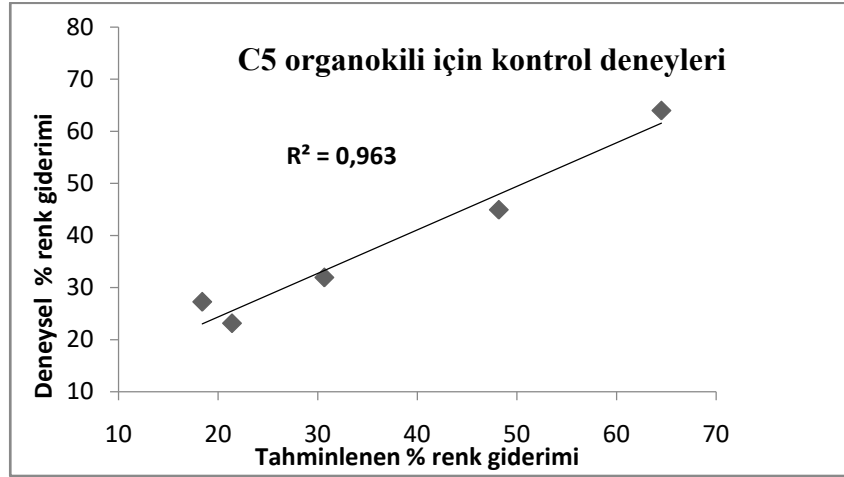
<b>Deney No</b>	<b>Organokil Konsantrasyonu (g/100 ml)</b>	<b>Boya Konsantrasyonu (mg/l)</b>	<b>Süre</b>	<b>pH</b>
1	0,025	25	240	10
2	0,05	100	360	12
3	0,1	50	10	8
4	0,2	200	30	11
5	0,3	150	120	9

Bu değerlere göre adsorpsiyon deneyleri yapıldıktan sonra deney sonuçları ile bu değerlerin ilgili organokil türüne ait denklemde yerine konulduğunda elde edilen tahmini değerler Tablo 4.18’de karşılaştırılmıştır.

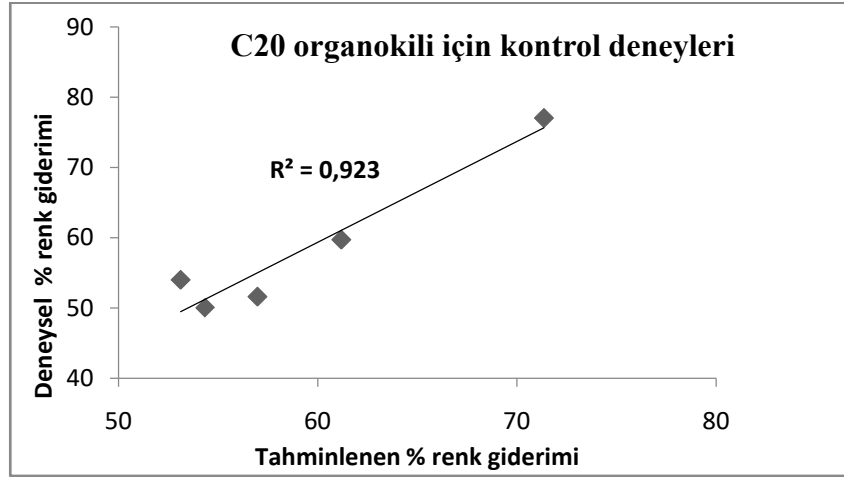
**Tablo 4.18** Organokillere göre kontrol deneyi sonuçları ve tahmini veriler.

<b>Deney No</b>	<b>C5 Organokili İçin %</b>		<b>C20 Organokili İçin %</b>	
	<b>Uzaklaştırılan Boya Miktarı</b>		<b>Uzaklaştırılan Boya Miktarı</b>	
	<b>Tahminlenen</b>	<b>DeneySEL</b>	<b>Tahminlenen</b>	<b>DeneySEL</b>
1	30,66	31,95	56,97	51,61
2	18,40	27,27	54,35	50,02
3	48,18	44,95	61,18	59,72
4	21,39	23,16	53,11	54,01
5	64,51	64,00	71,35	77,04

Şekil 4.35 ve 4.36’ da sırasıyla C5 ve C20 organokilleri için kontrol deneylerinden sonra elde edilen karşılaştırma grafikleri verilmektedir.



Şekil 4.35 C5 için deneysel ve tahminlenen değerler.



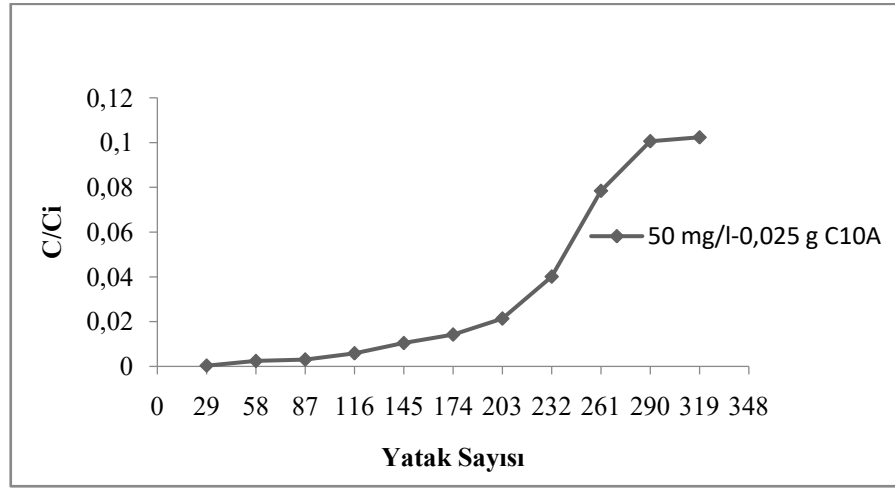
Şekil 4.36 C20 için deneysel ve tahminlenen değerler.

Deneysel veriler ile tahminlenen veriler karşılaştırıldığında iki organokil türü için de  $R^2$  değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. İstatistiksel modellemeler yoluyla varılan tüm sonuçlar bütünüyle değerlendirildiğinde; elde edilen denklemlerin C5 ve C20 organokillerinin modellenmesinde uygun olduğu anlaşılmaktadır.

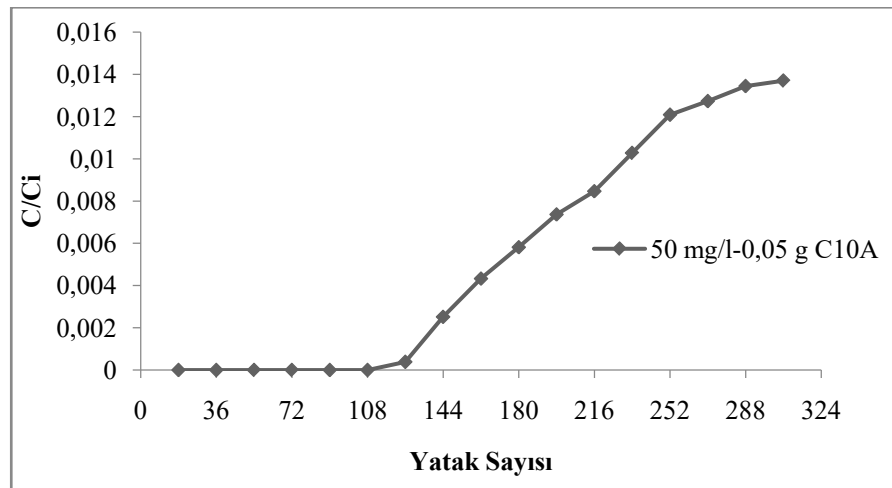
#### 4.6 Kolon Sisteminde Adsorpsiyon Deneyleri

Aşağıda kolon sisteminde C10A organokili ile 50 mg/l konsantrasyonundaki hidroliz olmayan atık su için sırasıyla 2,25 mm (Şekil 4.37) ve 3,5 mm (Şekil

4.38) yatak yükseklikleri kullanılarak yapılmış adsorpsiyon grafikleri verilmektedir.

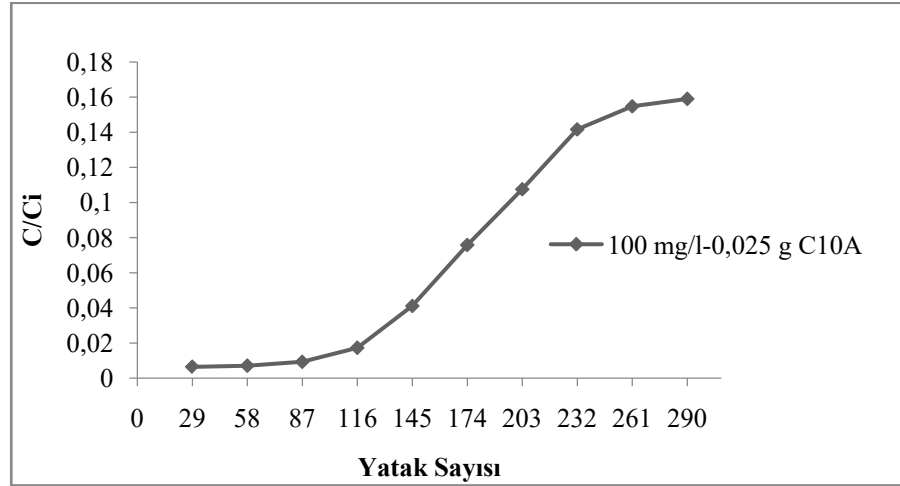


Şekil 4.37 2,25 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 50 mg/l).

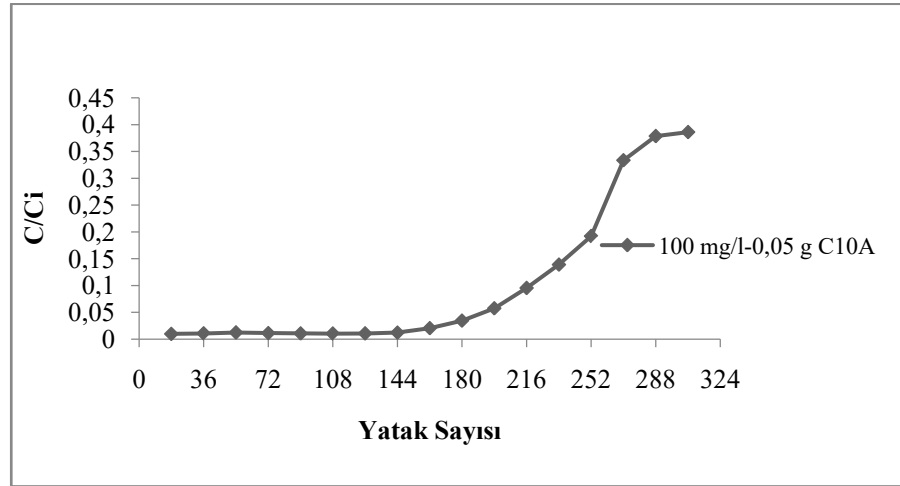


Şekil 4.38 3,5 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 50 mg/l).

C10A organokili ile 100 mg/l konsantrasyonundaki hidroliz olmayan atık su için sırasıyla 2,25 mm (Şekil 4.39) ve 3,5 mm (Şekil 4.40) yatak yükseklikleri kullanılarak yapılmış adsorpsiyon grafikleri aşağıda verildiği gibidir.

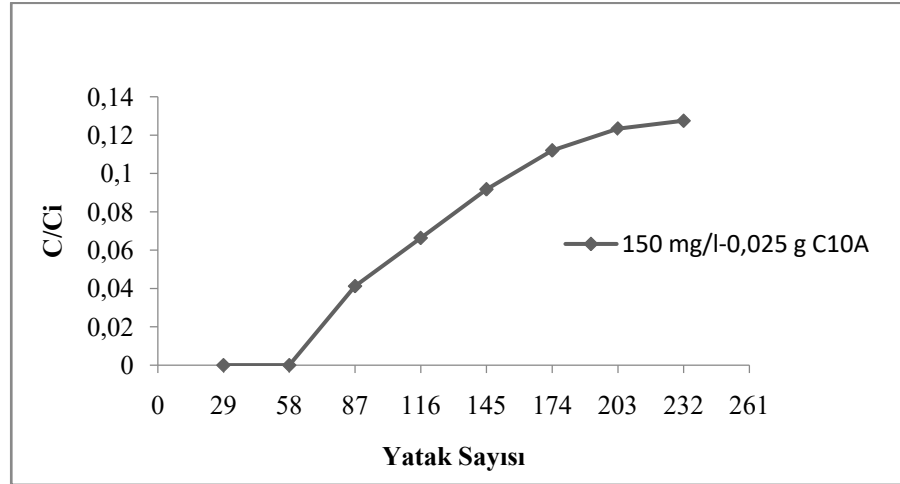


Şekil 4.39 2,25 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 100 mg/l).

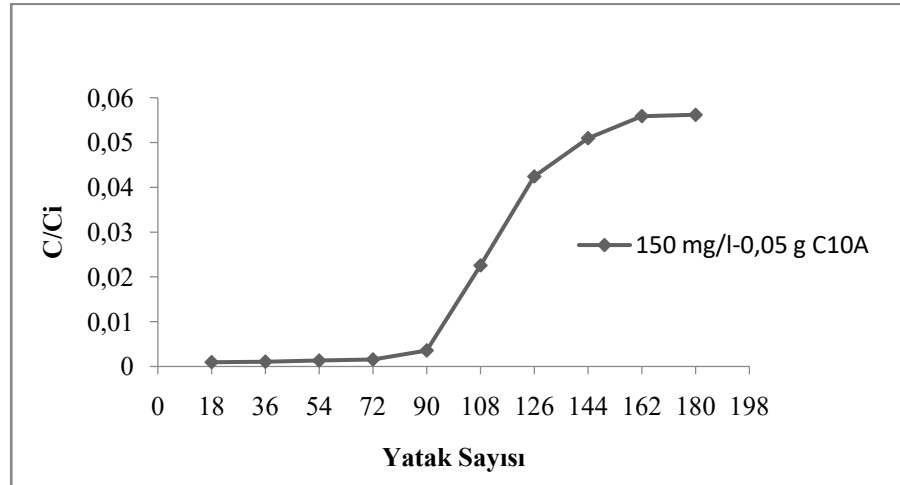


Şekil 4.40 3,5 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 100 mg/l).

C10A organokili ile 150 mg/l konsantrasyonundaki hidroliz olmayan atık su için sırasıyla 2,25 mm ve 3,5 mm yatak yükseklikleri kullanılarak yapılmış adsorpsiyon grafikleri ise Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de verilmektedir.

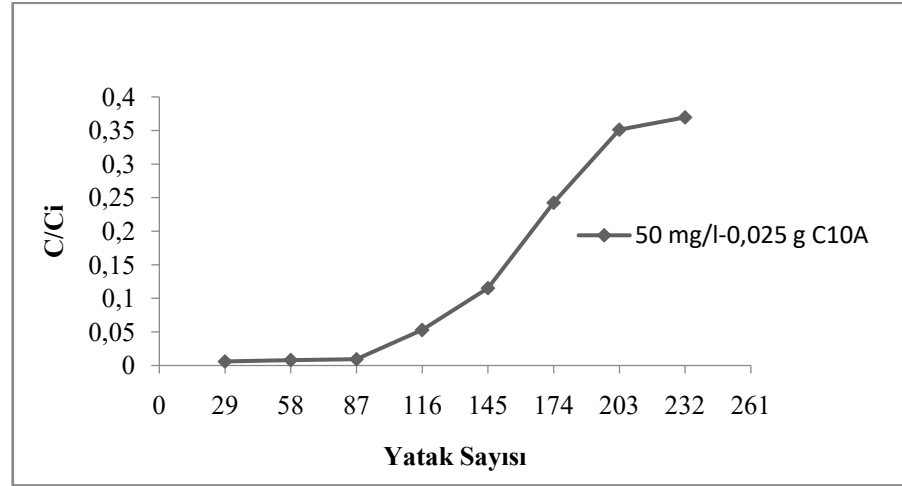


Şekil 4.41 2,25 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 150 mg/l).

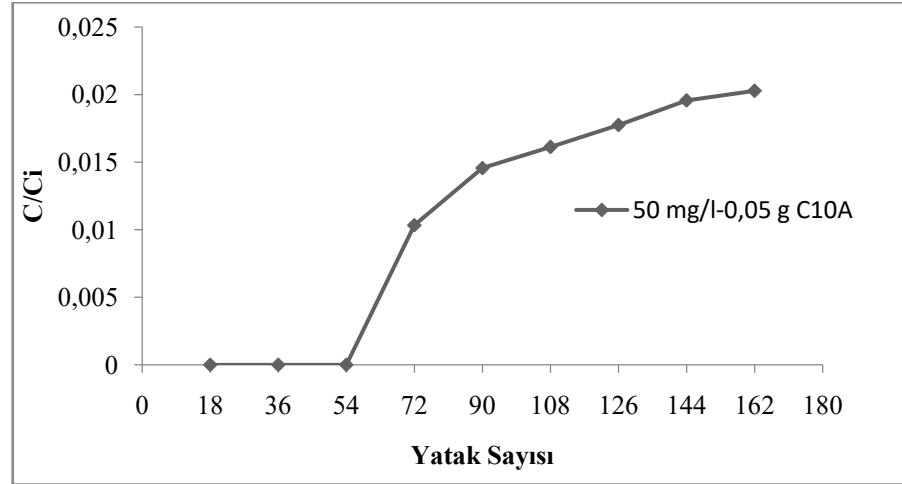


Şekil 4.42 3,5 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 150 mg/l).

Aşağıda kolon sisteminde C10A ile 50 mg/l derişimindeki hidrolizat boya çözeltisi için sırasıyla 2,25 mm (Şekil 4.43) ve 3,5 mm (Şekil 4.44) yatak yükseklikleri kullanılarak yapılmış adsorpsiyon grafikleri verilmektedir.



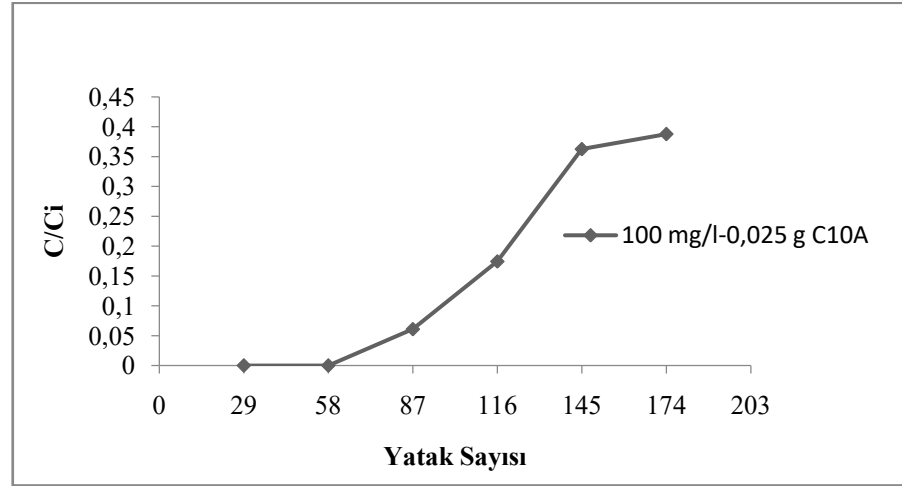
**Şekil 4.43** 2,25 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 50 mg/l).



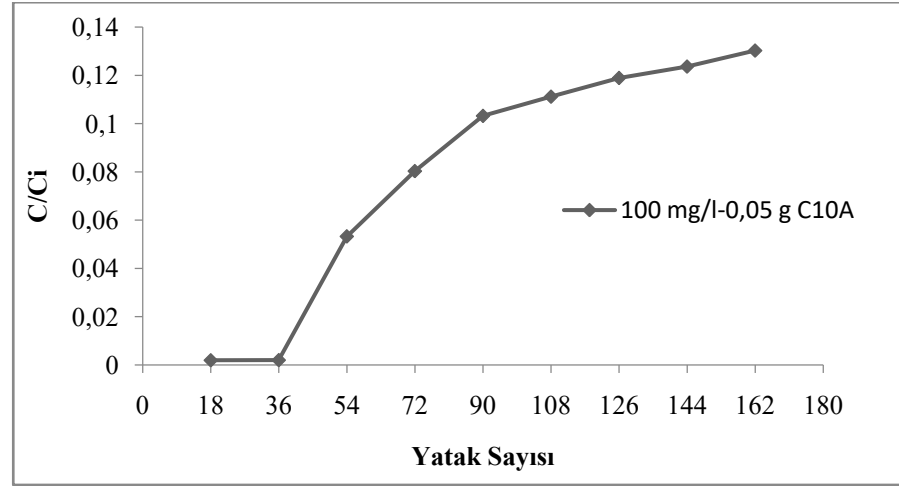
**Şekil 4.44** 3,5 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 50 mg/l).

C10A ile 100 mg/l derişimindeki hidrolizat boya çözültisi için sırasıyla 2,25 mm (Şekil 4.45) ve 3,5 mm (Şekil 4.46) yatak yükseklikleri kullanılarak yapılmış adsorpsiyon grafikleri aşağıdadır.



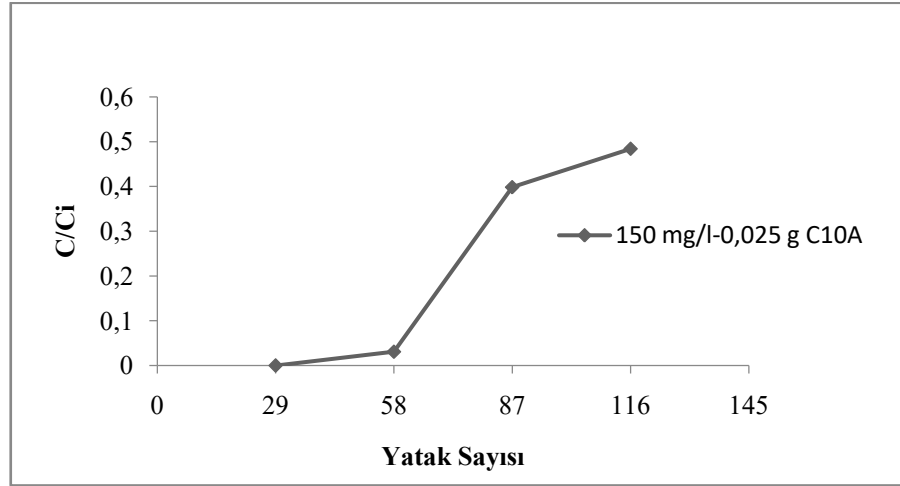


Şekil 4.45 2,25 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 100 mg/l).

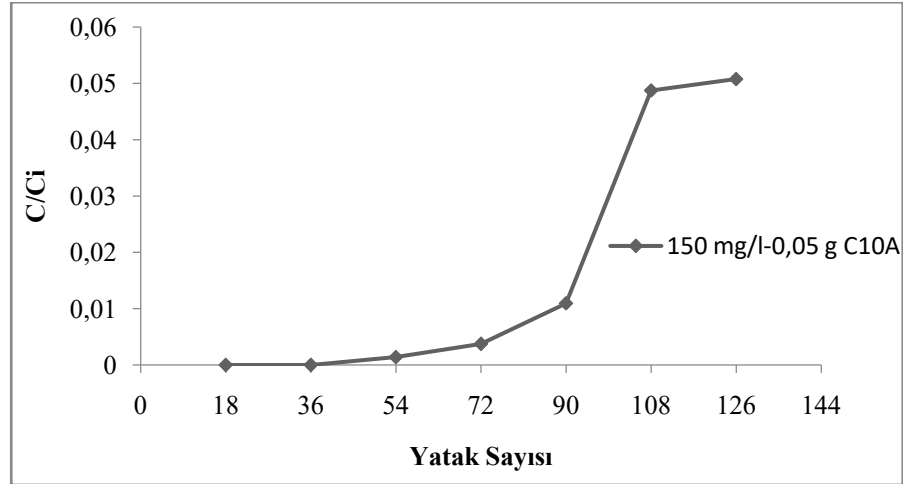


Şekil 4.46 3,5 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 100 mg/l).

C10A ile 150 mg/l derişimindeki hidrolizat boya çözültisi için sırasıyla 2,25 mm (Şekil 4.47) ve 3,5 mm (Şekil 4.48) yatak yükseklikleri kullanılarak yapılmış adsorpsiyon grafikleri aşağıdadır.



Şekil 4.47 2,25 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 150 mg/l).



Şekil 4.48 3,5 mm yatak yüksekliği için C/Ci değerleri (Ci: 150 mg/l).

Hidroliz olmayan ve hidrolizat haldeki atık sular kullanılarak yapılmış kolon deneylerinden hesaplanan değerler Tablo 4.19'da verilmektedir. Tüm deneyler için eşdeğer C/Ci noktası 0,01 kabul edilerek, bu noktaya karşılık gelen yatak sayıları bulunmuştur.

**Tablo 4.19** Eşdeğer C/Ci için kolon deneylerinden elde edilen sonuçlar.

Deney No	Atık Su Tipi	Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/l)	Yatak Yüksekliği (mm)	Debi (ml/dk)	Temas Süresi (dk)	Yatak Sayısı	Atık Su Hacmi (ml)
1	Hidroliz olmayan	50	2,25	0,24	0,71	99	16,83
2	Hidroliz olmayan	50	2,25	0,17	1,00	139	23,63
3	Hidroliz olmayan	50	3,5	0,21	1,31	227	62,43
4	Hidroliz olmayan	50	3,5	0,21	1,31	230	63,25
5	Hidroliz olmayan	100	2,25	0,22	0,77	29	4,93
6	Hidroliz olmayan	100	2,25	0,21	0,81	116	19,72
7	Hidroliz olmayan	100	3,5	0,21	1,31	205	56,38
8	Hidroliz olmayan	100	3,5	0,24	1,15	18	4,95
9	Hidroliz olmayan	150	2,25	0,21	0,81	67	11,39
10	Hidroliz olmayan	150	2,25	0,23	0,74	64	10,88
11	Hidroliz olmayan	150	3,5	0,17	1,62	95	26,13
12	Hidroliz olmayan	150	3,5	0,18	1,53	93	25,58
13	Hidrolizat	50	2,25	0,17	1,00	87	14,79
14	Hidrolizat	50	2,25	0,12	1,42	90	15,3
15	Hidrolizat	50	3,5	0,19	1,45	81	22,28
16	Hidrolizat	50	3,5	0,21	1,31	68	18,7
17	Hidrolizat	100	2,25	0,17	1,00	90	15,3
18	Hidrolizat	100	2,25	0,3	0,57	61	10,37
19	Hidrolizat	100	3,5	0,25	1,10	38	10,45
20	Hidrolizat	100	3,5	0,16	1,72	119	32,73
21	Hidrolizat	150	2,25	0,24	0,71	35	5,95
22	Hidrolizat	150	2,25	0,23	0,74	59	10,03
23	Hidrolizat	150	3,5	0,13	2,12	92	25,3
24	Hidrolizat	150	3,5	0,14	1,96	79	21,73

Kolon sisteminde arıtım yapılırken debi, kontrol altına alınamayan bir parametre olmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi debinin değişkenlik göstermesi boya molekülü ile adsorbentin temas süresini doğrudan etkilemektedir. Kolonun debisi arttıkça, atık su kolondan daha hızlı geçiş yapmakta ve boya ile kilin etkileşimi azalmaktadır. Etkileşimin azalması, atık suyun yeterince arıtılmadan kolonu terk etmesi demek olduğundan, adsorpsiyon verimi düşmektedir.

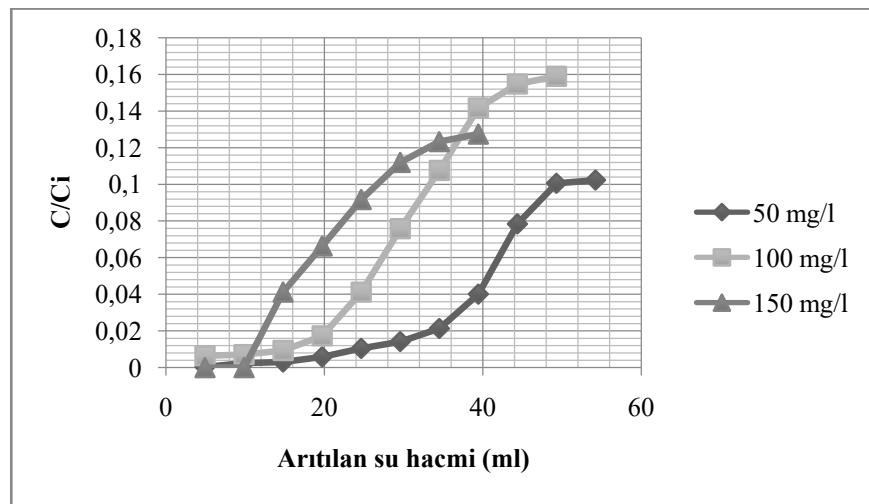
Ortalama debi, boya konsantrasyonu ve atık su tipinin aynı olduğu 6 ve 7 nolu deneyler incelendiğinde, yatak yüksekliği arttıkça eşdeğer C/Ci değeri için

kolondan alınan arıtılmış çözelti miktarı artmıştır. Bu durum, atık su içerisindeki boya moleküllerinin adsorbent ile temas ettiği noktadan kolonu terk ettiği kısma kadar aldığı yolun, dolayısıyla da adsorbent ile boyanın etkileşiminin artmasından kaynaklanmaktadır. Diğer tüm parametreler aynı iken kullanılan adsorbent miktarının artması, adsorpsiyon işleminin daha etkili olmasını sağlamak ve arıtılan suyun kalitesi daha yüksek olmaktadır.

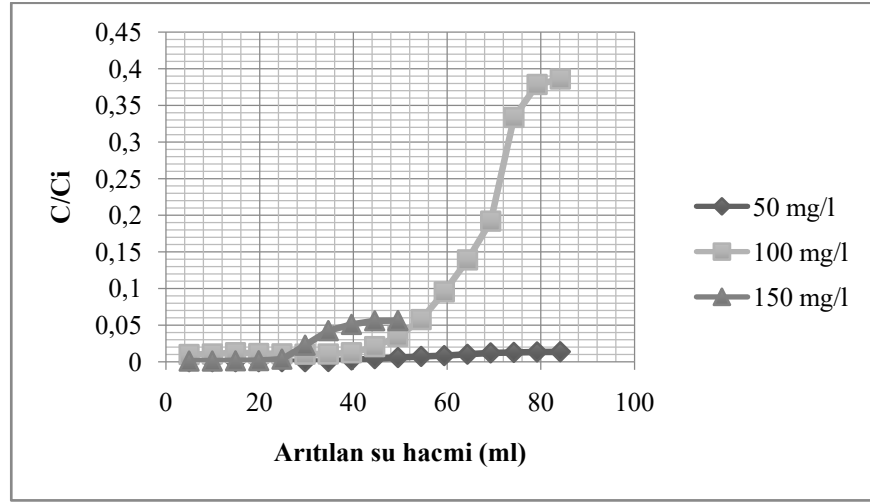
Tablo incelendiğinde, aynı boya konsantrasyonu ve yatak yüksekliği için her iki atık su tipinde de debi düşüktüçe alınan yatak sayısı artmıştır. Yatak sayısının fazla olması, arıtılmış atık su hacminin daha fazla ve dolayısıyla adsorpsiyonun daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Ortalama debinin aynı olduğu 3,4,6, 7, 9 ve 16 nolu deneyler incelendiğinde yatak yüksekliği aynı iken atık su tipi farketmeksizin başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça eşdeğer  $C/C_i$  değerine karşılık gelen yatak sayısı düşmüştür.

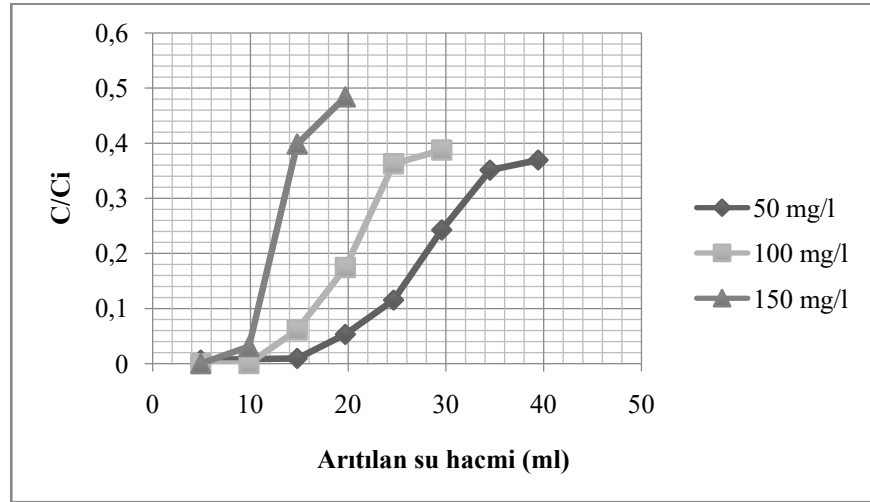
Boya konsantrasyonuna göre 2,25 ve 3,5 mm yatak yükseklikleri için hidroliz olmayan atık suyun adsorpsiyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.49 ve 4.50'de, hidrolizat atık suyun ise Şekil 4.51 ve 4.52'de verilmektedir.



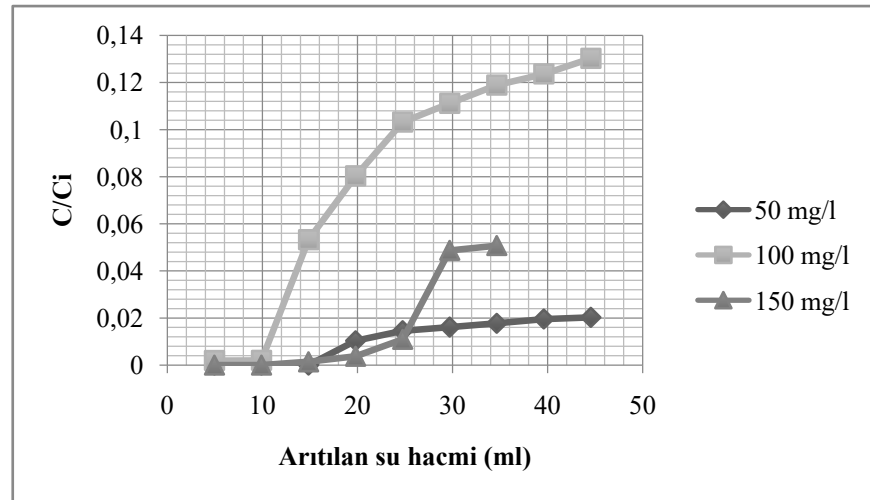
Şekil 4.49 2,25 mm yatak yüksekliğinde hidroliz olmayan atık suyun adsorpsiyonu.



Şekil 4.50 3,5 mm yatak yüksekliğinde hidroliz olmayan atık suyun adsorpsiyonu.



Şekil 4.51 2,25 mm yatak yüksekliğinde hidrolizat atık suyun adsorpsiyonu.



Şekil 4.52 3,5 mm yatak yüksekliğinde hidrolizat atık suyun adsorpsiyonu.

Her iki atık su tipi için de atık suyun başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon eğrileri daha dik yükselmekte ve eğim artmaktadır. Bunun anlamı, yüksek konsantrasyonlardaki atık su, kil partiküllerini daha hızlı doyurmaktadır. Atık su konsantrasyonu düştükçe, kil daha yavaş doymaktadır. Dolayısıyla daha düşük boya konsantrasyonlarında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir ve arıtılan suyun kalitesi daha yüksek olmuştur.

Hidroliz olmuş boya ile hazırlanan atık sular ile yapılmış kolon deneylerinden alınan yatak sayısı, hidroliz olmayan atık sulara göre daha az olmuştur. Yani, hidrolizat çözeltilerin adsorpsiyonunda kolon düzeneği daha çabuk doygunluğa ulaşmıştır. Bu durum, boyanın su moleküllerindeki hidroksil gruplarına bağlanması ve hidroliz olmuş boyanın organokil yüzeyinde daha fazla yer kaplaması ile açıklanabilir.

## 5. SONUÇ

Bu tez kapsamında montmorillonit esaslı 4 farklı ticari organokil türü kullanılarak kesikli ve sürekli sistem (kolon sistemi) ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Organokillerin tümü Reaktif Red 141 boyasının giderilmesinde başarılı bulunmuştur. Ancak organokillerin partikül boyutları, kimyasal yapılarındaki ve modifikasyon bileşiklerindeki farklılıklar ve kil katmanları arasındaki mesafelerin değişiklik göstermesinden dolayı adsorpsiyonda dengeye gelme süreleri, adsorpsiyon kapasiteleri, adsorpsiyon hızları ve 24 saat sonunda giderebildikleri maksimum boya miktarları (%) değişiklik göstermiştir.

Boyayı en hızlı adsorplayan ve adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan organokil, Cloisite 10A olmuştur. Cloisite 20A ve Cloisite 20 organokilleri, adsorpsiyonda dengeye gelme süreleri ve adsorpladıkları boya miktarları bakımından çok az farklılık göstermişlerdir. Cloisite 5 ise diğer organokillere nazaran daha yavaş bir adsorpsiyon davranışı sergilemiş ve adsorpsiyon kapasitesi bakımından en sonda yer almıştır.

C5 ve C20 organokillerini modifiye etmek için kullanılan bileşikler aynıdır ve dimetil, bishidrojenlenmiş alkil zinciri içeren kuaterner bileşiği kullanılmıştır. Organokillerin tabakalar arası mesafeleri ise sırasıyla 32,7 ve 31,6 Å olup, oldukça yakın değerlerdedirler. Hem yapısal özellikleri hem de modifikasyon bileşikleri aynı iken, adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki farkın büyük olması, organokillerin partikül büyüklüklerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. C5 organokilinin partikülleri, C20'nin partiküllerinden yaklaşık 4 kat daha büyüktür. Partikül boyutu küçüldükçe, birim miktarda daha fazla sayıda organokil taneciği adsorpsiyona katılacağından, boyayı adsorplayan organokil yüzey alanı artmış olacaktır. C20 organokili, C5'in daha ince öğütülmüş hali olduğundan; C20 organokili, C5'e göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.

C20 ve C20A organokilleri incelendiğinde C20'nin adsorpsiyon kapasitesinin bir miktar daha yüksek olduğu söylenebilir. Partikül büyüklükleri ve içerdikleri alkil zinciri yapıları bakımından benzer özelliklere sahip olan C20 ve

C20A organokillerinin esas farkı, tabakalar arası mesafeleridir. C20 organokili için tabakalar arası mesafe 27 Å iken, C20A için bu değer 31,6 Å'dur. Dolayısıyla C20 organokilinin daha iyi adsorpsiyon özelliği göstermesinin nedeni tabakalar arası mesafesinin daha fazla olması ve böylece boya adsorplama kapasitesinin de artmasıdır.

C10A organokilinin kimyasal yapısı incelendiğinde benzen halkasına sahip olduğu görülmüştür. Benzen halkası, organokili modifiye etmek için kullanılan kuarterner amonyum bileşiğinden dolayı yapıya dahil olmuştur. Aromatik yapıli bileşiklerin en küçük üyesi olan benzen halkası, C10A organokilinin aromatik özellikte olmasını sağlamış ve organokilin adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede artırmıştır. Bu durum, adsorpsiyonda kullanılan organokilin aromatik yapıda olması sayesinde aromatik yapıya sahip olan Reaktif Red 141 boyasını daha yüksek oranda ve kolayca adsorpladığı şeklinde yorumlanmıştır.

Organokillere ve Reaktif Red 141 boyasına yapılan FTIR analizleri sonucunda, boya adsorplamış organokillerden elde edilen yeni pikler, dört organokil türünün de boyayı adsorpladığını kanıtlar nitelikte olmuştur.

Yapılan SEM analizleri sonucunda organokillerin morfolojik açıdan birbirlerine benzedikleri ve kilin karakteristik kıvrımlı ve katmanlı yapısını sergiledikleri görülmüştür. Ancak adsorpsiyonda kullanılmamış organokiller ile boyayı adsorplamış organokillerin SEM görüntüleri arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Bu durum, boyanın organokillerdeki katmanlar arasına adsorplanması ve SEM analizi ile sadece yüzey görüntülerinin alınabilmesi ile açıklanmaktadır.

Organokillerin kinetik davranışlarının anlaşılması amacıyla yalancı 1. ve 2. dereceden kinetik modellemeler yapılmıştır. Cloisite 5, 20A ve 20 organokillerinin yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu anlaşılmıştır.

Diğerlerinden farklı olarak, yalancı 1. ve 2. dereceden kinetik modellerin Cloisite 10A için uygun olmadığı görülmüştür. Bu durumun sebebi, Cloisite 10A



organokilinin adsorpsiyon hızının çok yüksek olmasıdır. Nitekim Cloisite 10A ile adsorpsiyon ilk 10 dakikalık süre içerisinde dengeye ulaşmakta ve bu süreden sonra önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Yani neredeyse ilk 10 dakikalık süre zarfında Cloisite 10A, adsorpsiyon işlemini tamamlamıştır ve bu durum, tüm başlangıç boya konsantrasyonları için de geçerli olmuştur. Örneğin 50 mg/l başlangıç boya konsantrasyonu için ilk 10 dakikada % olarak uzaklaştırılan boya miktarı C10A için % 99 iken; C5 için % 54, C20A için % 68 ve C20 için % 70 olmuştur. C10A ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının kinetik olarak modellenebilmesi için 0-10 dk aralığında daha fazla veriye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durumda da adsorpsiyon deneylerinin süre aralıklarının çok kısa olması sebebiyle hassas bir adsorpsiyon çalışması yapmak mümkün olmamaktadır. Adsorpsiyon işlemini çok hızlı gerçekleştirmesi ve 10 dakikadan daha az sürelerde yapılan adsorpsiyon işlemi ile yeteri kadar hassas sonuçlar elde edilememesi sebebiyle Cloisite 10A organokili ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları kinetik olarak modellenememiştir.

Organokillere Freundlich, Langmuir ve Sips olmak üzere 3 farklı izoterm modeli uygulanmış ve Cloisite 5 ve Cloisite 20'nin Freundlich; Cloisite 10A ve Cloisite 20A'nın ise Sips izoterm modeline uyduğu anlaşılmıştır.

Organokil miktarının, başlangıç boya konsantrasyonunun, adsorpsiyon süresinin ve pH değerinin organokillerin adsorpsiyon kapasitelerini nasıl etkilediğini ve istatistiksel açıdan ne kadar önemli olduğunu görmek amacıyla Stepwise yöntemine göre regresyon analizleri yapılmıştır. Regresyon analizlerinden elde edilen denklemlerin Cloisite 5 ve Cloisite 20 organokillerinin modellenmesinde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Yapılan kontrol deneyleri ile tahminlenen değerler ve deneysel sonuçların karşılaştırılmasına bağlı olarak elde edilen yüksek  $R^2$  değerleri ile bu durum doğrulanmıştır. Regresyon analizinin, hızlı adsorpsiyon özelliğinden dolayı Cloisite 10A organokili için uygun olmadığı anlaşılmıştır. Adsorpsiyonda ne kadar etkili olduklarının anlaşılması amacıyla kil konsantrasyonu ( $X_1$ ), başlangıç boya konsantrasyonu ( $X_2$ ), süre ( $X_3$ ) ve pH ( $X_4$ ) olmak üzere tüm parametreler istatistiksel modelleme sırasında denkleme dahil edilmiştir. Buna göre, C5 organokili için istatistiksel açıdan adsorpsiyondaki en

önemli parametre kil konsantrasyonu olmuştur ( $p<0,05$ ). C20A için adsorpsiyon süresi ve C20 için ise başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresi istatistiksel açıdan en önemli parametreler olarak bulunmuştur ( $p<0,05$ ).

Kolon sistemindeki deneylere, adsorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olması sebebiyle Cloisite 10A organokili ile devam edilmiştir. Kolon sisteminde; başlangıç boya konsantrasyonu ve yatak yüksekliğinin adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir.

Kolon sisteminde artırım yapılırken debi, kontrol altına alınamayan bir parametre olmuştur. Debinin değişkenlik göstermesi boya molekülü ile adsorbentın temas süresini doğrudan etkilemektedir. Kolonun debisi arttıkça, atık su kolondan daha hızlı geçiş yapmakta ve boya ile kilin etkileşimi azalmaktadır. Etkileşimin azalması, atık suyun yeterince arıtılmadan kolonu terk etmesi demek olduğundan, adsorpsiyon verimi düşmektedir.

Ortalama debi, boya konsantrasyonu ve atık su tipinin aynı olduğu durumlarda yatak yüksekliği arttıkça eşdeğer  $C/C_i$  değeri için kolondan alınan arıtılmış çözelti miktarı artmıştır. Bu durum, atık su içerisindeki boya moleküllerinin adsorbent ile temas ettiği noktadan kolonu terk ettiği kısma kadar aldığı yolun, dolayısıyla da adsorbent ile boyanın etkileşiminin artmasından kaynaklanmaktadır. Diğer tüm parametreler aynı iken kullanılan adsorbent miktarının artması, adsorpsiyon işleminin daha etkili olmasını sağlamak ve arıtılan suyun kalitesi daha yüksek olmaktadır.

Aynı boya konsantrasyonu ve yatak yüksekliği için her iki atık su tipinde de debi düştükçe alınan yatak sayısı artmıştır. Yatak sayısının fazla olması, arıtılmış atık su hacminin daha fazla ve dolayısıyla adsorpsiyonun daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Ortalama debinin aynı olduğu deneylerde yatak yüksekliği aynı iken atık su tipi farketmeksizin başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça eşdeğer  $C/C_i$  değerine karşılık gelen yatak sayısı düşmüştür.

Her iki atık su tipi için de atık suyun başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon eğrileri daha dik yükselmekte ve eğim artmaktadır. Bunun anlamı, yüksek konsantrasyonlardaki atık su, kil partiküllerini daha hızlı doyurmaktadır. Atık su konsantrasyonu düştükçe, kil daha yavaş doymaktadır. Dolayısıyla daha düşük boya konsantrasyonlarında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir ve arıtılan suyun kalitesi daha yüksek olmuştur.

Hidroliz olmuş boya ile hazırlanan atık sular ile yapılmış kolon deneylerinden alınan yatak sayısı, hidroliz olmayan atık sulara göre daha az olmuştur. Yani, hidrolizat çözeltilerin adsorpsiyonunda kolon düzeneği daha çabuk doygunluğa ulaşmıştır. Bu durum, boyanın su moleküllerindeki hidroksil gruplarına bağlanması ve hidroliz olmuş boyanın organokil yüzeyinde daha fazla yer kaplaması ile açıklanabilir.

Bu tez çalışması ile en büyük çevresel problemlerden biri olan atık sulardan renk giderimi konusuna yeni öneriler getirildiği düşünülmektedir. C.I. Reaktif Red 141 boyasının uzaklaştırılması amacıyla yapılan çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde, olumlu sonuçlar elde edilmiştir ve bu çalışma ile elde edilen sonuçların bundan sonra yapılacak olan çalışmalara yol açması ve ışık tutması beklenmektedir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ**

- Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O., Bello, O. S.,** 2017, Adsorption of Dyes Using Different Types of Clay: A Review, *Appl Water Sci*, 7: 543–568p.
- Ay, Z., Özacar, M., Şengil, İ. A.,** 2002, Bentonit ile Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu’, *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6: 183-187s.
- Ahmad, A .A., Hameed, B. H.,** 2010, Fixed-bed Adsorption of Reactive Azo Dye onto Granular Activated Carbon Prepared from Waste, *Journal of Hazardous Materials*, 175: 298-303p.
- Aksu, Z., Çağatay Şen, Ş., Gönen, F.,** 2007, Continuous Fixed Bed Biosorption of Reactive Dyes by Dried *Rhizopus Arrhizus*: Determination of Column Capacity, *Journal of Hazardous Materials*, 143: 362-371s.
- Al-Degs, Y. S., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N.,** 2009, Adsorption Characteristics of Reactive Dyes in Columns of Activated Carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 165: 944–949p.
- Almeida Neto, A. F., Vieira, M. G. A., Silva, M. G. C.,** 2012, Cu(II) Adsorption on Modified Bentonitic Clays: Different Isotherm Behaviors in Static and Dynamic Systems, *Materials Research*, 15: 114-124p.
- Auta, M., Hameed, B. H.,** 2014, Acid Modified Local Clay Beads as Effective Low-Cost Adsorbent for Dynamic Adsorption of Methylene Blue, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19: 1153–1161p.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R.,** 1996, Microbial Decolorization of Textile Dye Containing Effluents: A Review. *Bioresour. Technol.*, 58: 217-227p.
- Bartholomew, C.H., Farrauto, R.J.,** 2005, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken.
- Bayssa, T.,**2015, Removal Of Reactive Red Dye From Aqueous Solution Using Locally Available Clay Soil As Low Cost Adsorbent, MSc Thesis, Addis Ababa University, 99p.
- Bertagnolli, C., Araujo, A. L. P., Kleinöbing, S. J., Silva, M. G. C.,** 2011, Evaluation of Brazilian Organoclay Synthesized in the Laboratory and Commercial, *Chemical Engineering Transaction*, 24: 1537-1542p.
- Bhattacharyya, K.G., Sarma, A.,** 2003, Adsorption Characteristics of The Dye, Brilliant Green, on Neem Leaf Powder, *Dyes Pigments*, 57: 211-222p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Bloch, E.D., Queen, W.L., Krishna, R., Zadrozny, J.M., Brown, C.M., Long, J.R.,** 2012, Hydrocarbon Separations in A Metal–Organic Framework with Open Iron(II) Coordination Sites, *Science* 335: 1606-1610p.
- BYK Additives & Instruments,** <https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/cloisite.php>, ErişimTarihi: 07.11.2017.
- Charumathi, D., Das, N.,** 2012, Packed Bed Column Studies for The Removal of Synthetic Dyes from Textile Wastewater Using Immobilised Dead C Tropicalis, *Desalination*, 285:22–30p.
- Chen, C. C., Hayes, K. F.,** 1999, X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of Aqueous Co(II) and Sr(II) Sorption at Clay–Water Interfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 3205-3215p.
- Christie, R. M.,**2007, *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Woodhead, Boca Raton, Cambridge.
- Crini, G.,** 2006, Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review, *Bioresource Technology*, 97: 1061-1085p.
- Crini, G.,** 2008, Kinetic And Equilibrium Studies on The Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption onto A Cyclodextrin Polymer, *Dyes Pigments*, 77: 415-426p.
- Dabrowski, A.,** 2001, Adsorption, from Theory to Practice. *Adv. Colloid Int. Sci.*, 93: 135-224p.
- Dalkılıç, M., Oğuz, E.,** 2017, Sabit Yataklı Kolonda Düşük Maliyetli Adsorbent İle Boyarmadde Giderimi, *Bilim ve Gençlik Dergisi*, 5: 1-11s.
- Elemen, S., Akçakoca Kumbasar, E. P., Yapar, S.,** 2012, Modeling the Adsorption of Textile Dye on Organoclay Using An Artificial Neural Network, *Dyes and Pigments*, 95: 102-111s.
- Ewulonu, C. M., Emeh, G. C., Njoku, M. C., Ugwuegbu, D. C.,** 2016, Evaluating the Surface Coating Potentials of South-Eastern Nigeria Local Clays in Alkyd Paints, *American Journal of Materials Synthesis and Processing*, 1:10-20p.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H.,** 2010, Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems, *Chemical Engineering Journal*, 156: 2- 10p.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ghoreishi, S. M., Haghghi, R., 2003**, Chemical Catalytic Reaction and Biological Oxidation for Treatment of Non-Biodegradable Textile Effluent. *Chem. Eng. J.*, 95: 163-169p.
- Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., 2016**, Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review, *Sustainable Materials and Technologies*, 9: 10-40p.
- Gök, Ö., Özcan, A. S., Özcan, A., 2010**, Adsorption Behavior of A Textile Dye of Reactive Blue 19 from Aqueous Solutions onto Modified Bentonite, *Applied Surface Science*, 256: 5439-5443s.
- Grim, R.E., 1962**, *Applied Clay Mineralogy*, Mc-Graw Hill Company, New York, A.B.D.
- Grim, R.E., 1968**, *Clay Mineralogy*, Mc-Graw Hill Company, New York, A.B.D.
- Gupta, V. K., Srivastava, S. K., Mohan, D., 1997**, Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Optimization, and Column Operations for The Removal And Recovery of Malachite Green from Wastewater Using Activated Carbon and Activated Slag, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 2207-2218p.
- Gülgönül, İ., 2012**, Evaluation of Turkish Bentonite for Removal of Dyes from Textile Wastewaters, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48: 369-380s.
- Hameed, B. H., Din, A. T. M., Ahmad, A. L., 2007**, Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo Based Activated Carbon: Kinetics And Equilibrium Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 141: 819-825p.
- Hao, O. J., Kim, H., Chang, P. C., 2000**, Decolorization of Wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30: 449-505p.
- Hoekstra, A.Y., Chapagain, A.K., 2008**, *Globalization of Water: Sharing the Planet's Freshwater Resources*, Blackwell Publishing, Oxford.
- <http://www.worlddyevariety.com/wp-content/uploads/2012/05/Reactive-Red-141.gif>, (Erişim tarihi: 25.06.2019).
- Huang, P., Kazlauciusas, A., Menzel, R., Lin, L., 2017**, Determining the Mechanism and Efficiency of Industrial Dye Adsorption through Facile Structural Control of Organo-montmorillonite Adsorbents, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9:31, 26383-26391p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Inglezakis, V., Pouloupoulos, S., 2006,** Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, Amsterdam.
- Ip, A.W.M., Barford, J.P., McKay, G., 2009,** Reactive Black Dye Adsorption/Desorption onto Different Adsorbents: Effect of Salt, Surface Chemistry, Pore Size and Surface Area. *J. Colloid Interface Sci.* 337: 32-38p.
- Jaafar, S. N. B. S.,2006,** Adsorption Study-Dye Removal Using Clay. A. B. Chem. Eng. Thesis, Faculty of Chemical Engineering and Natural Resources, University College of Engineering &Technology.
- Jamshidi, A., Rafiee, M., Jahangiri-Rad, M., 2014,** Adsorption Behavior of Reactive Blue 29 Dye on Modified Nanoclay, *Trends in Applied Sciences Research*, 9: 303-311p.
- Jiuhui, Q.U.,2008,** Research Progress of Novel Adsorption Processes in Water Purification: A Review, *J. Environ. Sci.*, 20: 1-13p.
- Karagözoğlu, B., Taşdemir, M., Demirbaş, E., Kobya, M., 2007,** The Adsorption of Basic Dye (Astrazon Blue FGRL) from Aqueous Solutions onto Sepiolite, Fly Ash and Apricot Shell Activated Carbon: Kinetic And Equilibrium Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 147: 297-306s.
- Kaur, M., Datta, M., 2014,** Adsorption Behaviour of Reactive Red 2 (RR2) Textile Dye onto Clays: Equilibrium and Kinetic Studies, *Eur. Chem. Bull.*, 3:838-849p.
- Kundu, S., Gupta, A. K., 2005,** Analysis and Modeling of Fixed Bed Column Operations on As(V) Removal by Adsorption onto Iron Oxide-Coated Cement (IOCC), *J. Colloid Interface Sci.*, 290: 52-60p.
- Lin, S. H., Juang, R. S., Wang, Y. H. 2004,** “Adsorption of Acid Dye from Water onto Pristine and Acid-Activated Clays in Fixed Beds”, *Journal of Hazardous Materials*, B113,195-20pp.
- Maji, S.K., Kao, Y. H., Wang, C. J., Lu, G.S., Wu, J. J., Liu, C. W., 2012,** Fixed Bed Adsorption of As(III) on Iron-Oxide-Coated Natural Rock (IOCNR) and Application to Real Arsenic-Bearing Groundwater, *Chem. Eng. J.*, 203: 285-293p.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Malakootian, M., Almasi, A., Hossaini, H.,** 2008, Pb and Co Removal from Paint Industries Effluent Using Wood Ash, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5: 217-222p.
- Malkoç, E., Nuhoglu, Y.,** 2006, Fixed Bed Studies for The Sorption of Chromium(VI) onto Tea Factory Waste, *Chem. Eng. Sci.*, 61: 4363-4372s.
- Marandi, R.,** 2011, **Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution** by Dead Fungal Biomass of *Phanerochaete Crysosporium*: Batch and Fixed Bed Studies, *Can. J. Chem. Eng. Technol.*, 2: 8-22p.
- Marco, A., Esplugas, S., Saum, G.,** 1997, How and Why to Combine Chemical and Biological Processes for Wastewater Treatment, *Water Sci. Technol.*, 35: 231-327p.
- Mohammeda, N., Grishkewicha, N., Waeijena, H. A., Berryb, R. M., Tama, K. C.,** 2016, Continuous Flow Adsorption of Methylene Blue by Cellulose Nanocrystal-Alginate Hydrogel Beads in Fixed Bed Columns, *Carbohydrate Polymers*, 136: 1194–1202p.
- Mi, X., Shang, Z., Du, C., Li, G, Su,T., Chang, X., Li, R., Zheng, Z., Tie, J.,** 2019, Adsorption of an Anionic Azo Dye Using *Moringa Oleifera* Seed Protein-Montmorillonite Composite, *Journal of Chemistry*, 8p.
- Netpradit, S.,Thiravetyan, P., Towprayoon, S.,** 2004, Evaluation of Metal Hydroxide Sludge for Reactive Dye Adsorption in a Fixed-Bed Column System, *Water Research*, 38:1, 71-78p.
- Noreen, S., Bhatti, H. N., Nausheen, S., Sadaf, S., Ashfaq, M.,** 2013, Batch and Fixed Bed Adsorption Study for The Removal of Drimarine Black CL-B Dye from Aqueous Solution Using A Lignocellulosic Waste: A Cost Affective Adsorbents, *Industrial Crops and Products*, 50: 568– 579p.
- Öncü, E. M.,**2006, *Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 93s.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A. S.,** 2007, Modification of Bentonite with A Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19, *Journal of Hazardous Materials*, 140: 173-179s.



## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özdemir, Ö., Turan, M., Turan, A. Z., Faki, A., Engin, A. B.,** 2009, Feasibility Analysis of Color Removal from Textile Dyeing Wastewater in A Fixed-Bed Column System by Surfactant-Modified Zeolite (SMZ), *Journal of Hazardous Materials*, 166: 647-654s.
- Pegram, G., Conyngham, S., Aksoy, A., Dıvrak, B. B., Öztok, D.,** “ Türkiye'nin Su Ayak İzi Raporu-Su, Üretim ve Uluslararası Ticaret İlişkisi”, [http://awsassets.wwfr.panda.org/downloads/su\\_ayak\\_izi\\_raporweb.pdf](http://awsassets.wwfr.panda.org/downloads/su_ayak_izi_raporweb.pdf), (Erişim tarihi: 12.10.2018)
- Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L.,** 2003, Adsorption of Dyes on Activated Carbons: Influence of Surface Chemical Groups. *Carbon*, 41: 811-821p.
- Pignatello, J.J., Baoshan, X.,** 1996, Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles, in: *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1-11p.
- Rahman, A., Urabe, T., Kishimoto, N.,** 2013, Color Removal of Reactive Procion Dyes by Clay Adsorbents, *Procedia Environmental Sciences*, 17: 270-278p.
- Rashed, M.N.,** 2013, Adsorption Technique for The Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater, *Organic Pollutants – Monitoring, Risk and Treatment*, 7: 167-194p.
- Ravi Kumar, M.N.V., Sridhari, T.R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K.,** 1998, Trends in Color Removal from Textile Mill Effluents, *Colorage*, 40: 25-34p.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P.,** 2001, Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with A Proposed Alternative, *Bioresour. Technol.* 77: 247–255p.
- Russo, V., Masiello, D., Trifuoggi, M., Di Serio, M., Tesser, R.,** 2016, Design of An Adsorption Column for Methylene Blue Abatement over Silica: From Batch to Continuous Modeling, *Chemical Engineering Journal*, 302: 287-295p.
- Ruthven, D.M.,** 1984, *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York.
- Rys, P., Zollinger, H.,** 1989, *The Theory of Coloration of Textiles*. Johnston, A., ed., Society of Textile Dyers and Colorists, West Yorkshire, England.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Santos, O. A., Castellib, C. Z., Oliveirab, M. F., Netob, A. A., Silvab, M. G. C.,** 2013, Adsorption of Synthetic Orange Dye Wastewater in Organoclay, *Chemical Engineering Transactions*, 32: 307-312p.
- Sarma, G.K., SenGupta, S., Bhattacharyya, K.G.,** 2018, Adsorption of Monoazo Dyes (Crocein Orange G and Procion Red MX5B) from Water Using Raw and Acid-Treated Montmorillonite K10: Insight into Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Parameters, *Water Air Soil Pollut*, 229-312p.
- Schepper, P., Denayer, J. F. M.,** 2016, Theoretical Study of The Effect of Trickle Phase Conditions on Competitive Adsorption in Packed Bed Adsorption Columns, *Chemical Engineering Journal*, 297: 35-44p.
- Sholl, D.S.,**1998, Adsorption of Chiral Hydrocarbons on Chiral Platinum Surfaces, *Langmuir*, 14: 862-867p.
- Sircar, S., Golden, T.C., Rao, M.B.,** 1996, Activated Carbon for Gas Separation and Storage, *Carbon* 34: 1-12p.
- Subramanian, G.,**2006, *Chiral Separation Techniques: A Practical Approach*, Wileyvch Verlag GmbH & Co., Weinheim.
- Suteu, D., Zaharia, C., Muresan, A., Muresan, R., Popescu, A.,** 2009, Using of Industrial Waste Materials for Textile Wastewater Treatment, 8: 1097-1102p.
- Şen, S., Demirer, G. N.,** 2003, Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater with A Fluidized Bed Reactor, *Water Res.* 37: 1868-1878s.
- Teng, M. Y., Lin, S. H.,** 2006a, Removal of Basic Dye from Water onto Pristine and HCl-activated Montmorillonite in Fixed Beds, *Desalination*, 194:156-165p.
- Teng, M. Y., Lin, S. H.,** 2006b, Removal of Methyl Orange Dye from Water onto Raw and Acid Activated Montmorillonite in Fixed Beds, *Desalination*, 201: 71-81p.
- Toor, M., Jin, B.,** 2012, Adsorption Characteristics, Isotherm, Kinetics, and Diffusion of Modified Natural Bentonite for Removing Diazo Dye, *Chemical Engineering Journal*, 187: 79-88p.
- Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Fasuyi, E.I., Adebowale, K.O.,** 2010, Modeling of Fixed-Bed Column Studies for The Adsorption of Cadmium onto Novel Polymer–Clay Composite Adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 179: 415-423p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Vanaamudan, A., Pathan, N., Pamidimukkala, P.,** 2014, Adsorption of Reactive Blue 21 from Aqueous Solutions onto Clay, Activated Clay, and Modified Clay, *Desalination and Water Treatment*, 52: 1589-1599p.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K., Velan, M.,** 2006, Biosorption of Nickel(II) Ions onto *Sargassum Wightii*: Application of Two-Parameter and Three Parameter Isotherm Models, *J. Hazard. Mater.*, B133: 304-308p.
- Wang, L. Wang, A.,**2008, Adsorption Properties of Congo Red from Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, 160: 173-180p.
- Wibulswas, R.,**2004, Batch and Fixed Bed Sorption of Methylene Blue on Precursor and Qacs Modified Montmorillonite, *Separation and Purification Technology*, 39: 3-12p.
- Won, S.W., Han, M. H., Yun, Y. S.,** 2008, Different Binding Mechanisms in Biosorption of Reactive Dyes According to Their Reactivity. *Water Res.* 42: 4847-4855p.
- Yang, Y., Han, S.,** 2005, Nanoclay and Modified Nanoclay As Sorbents for Anionic, Cationic and Nonionic Dyes, *Textile Research Journal*, 75: 622-627p.
- Yıldız, N.,**2002, Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, 94s.
- Yurdakul, A. ve Atav, R.,**2006, Boya Baskı Esasları, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, İzmir.
- Zadaka, D., Polubesova, T., Mishael, Y., Spitzzy, A., Koehler, H., Wakshal, E., Rabinovitz, O., Nir, S.,** 2005, Determination of release of organic cations from micelle-clay complexes and their re-adsorption in sand/clay columns, *Applied Clay Science* 29: 282-286p.
- Zollinger, H.,** 1991, *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic, Dyes and Pigments*, 2nd Ed., VCH Publishers, New York.

## TEŞEKKÜR

Doktora tez konunun belirlenmesinden, deneysel verilerin yorumlanması ve değerlendirilmesine kadar tezimin tüm hazırlık süreçlerinde en büyük yol göstericilerim olan Sayın hocalarım Prof. Dr. E. Perrin AKÇAKOCA KUMBASAR ve Prof. Dr. Saadet YAPAR'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Bilgilerini benden esirgemeyerek çalışmam boyunca yanımda olan sevgili arkadaşım Dr. Seniha MORSÜMBÜL'e teşekkür ederim. Deney verilerimin istatistiksel olarak analizinde ve değerlendirilmesinde çok büyük katkıları olan Doç. Dr. Timur KÖSE ve Arş. Gör. Hatice ULUER'e ayrıca teşekkür ederim. Beni bugünlere getiren kıymetli annem ve babam başta olmak üzere sevgili aileme ve en büyük destekçim, yol arkadaşım ve biricik eşim Mehmet KERTMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

27/06/2019

Nuriye KERTMEN

## ÖZGEÇMİŞ

19.04.1989 tarihinde Kahramanmaraş'ta doğan Nuriye KERTMEN, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde 2007-2011 yılları arasında bölüm birincisi, fakülte ikincisi olarak lisans eğitimini; 2011-2014 yılları arasında ise yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır. Yüksek lisans eğitimi sırasında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmıştır. 2014 yılında Ege Üniversitesi'nde doktora eğitimine başlamış olup 2019 yılında tamamlamıştır. Doktora eğitimi sürecince Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmıştır.