

Bazik Mavi 7 Boyarmaddesinin Jeopolimer Kullanılarak
Giderimi için Deney Tasarımı ile Optimum
Koşulların Belirlenmesi

Evrin Koç

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz 2019

Determination of Optimum Conditions by
Experimental Design for Removal of
Basic Blue7 Dye Using Geopolymer

Evrin Koç

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

July 2019

Bazik Mavi 7 Boyarmaddesinin Jeopolimer Kullanılarak Giderimi için
Deney Tasarımı ile Optimum Koşulların Belirlenmesi

Evrin Koç

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Sibel Akar

Temmuz 2019

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Evrim KOÇ' un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bazik Mavi 7 Boyarmaddesinin Jeopolimer Kullanılarak Giderimi için Deneysel Tasarımı ile Optimum Koşulların Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Sibel Akar

İkinci Danışman: --

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Sibel Akar

Üye: Doç. Dr. Tufan Güray

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İlknur Kara

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Sibel AKAR danışmanlığında hazırlamış olduğum “Bazik Mavi 7 Boyarmaddesinin Jeopolimer Kullanılarak Giderimi İçin Deney Tasarımı ile Optimum Koşulların Belirlenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 12/07/2019

Evrin Koç

İmza

ÖZET

Boyarmaddeler tekstil, gıda, kağıt endüstrisi gibi pek çok kullanım alanına sahip olan kompleks yapılardır. Bu yüzden, çok miktarda boyarmadde su kaynaklarına karışmakta ve sucul ortamda ışık geçirgenliğini engelleme ve oksijen seviyesini azaltma gibi olumsuz etkilere neden olmaktadır.

Atıksu arıtımı için ileri arıtım yöntemleri (ozonlama, fenton, ultrases gibi) ve klasik yöntemler (koagülasyon, flokülasyon, filtreleme gibi) kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, metakaolen esaslı jeopolimer (MKEJ) kullanılarak Bazik Mavi 7 (BM7) boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi incelenmiştir. İstatistiksel deney tasarımı ile kesikli ve sürekli sistem adsorpsiyon parametreleri belirlenmiştir. Bu amaçla, Box-Behnken dizaynına göre belirlenen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiş ve en uygun çözelti başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, karıştırma süresi, karıştırma hızı, sıcaklık, akış hızı ve kolon çapı tespit edilmiştir. Optimum şartlarda BM7 için renk giderim verimleri sırasıyla kesikli sistem için % 96; sürekli sistem için ise % 56 olarak bulunmuştur. Jeopolimer ile desorpsiyon ve gerçek atıksu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. MKEJ ile BM7 adsorpsiyon kinetiği yalancı-ikinci-dereceden model ile tanımlanmıştır. Diğer taraftan, Langmuir modelinin, denge adsorpsiyon verilerine en uygun izoterm olduğu bulunmuştur. Sorban yapısı IR, SEM/EDS ve zeta potansiyeli ölçümü ile karakterize edilmiş ve sorban-boyarmadde etkileşim mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Jeopolimer, Bazik Mavi 7, Adsorpsiyon, Deney Tasarımı

SUMMARY

Dyes are complex structures which have wide range applications such as textile, food, paper industries etc. Therefore, a large amount of dyes can be mixed into water resources and they cause some negative effects including prevention of light penetration and decreased oxygen level.

Many wastewater treatment methods such as advanced methods (ozonation, fenton, ultrasound etc.) and classical methods (coagulation, flocculation, filtration etc.) are used.

In this study, the removal of Basic Blue 7 (BB7) dye by adsorption method was investigated by using metakaolin based geopolymer (MKBG). Batch and continuous system adsorption parameters were determined by statistical experimental design. For this purpose, the experiments were carried out under the conditions determined according to the Box-Behnken design, and the optimum initial pH of solution, adsorbent amount, mixing time, mixing speed, temperature, flow rate and column diameter were determined. Color removal yields for BB7 at optimum conditions in batch and continuous systems are found to be %96 and %56, respectively. The desorption and real wastewater studies with geopolymer were carried out. The kinetics of BB7 adsorption onto MKBG well described by the pseudo-second-order model. On the other hand, Langmuir model was found to best isotherm fitted the equilibrium adsorption data. Sorban structure was characterized by IR, SEM / EDS and zeta potential measurement and the mechanism of sorbent-dyestuff interaction was tried to be elucidated.

Keywords: Geopolymer, Basic Blue 7, Adsorption, Experimental Design

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince danışmanlığımı üstlenen, bilgisi ve tecrübeleriyle çalışmalara yön veren ve her zaman ilgi ve desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Sibel AKAR'a,

Çalışmalarım boyunca her türlü bilgisini, yardımını ve desteğini esirgemeyen Hocam Sayın Prof. Dr. Tamer AKAR'a,

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen, her zaman yardımcı olan Dr. Sema ÇELİK ve Araş. Gör. Fatih SAYIN'a,

Öğrenim hayatımın başlangıcından bu yana maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak benim bu günlere gelmemi sağlayan, sonsuz hoşgörü ve özveriyle her zaman beni destekleyen AİLEM'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Evrin KOÇ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.BOYARMADDE	3
2.1.Boyarmadde Tanımı.....	3
2.2.Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	3
2.2.1.Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	3
2.2.2.Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	4
2.2.3.Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	6
2.3.Boyarmaddelerin Kullanım Alanları.....	7
2.4.Boyarmaddelerin Çevreye Etkileri.....	7
3.JEOPOLİMER	9
3.1.Jeopolimer Tanımı	9
3.2.Jeopolimerizasyon.....	9
3.3.Jeopolimer Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	10
3.3.1.Kür sıcaklığı ve zamanı	10
3.3.2.Su içeriği.....	11
3.3.3.Sodyum hidroksit (NaOH) derişimi.....	11
3.4.Jeopolimerin Kullanım Alanları.....	11
4.ATIKSULAR VE ARITIM YÖNTEMLERİ	13
4.1.Fiziksel Arıtım Yöntemleri	13
4.2.Kimyasal Arıtım Yöntemleri	14
4.3.Biyolojik Arıtım Yöntemleri.....	15
4.4.İleri Arıtım Yöntemleri	15
4.4.1. Fotokimyasal yöntemler	16
4.4.2. Elektrokimyasal yöntemler	16
4.4.3. Ozonlama yöntemleri.....	16
4.4.4. Fenton yöntemi	17
4.4.5. Ultrases yöntemi	17
5.ADSORPSİYON	18

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.1.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	18
5.1.1. Sıcaklık	19
5.1.2. pH etkisi	19
5.1.3. Adsorbanın yüzey alanı	20
5.1.4. Karıştırma hızı	20
5.2.Adsorpsiyon Kinetiği	21
5.2.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli	21
5.2.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli	22
5.2.3. Tanecik içi difüzyon modeli	22
5.3.Adsorpsiyon İzotermi	23
5.3.1.Langmuir izoterm modeli	23
5.3.2.Freundlich izoterm modeli	24
5.3.3.Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli	25
6.LİTERATÜR ÖZETİ.....	27
6.1.Adsorpsiyonda Kullanılan Sorbanlar	27
6.2.Adsorpsiyonda Jeopolimer Kullanımı.....	30
7.DENEY TASARIMI.....	33
8.MATERYAL VE YÖNTEM	35
8.1.Jeopolimer Hazırlanması.....	35
8.2.Reaktif ve Çözeltiler	35
8.3.Deney Tasarımı Uygulaması.....	36
8.4.Kesikli ve Sürekli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları.....	36
8.5.Desorpsiyon Çalışmaları	38
8.6.Gerçek Atıksu Ortamında Adsorpsiyon Çalışmaları	38
8.7.Jeopolimerin Karakterizasyonu.....	39
8.8.Hesaplama ve İstatistiksel Değerlendirme	39
9.BULGULAR VE TARTIŞMA	41
9.1.MKEJ ile Kesikli Sistemde BM7 Adsorpsiyonu İçin Deney Tasarım Bulguları	41
9.1.1.Adsorpsiyon kapasitesine göre yapılan değerlendirmeler.....	41
9.1.2. Adsorpsiyon verimine göre yapılan değerlendirmeler	50
9.1.3. Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması.....	61
9.1.4. Kesikli sistem için optimizasyon çalışması	64
9.2. MKEJ ile Sürekli Sistemde BM7 Adsorpsiyonu İçin Deney Tasarım Bulguları	66
9.2.1. Adsorpsiyon kapasitesine göre yapılan değerlendirmeler.....	66
9.2.2. Adsorpsiyon verimine göre yapılan değerlendirmeler	70

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
9.2.3.Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması.....	75
9.2.4.Sürekli sistem için optimizasyon çalışması	78
9.3.Adsorpsiyon Kinetiği	79
9.4.Adsorpsiyon İzotermi	82
9.5.Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	84
9.6.Gerçek Atıksu Çalışması.....	85
9.7.Kırılma Noktası Eğrisi	85
9.8.Jeopolimer karakterizasyonu.....	86
9.8.1.Zeta potansiyeli ölçümü.....	86
9.8.2.SEM-EDS Analizi	87
9.8.3.IR Analizi	89
10.SONUÇ VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Fiziksel arıtımı gösteren şema (https://atiksuaritmasistemi.tumblr.com/)	14
4.2. Kimyasal arıtımı gösteren şema (ASKİ, 2017).....	14
4.3. Biyolojik arıtımı gösteren şema (ÇŞB, 2013b).....	15
8.1. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonunda kullanılan kesikli sistem görüntüsü	37
8.2. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonunda kullanılan sürekli sistem görüntüsü	37
9.1. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine çözelti başlangıç pH'nın etkisi	43
9.2. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sorban miktarının etkisi.....	43
9.3. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi	44
9.4. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine karıştırma hızının etkisi.....	44
9.5. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi	45
9.6. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine çözelti başlangıç pH ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi.....	45
9.7. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine çözelti başlangıç pH ve temas süresinin eş zamanlı etkisi	46
9.8. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine çözelti başlangıç pH ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi.....	46
9.9. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine çözelti başlangıç pH ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi	47
9.10. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sorban miktarının ve temas süresinin eş zamanlı etkisi	47
9.11. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sorban miktarı ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi	48
9.12. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sorban miktarı ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi.....	48
9.13. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine temas süresi ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi	49
9.14. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine temas süresi ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi	49
9.15. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine karıştırma hızı ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi.....	50
9.16. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine çözelti başlangıç pH'nın etkisi	52
9.17. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sorban miktarının etkisi	52
9.18. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine temas süresinin etkisi	53
9.19. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine karıştırma hızının etkisi	53
9.20. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi.....	54
9.21. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine çözelti başlangıç pH ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi	54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
9.22. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine çözelti başlangıç pH ve temas süresinin eş zamanlı etkisi	55
9.23. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine çözelti başlangıç pH ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi	55
9.24. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine çözelti başlangıç pH ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi.....	56
9.25. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sorban miktarı ve temas süresinin eş zamanlı etkisi.....	56
9.26. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sorban miktarı ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi	57
9.27. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sorban miktarı ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi .	57
9.28. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine temas süresi ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi.....	58
9.29. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine temas süresi ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi.....	58
9.30. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine karıştırma hızı ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi .	59
9.31. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	63
9.32. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması.....	63
9.33. Veri no 5 için desirability grafiği	65
9.34. Veri no 4 için desirability grafiği	66
9.35. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine akış hızının etkisi	68
9.36. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine kolon çapının etkisi.....	68
9.37. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sorban miktarının etkisi	69
9.38. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine akış hızı ve kolon çapının eş zamanlı etkisi	69
9.39. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine akış hızı ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi.....	70
9.40. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine kolon çapı ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi	70
9.41. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine akış hızının etkisi	72
9.42. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine kolon çapının etkisi	72
9.43. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sorban miktarının etkisi.....	73
9.44. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine akış hızı ve kolon çapının eş zamanlı etkisi	73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
9.45. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine akış hızı ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi.....	74
9.46. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine kolon çapı ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi.....	74
9.47. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	77
9.48. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması.....	77
9.49. Veri no 3 için desirability grafiği	78
9.50. Veri no 10 için desirability grafiği	79
9.51. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait doğrusal olmayan kinetik grafiği	80
9.52. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait doğrusallaştırılmış yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği.....	81
9.53. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği	82
9.54. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait doğrusal olmayan izoterm grafiği	83
9.55. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm grafiği	84
9.56. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyon/desorpsiyon performansı	84
9.57. Kesikli ve sürekli sistemde adsorpsiyon öncesi ve sonrası gerçek atıksuya ait UV/GB spektrumları....	85
9.58. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait kırılma noktası eğrisi	86
9.59. MKEJ için BM7 çözeltisi ortamında farklı pH değerlerindeki zeta potansiyelleri.....	87
9.60. MKEJ'e ait (a) adsorpsiyon öncesi ve (b) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri	88
9.61. MKEJ'e ait (a) adsorpsiyon öncesi ve (b) adsorpsiyon sonrası EDS spektrumları	89
9.62. MKEJ'e ait (a) adsorpsiyon öncesi ve (b) adsorpsiyon sonrası IR spektrumları.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun aralarındaki fark (Bulut Kocabaş, 2015).....	18
6.1.Literatürdeki bazı boyarmaddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi için kullanılan sorban materyalleri ve deneysel koşullar.....	27
6.2. Çeşitli boyarmadde ve ağır metallerin jeopolimer ile adsorpsiyonuna ait çalışmalar.....	30
8.1. Bazik Mavi 7 boyarmaddesinin bazı özellikleri	35
8.2. MKEJ ile BB7 adsorpsiyonu için kesikli sisteme ait değişkenler ve sınırları	36
8.3. MKEJ ile BB7 adsorpsiyonu için sürekli sisteme ait değişkenler ve sınırları	36
8.4. Tekstil fabrikası atıksuyunun kimyasal analiz sonuçları	38
9.1. Kesikli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için q göre ANOVA tablosu	42
9.2. Kesikli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için % W göre ANOVA tablosu	51
9.3. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, deneysel ve teorik veriler	61
9.4. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine göre seçilen optimum şartlar	64
9.5. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimine göre seçilen optimum şartlar	65
9.6. Sürekli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için q değerlerine göre ANOVA tablosu	67
9.7. Sürekli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için W değerlerine göre ANOVA tablosu	71
9.8. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, deneysel ve teorik veriler	76
9.9. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyonu için q göre seçilen optimum şartlar	78
9.10. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyonu için W göre seçilen optimum şartlar	79
9.11. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonunun doğrusal olmayan kinetik model parametreleri	80
9.12. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna ait doğrusal kinetik model parametreleri.....	81
9.13. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna ait doğrusal olmayan izoterm parametreleri	82
9.14. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna ait doğrusal izoterm parametreleri.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C_0	Çözeltideki başlangıç sorbat derişimi
C_d	Dengede çözeltide kalan sorbat derişimi
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
K_F	Sorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich izoterm sabiti
K_L	Sorpsiyon kapasitesi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti
k_p	Tanecik içi difüzyon hız sabiti
n	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
q	Sorpsiyon kapasitesi
q_d	Dengedeki sorpsiyon kapasitesi
q_n	Sorbanın teorik dolgunluk kapasitesi
q_{mak}	Maksimum tek tabakalı sorpsiyon kapasitesi
q_t	Herhangi bir zamandaki sorpsiyon kapasitesi
R	İdeal gaz sabiti
RH	Organik madde
R_L	Ayırma faktörü
T	Sıcaklık
t	Zaman
V	Hacim

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
W	Adsorpsiyon verimi
β	Ortalama serbest enerji ile ilgili D-R sabiti
ε	Polanyi potansiyeli
ΔX_i	Değişken sınırları arasındaki fark
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AM29	Asit Mavisi 29
AO	Akridin Oranj
ANN	Yapay sinir ağı dizaynı
ANOVA	Varyans analizi
BBD	Box-Behnken dizaynı
BM3	Bazik Mavi 3
BM.R	Brilliant Mavisi R
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BR46	Bazik Kırmızı 46
BV7	Bazik Violet 7
CCD	Merkez karma dizaynı
ÇŞB	Çevre ve şehircilik bakanlığı
DBS	Sodyum Dodesil Benzen Sülfat
dk	Dakika
EC	Elektrokoagülasyon
EDS	Enerji-dağılımlı X ışını spektroskopisi
EFP	Elektrokimyasal-Fenton
g	Gram
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
IR	Infrared Kırmızı Ötesi
KDS-N	Kemaktif D Siyah N
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
m	Kütle
M	Molar
MM	Metilen Mavisi
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
MKEJ	Metakaolen esaslı jeopolimer
MV	Metil Viyole
MV10B	Metilen Viyole 10B
MT	Metil Turuncu
RK45	Reaktif Kırmızı 45
RK195	Reaktif Kırmızı 195
RS5	Reaktif Siyah 5
S.E	Standart Hata
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
ŞPK	Şeker pancarı küspesi
ŞŞPK	Saponifiye şeker pancarı küspesi
ŞŞPK-F	Formaldehit ile modifiye saponifiye şeker pancarı küspesi
ŞŞPK-EKH	Epiklorohidrin ile modifiye saponifiye şeker pancarı küspesi
ŞŞPK-SA	Sitrik asit ile modifiye saponifiye şeker pancarı küspesi
ŞŞPK-FA	Fosforik asit ile modifiye saponifiye şeker pancarı küspesi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
TKM	Toplam Katı Madde
TOK	Toplam Organik Karbon

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda artan nüfusun ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla endüstri hızla gelişerek büyümekte, ayrıca bilinçsiz tüketim artmaktadır. Bunun sonucu olarak da doğa, hızla tahrip edilmektedir. Örneğin; yüksek miktarda kullanılan zirai ilaçlar ile topraklar kirletilirken, uygun olmayan biçimde ve şartlarda yapılan deşarjlar ile hava ve temiz su kaynakları her geçen gün giderek azalmaktadır.

Çevreyi kirleten maddeler arasında fenolikler, alkoller, aldehitler, steroller, poliaromatik hidrokarbonlar, pestisitler, dioksinler, alkilfenolik bileşikler, ilaçlar, boyalar, deterjanlar ve ağır metaller sayılabilir. Bu maddeler, mutajenik, karsinojenik veya toksik etkilerinden dolayı doğrudan doğaya karıştığında, birçok besin zinciri etkilenmektedir (Demir, 2014).

Boyarmaddelerin düşük derişimde bile suya karışmasıyla ışığın suya girişi engellenerek, su altındaki fotosentez reaksiyonu etkilenmektedir. Ayrıca, gaz çözünürlüğünü etkilediği için oksijen seviyesinde azalma gözlenmektedir. Bunun sonucu olarak da sucul ortamda yaşayan aerobik canlıların yaşamları tehlikeye girmektedir (Deniz ve Kahraman, 2015).

Uygun olmayan şekillerde yapılan giderimler ve bir çok endüstriden kaynaklanan boyarmadde atıkları özellikle gelişmekte olan ülkeler için oldukça önemli bir problemdir (Barbosa vd., 2018). Bu nedenle, sulardaki boyarmadde kirliliğinin uygun yöntemler kullanılarak giderilmesi gerekmektedir. Son zamanlarda yüksek giderim verimi elde edebilmek için klasik giderim yöntemlerinin (koagülasyon, flokülasyon, filtrasyon vb.) haricinde, ileri arıtım yöntemleri (ozonlama, fenton, ultrases vb.) ve adsorpsiyon/biyosorpsiyon gibi alternatif giderim yöntemleri geliştirilmiştir.

Adsorpsiyon, özellikle endüstriyel boyarmaddelerin atıksulardan giderilmesi konusunda umut vaat edici bir yöntem olarak görülmektedir. Bu yöntemde, aktif karbon, çamur, kil, kitosan, zeolit gibi materyaller sorban olarak kullanılan maddelerden bazılarıdır

(Nematollahzadeh vd., 2015). Bu maddelere ilaveten, jeopolimer adı verilen mineralojik sorbanlar da son yıllarda adsorpsiyon yönteminde etkili olarak kullanılmaktadır.

Jeopolimer, asidik veya bazik aktivatörlerin varlığında Si ve Al bakımından zengin olan materyallerin reaksiyonuyla oluşan, negatif yüklere sahip boşluklu yapıda bir malzemedir (Novais vd., 2018).

Bu çalışmada, metakaolen esaslı jeopolimer kullanılarak Bazik Mavi 7 (BM7) boyarmaddesinin sulu ortamlardan adsorpsiyon yöntemiyle giderimi incelenmiştir. İstatistiksel deney tasarımı ile, kesikli ve sürekli sistem adsorpsiyon parametreleri belirlenmiştir. Bu amaçla, Box-Behnken dizaynına göre belirlenen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiş ve en uygun çözelti başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, karıştırma süresi, karıştırma hızı, sıcaklık, akış hızı ve kolon çapı tespit edilmiştir. Jeopolimerin desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik potansiyelinin yanısıra, endüstriyel ölçekte kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla sürekli ve kesikli sistem için belirlenmiş optimum şartlarda, gerçek atıksu ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı veriler kinetik modeller ile değerlendirilirken, izoterm modelleri ile denge verileri incelenmiştir. Sorban yapısı IR, SEM/EDS ve zeta potansiyeli ölçümü ile karakterize edilmiş ve sorban-boyarmadde etkileşim mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Elde edilen veriler, metakaolen esaslı jeopolimerin atıksulardan bazik boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında alternatif bir sorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

2. BOYARMADDE

2.1. Boyarmadde Tanımı

Boya ve boyarmadde terimleri çoğu kez birbiriyle karıştırılmaktadır. Boyalar, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmaz ve kazımakla yüzeyden uzaklaştırılabilirler. Kumaş, elyaf gibi materyalleri renkli hale getirmede kullanılan maddeler ise boyarmaddelerdir. Bir reaksiyon sonucu veya afiniteleri sebebi ile kendiliğinden, muamele edildikleri materyallere renk kazandıran kimyasal bileşiklere boyarmadde denir. Boyarmaddeler genellikle cisimlerin yüzeyi ile kimyasal bir etkileşime girer ve boyanan yüzey kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumuna geri dönmez (Bahar, 2011).

Doğal boyarmaddeler hayvansal, bitkisel ve mineral kökenli olmak üzere kendi içerisinde üç ana grupta incelenir. Bitkisel boyarmaddeler uygulama güçlükleri nedeniyle endüstriyel anlamda önem taşımamaktadır. Sentetik boyarmaddeler, doğal kaynaklardan elde edilmeyen, organik kimyasal hammaddelerden üretilmiş boyarmaddelerdir (Bahar, 2011).

Boyarmaddeler genel olarak kromofor ve fonksiyonel grup olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Rengi veren kromofor, boyayı cisme bağlayan yapı ise fonksiyonel gruptur (Arslanoğlu Işık, 2012). Antik boyarmaddelerde görülen kromoforlar nitro, azo, keto, tiyoketo, orto- ve para- gibi halka kromoforlardır. Kromoforlu bileşikler kromojen olarak tanımlanırlar. Foksiyonel gruplar ise asidik veya bazik olup, $-SO_3H$, $-NR_2$ ve $-NHR$ içerirler (Mullai vd., 2017).

2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler, çözünürlüklerine göre suda çözünen ve çözünmeyen olmak üzere iki grupta incelenmektedir.

2.2.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünebilen boyarmaddelerin molekül yapısında iyonik grup bulunması gerekmektedir. Bu iyonik grubun karakterine göre 3 ayrı gruba ayrılmaktadır.

Suda çözünen anyonik boyarmaddeler: Karboksilli ve sülfonik asitlerin tuzları gibi suda çözünürlüğü sağlayan gruplar içerirler. Farklı bir gruplandırmada asitve direkt boyarmaddeler olarak adlandırılma boyarmaddeler bu gruba dahildir (Biçer, 2010).

Suda çözünen katyonik boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (-NH₂), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (COOH)₂ gibi organik asitler kullanılmaktadır (Arslanoğlu Işık, 2012).

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunmakta ve bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranırlar (Arslanoğlu Işık, 2012).

2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Bu tür boyarmaddeler her tür organik çözücü içinde çözünebilen maddeler olduklarından solvent boyaramaddeler olarak da adlandırılırlar ve yüzeye bir sprey yardımıyla uygulanabilirler (Biçer, 2010)

Pigmentler: Elyaf ve diğer maddelere karşı ilgisi olmayan ve boyarmaddelerden farklı yapıdaki bileşiklerdir (Arslanoğlu Işık, 2012).

2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Asidik boyarmaddeler: Bu tip boyarmaddelerin çoğu bir ya da daha fazla sülfonik ya da karboksilik asit tuzları barındıran fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır (Moody ve Needles, 2004).

Mordan boyarmaddeler: Metal tuzlarıyla reaksiyona giren asidik bir boyarmaddedir. Mordan boyarmaddeleri mordan diye adlandırılan gruplar içermektedir. Bu gruplar krom, alüminyum, bakır, demir, kurşun ve kobalt gibi metallerden oluşmaktadır (Moody ve Needles, 2004).

Bazik boyarmaddeler: Amin türevi katyonik boyarmaddelerdir. Bazik boyarmaddeler genelde akrilik ipliklere uygulanırlar. Çünkü, bu tip boyarmaddeler normalde öncesinde asit boyarmaddesiyle boyanmış dokumanın bir sonraki iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Mullai, 2017).

Direkt boyarmaddeler: Direkt boyarmaddelerin önbaskın grupları sülfonat azo boyalardan oluşmaktadır. Genellikle uzun, koplaner molekül yapısına sahiplerdir. Asit boyarmaddelerine benzemelerine rağmen direkt boyarmaddeler genellikle yüksek molekül ağırlığına sahiptirler (Broadbent, 2001).

Vat boyarmaddeler: Doğal olarak suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Çözünebilmesi ve kumaşa geçebilmesi için alkali tuzlar ile zayıflatılmaktadır. Bu boyarmaddeler mordan ilave edilmez ise pamuk, keten ve yapay ipeklerde kullanılmaktadır. Eğer mordan ilave edilirse yün, naylon, polyester ve akrilik kumaşların boyanmasında kullanılmaktadır (Mullai, 2017).

Reaktif boyarmaddeler: Bu tür boyarmaddelerin dokuya tutunması kovalent bağ kuvvet ile gerçekleşmektedir. Başlangıçta selüloz bazlı iplikler için kullanılmış olan reaktif boyarmaddeler, günümüzde akrilik ve naylon ipliklere uygulanmaktadır (Mullai, 2017; Karagöz, 2015).

Dispers boyarmaddeler: Dispers boyarmaddeler temelde düşük molekül ağırlığına sahip non-iyonik mono-azo ve antrakinon türevidir. Polar yapısından dolayı suda çözünürlükleri azdır. Piyasada toz ya da macun formunda bulunurlar. Genelde selüloz materyallerin boyanması için kullanılırlar. Günümüzde akrilik ve naylon ipliklerde de kullanılmaktadır (Broadbent, 2001; Mullai, 2017).

Sülfür boyarmaddeler: Vat boyarmaddesinin bir türüdür. Sülfür boyarmaddeleri sodyum polisülfatın suda veya alkol çözeltisi içerisinde organik maddelerle ısıtılması sonucu oluşmaktadır. Organik madde olarak aminler, nitro bileşikleri, fenol ve türevleri kullanılmaktadır (Broadbent, 2001).

2.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Azo boyarmaddeler: En yaygın kullanılan boyarmaddeler arasındadır ve en az bir tane $-N=N-$ çift bağ yapısından oluşmaktadır. Azo gruplar yapıdaki aromatik gruba bağlanmaktadır (Gürses vd., 2016).

Nitro boyarmaddeler: Yapılarında bir ya da daha fazla elektron verici grupla konjuge nitro ya da nitrozo gruplarını içermektedir. Nitrozo bileşikler kendi kendilerine boyama özelliğine sahip değildir fakat asit boyarmaddelerinin yeteneklerine sahiptirler (Gürses vd., 2016).

Polimetin boyarmaddeler: Polimetin boyarmaddeleri birbirlerine konjuge olmuş karbon ve fonksiyonel gruplar ($R_1=C-C=C-R_2$) içeren büyük ve renkli bileşiklerdir. Bu tür boyarmaddeler genellikle fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır (Çelik,2011).

Arilmetin boyarmaddeler: Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri $Ar-X-Ar$ şeklinde gösterilmektedir. Bu formülde X, $-CH=$ veya $-N=$ şeklindedir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların azo analoglarında X'le gösterilen bu grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır (Öçsoy, 2019).

Aza [18] annulen boyarmaddeleri: Bu sınıftaki boyarmaddeler 18π elektronlu ve konjuge çift bağlarla bağlanmış heterosiklik halka içerirler. Kâğıt, deri, plastik ve baskı boyamacılığında kullanılırlar (Çelik,2011).

Karbonil boyarmaddeler: Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge olmuş karbonil grupları içerirler. Genellikle elyaf boyanmasında kullanılırlar(Çelik,2011).

Kükürt boyarmaddeleri: Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen suda çözünmeyen, renkli organik bileşiklerdir. Genel yapıları B-S-S-B şeklindedir (Öçsoy,2019).

2.3. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Artan nüfusun taleplerini karşılamak amacıyla boyarmadde kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Kent içinde ya da yakın çevresinde kurulmuş olan ve alıcı ortamlara çok yoğun kirlilik veren kimya, tekstil, kâğıt, deri, plastik, gıda ve kozmetik gibi endüstrilerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bu endüstriler, boyarmaddeler ya da pigment ürünlerini boyamada kullanmaktadır. Sucul çevre içerisinde bulunan boyarmaddelerin başlıca üç kaynağı bulunmaktadır. Bunlar; boyarmadde üreticileri, boyarmadde kullanıcıları (tekstil, kâğıt endüstrisi vb.) ve üretilen üründen sızan evsel kökenli deşarjlardır (Birgül, 2006). Evsel deşarjlarda çok yoğun olmasa da, boyarmadde üretici ve boyarmadde kullanıcı endüstrilerde yüksek miktarda boyarmadde deşarjı gerçekleşmektedir.

2.4. Boyarmaddelerin Çevreye Etkileri

Kimyasal ve fotolitik kararlılık tasarlanan boyarmaddeler, doğada uzun süre dayanıklılık göstermektedir. Bu yüzden, özellikle sucul ortamdaki canlıların hayatları tehlikeye girmektedir. Örneğin; trifenilmetan boyarmaddelerinin tatlı su balıklarını zehirlediği bulunmuştur. Genel olarak katyonik boyarmaddelerin su yosunları için çok kuvvetli toksik etkisinin olduğu gözlenmiştir. Bunun dışında sucul ortamdaki boyarmaddelerin, mikrobiyal oksidasyon proseslerini, mikroorganizma popülasyonlarını ve onların aktivitelerini de etkilediği rapor edilmiştir (Kaçar, 2013).

Bazı serbest amino grupları ile bazı azo boyarmaddeler haricinde, arıtılmış formdaki azo boyarmaddeler direkt olarak çok az kanserojen etki göstermektedir. Ancak, azo boyarmaddelerin gideriminde azo boyarmaddesinin zincirlerinin kopması ile aromatik aminler meydana gelmektedir. Bunların özellikle, mesane kanserine yol açtığı bulunmuştur. Boyarmaddelerin toksisitesinin akut olarak insan ölümüne çok fazla etkisi yoktur. Fakat bazı yaygın kullanılanların egzama gibi deri hastalıklarına neden olduğu görülmüştür (Kaçar, 2013).

Asit boyarmaddeleri ise düşük moleköl ağırlıkları ve yüksek çözünürlükleri nedeniyle, koagölasyon veya karbon adsorpsiyonuyla da etkin bir şekilde giderilebildiğinden, çevre için tehlike oluşturmamaktadır (Eren, 2009).

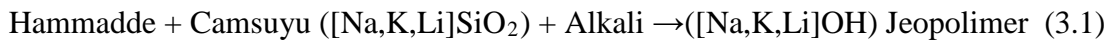
3. JEOPOLİMER

3.1. Jeopolimer Tanımı

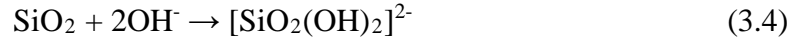
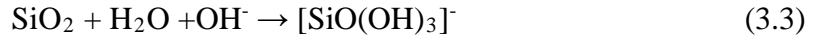
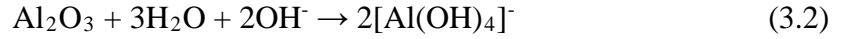
Jeopolimerler, oksijenle, tetrahedral silisyum ve alüminyum monomerlerin gelişigüzel birleşmeleri sonucu oluşmuş inorganik polimerlerdir (Falah vd., 2016). Kaolen, bentonit, diatomit gibi jeolojik kökenlerden veya cüruf, biyokütle, kül, kırmızı çamur, geri kazanılmış cam ve ağır metal gibi endüstriyel atıklardan elde edilebilmektedir. Jeopolimerler, boşluklu yapıya ve kation değişim özelliğine sahiptir. Bu özellikleri, boyarmadde ve metal gideriminde etkili alternatif bir sorban olarak kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır (Barbosa vd., 2018).

3.2. Jeopolimerizasyon

Jeopolimerizasyon süreci uçucu kül, kömür cürufu, yüksek fırın cürufu, silis dumanı gibi endüstriyel atık; volkanik tuf, ufalanmış doğal başkalaşım kayalar ya da 750 °C'da fırınlanmış kaolenit kili (metakaolenit) gibi dehidrasyona uğramış alumino-silikat yapısındaki katımlarla, alkali silikat ve alkali tuzların düşük ısıda tepkimeye girmesi ile başlar. Süreç, Al ve Si'un çözünmesini, çözünen maddelerin taşınmasını ve ardından silika-aluminat yapısında üç boyutlu ağ yapısının oluşmasını (polikondenzasyonu) içerir. Jeopolimerizasyon reaksiyonu genel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir (Kurt, 2016).



Reaksiyon sırasında alkali ortam, hidroksil iyonlarının etkisiyle silikat ve aluminatların çözünmesini hızlandırmaktadır. Ayrıca alkali tuz ile birlikte camsuyu yani sodyum silikat (Na_2SiO_3) veya sodyum aluminat ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, gibbsit) da kullanılmaktadır. Böylece, hammaddedeki ana bileşenler daha düzenli çözünebilmekte ve jeopolimer malzeme özellikleri iyileşmektedir. Bu kimyasalların eklendiği çözeltiler katı-jel çözeltiler olarak adlandırılır. Hidroliz ve çözünme reaksiyonları denklem 3.2, 3.3 ve 3.4'de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir (Kurt, 2016).



Çözünme reaksiyonları sonrasında jeopolimerizasyon üç boyutlu oligomer makro moleküler yapıyı oluşturacak şekilde devam eder. Alümina silikat hidratların ısıtılması ile hidroksil iyonları su oluşturacak şekilde ayrışır ve böylece Si, O ve Al arasında bağlar oluşur. Si ile O arasındaki bağlar daha kuvvetli olduğu için, üç boyutlu yapı oluşumunda Si/Al oranının yüksek olması jeopolimer malzemeye yüksek dayanım özelliği kazandırmaktadır (Kurt, 2016).

Si/Al oranının 1 olduğu durumlarda zeolit kristaline benzeyen tuğla seramik ve yangından koruyucu ürünler elde edilebilir. Bu oran 2 olduğunda yine seramik amorf arası yapıda jeopolimer çimento ve betonu sentezlenebildiği gibi, biraz daha ileri teknoloji ile radyoaktif atıkların istiflenmesi için gerekli yapılar üretilebilmektedir. Oranın 3 olduğu durumlarda akışkan polimerik karakter biraz daha artmakta, böylece fırın kaplamaları, fiber glass yangından koruyucu kaplamalar ve 1000 °C'ye dayanabilen malzemeler üretilebilmektedir. Bu oran 3'ün üzerine çıktığında ise dolgu malzemesi köpükler elde edilmektedir. Si/Al>15 olduğunda 2 boyutlu moleküler ağ yapısında jeopolimer pastası oluşmakta ve bu yapı savaş uçakları için yangın ve ısı dayanımı yüksek nanokompozit malzemelerin üretiminde kullanılabilmektedir (Kütük, 2013).

3.3. Jeopolimer Oluşumunu Etkileyen Faktörler

3.3.1. Kür sıcaklığı ve zamanı

Kürleme, genelde daha mukavemetli, sağlam ve sert jeopolimer elde etmek için yapılmaktadır. Sertleşme için kürleme sıcaklığı ve zamanı oldukça önemlidir. Jeopolimerizasyon için oda sıcaklığı uygun olmadığı için, reaksiyon daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir. Ayrıca, zamanla jeopolimer karışımının granül yapısında kırılma meydana gelebileceği için kürleme zamanı da oldukça önem kazanmaktadır (Yıldızay, 2013).

3.3.2. Su içeriği

Su içeriği, jeopolimer jelinin yapısı ve ürün özelliklerinin yanında, reaksiyon hızını da önemli ölçüde etkiler. Hidroliz sırasında su miktarı yüksek olduğunda, reaksiyon daha hızlı gerçekleşmesine rağmen, polikondenzasyon reaksiyonu olumsuz etkilenmektedir. Ayrıca, malzemenin çatlaksız olması için de su miktarı çok önemlidir. Malzemenin kür sırasında çatlamaması için yeterince nem olmalıdır. Jeopolimerizasyon reaksiyonu sırasında moleküler zincirin oluşması için gerekli olan iyonların taşıma aracılığını da su yapar. Jeopolimerlerde karışım aşamasında kullanılan su, işlenebilirlik için kullanılmakta, kür ve kuruması sırasında içerisinde süreksiz nano boşluklar bırakarak jeopolimeri terk etmektedir. Bu durum jeopolimere hafiflik, ısı yalıtımı ve yangın dayanımı gibi olumlu özellikler kazandırmaktadır (Kütük, 2013).

3.3.3. Sodyum hidroksit (NaOH) derişimi

Yüksek miktarda NaOH ilave edilmesi CH formunu bozmakta ve kimyasal çözünmeyi artırabilmektedir. Ortamdaki CH bileşenin azalması jeopolimer malzemenin üstün mukavemet ve gerilme özelliği kazanmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla yüksek miktarda NaOH, jeopolimer malzemeye yüksek mukavemet getirmektedir (Al Jumaili, 2018).

3.4. Jeopolimerin Kullanım Alanları

İnorganik bir polimer materyal olan jeopolimer, kalıp ve çimento gibi yapı ürünlerinden atık yönetiminde kullanılan immobilizasyon teknolojilerine kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir (Li vd., 2006). Fernandez-Pereira ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, anotlama endüstrisinden çıkan atık alüminyum çözeltileri kullanılarak kömür, uçucu kül ve jeopolimer temelli fırın çamurunun sentezi gerçekleştirilmiştir (Fernandez-Pereira vd., 2018). Bir diğer çalışmada, hazırlanan jeopolimer, asfalt üretiminde kullanılmıştır (Tang vd., 2018). Villaquiran-Cacedo ve Mejiaa de Gutierrez (2018) ise yaptıkları bir çalışmada jeopolimer malzemedan seramik malzeme sentezlemiştir.

Yapı malzemesi üretiminde yaygın bir kullanım alanına sahip olan jeopolimerlerin, son yıllarda boyarmadde ve ağır metal giderimi amacıyla da kullanıldığı çalışmalar söz

konusudur. Maleki ve arkadaşları, 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada jeopolimer ile metilen mavisini sudan uzaklaştırmayı başarmışlardır (Maleki vd., 2018). Ağır metal gideriminde ise gözenekli uçucu kül esaslı jeopolimer yanında, metakaolen esaslı jeopolimerler adsorban olarak kullanılmıştır (Onutai vd., 2019; Cheng vd., 2012; Siyal vd., 2018). Jeopolimerlerin adsorpsiyon amaçlı kullanımına ilişkin çalışmalar Bölüm 6.2’de daha detaylı olarak verilmiştir.

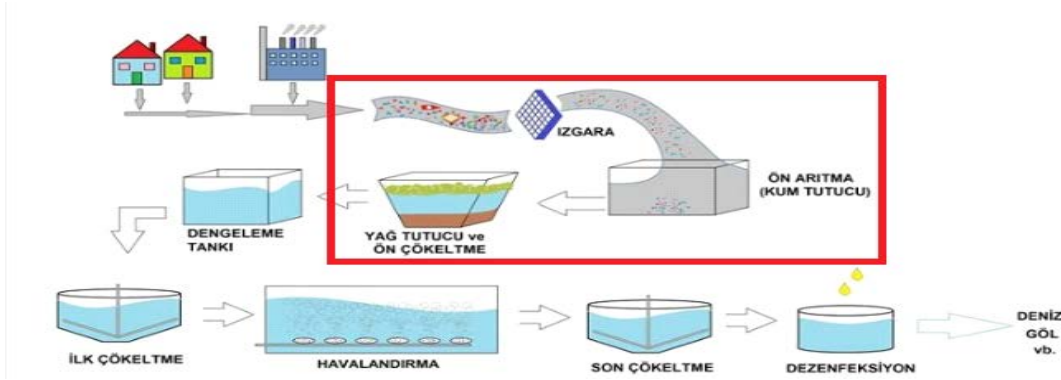
4. ATIKSULAR VE ARITIM YÖNTEMLERİ

Atıksular, endüstriyel ya da evsel kaynaklı olabilmekte, ancak içerisindeki kirletici parametreler genellikle benzer olmaktadır. Herhangi bir evsel atıksuda, KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), BOİ (biyolojik oksijen ihtiyacı), TKM (toplam katı madde), azot, fosfor ve mikroorganizma gibi parametrelere dikkat edilmesi gerekmektedir. Endüstriyel atıksuların içeriği faaliyet alanına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Örneğin; gıda endüstrisinde organik madde miktarı yüksek olduğundan bu tip endüstrilerin atıksuyunda BOİ değerleri yüksektir. Kimya endüstrisi atıksularında yağ, fenol, ağır metal, sıcaklık gibi kirleticiler bulunmaktadır. Tekstil endüstrisinde ise ağır metal, tuz, sıcaklık ve renk gibi kirleticiler yer almaktadır. Bu parametrelerin, su kirliliği kontrolü yönetmeliğinde belirtilen sınır değerlerin üzerinde olması, çevreyi olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılması veya azaltılması amacıyla çeşitli arıtım yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemler genel olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır.

4.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri, atıksu içerisinde bulunan çeşitli boyutlardaki katı parçacıkların fiziksel olarak giderilmesi için kullanılan yöntemlerdir. Atıksuyun içerisinde bulunan büyük boyuttaki parçalar, kimyasal ve biyolojik giderim öncesi bu yöntem kullanılarak sistemden ayrılmaktadır. Böylece, tesis borularının tıkanması ve tesis içerisinde suyun kirlilik yükünün azaltılması amaçlanmaktadır. Bu süreçte ızgaralar ve elekler, kum ve yağ tutucular kullanılmaktadır (Yılmaz, 2014).

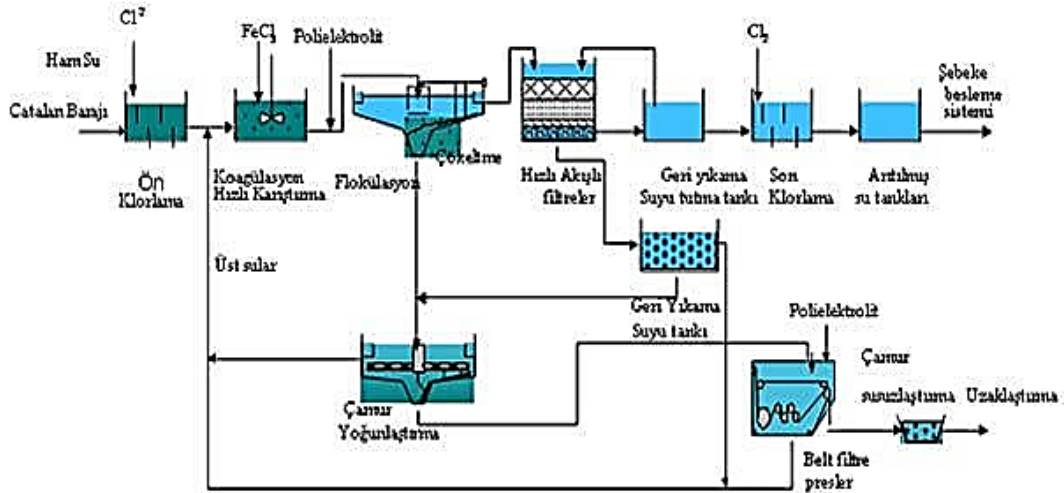
Bunun dışında membran filtrasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, koagülasyon ve flokülasyon gibi yöntemler de fiziksel arıtım yöntemleri arasındadır (Tanrıseven Altun, 2013).



Şekil 4.1. Fiziksel arıtımı gösteren şema (<https://atiksuaritmasistemi.tumblr.com/>)

4.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

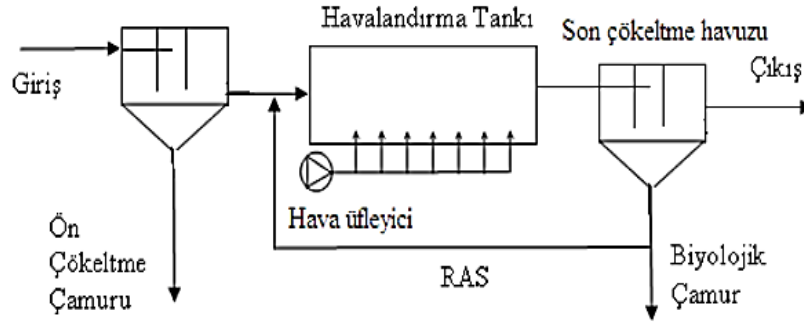
Atıksu içerisinde bulunan kirleticilerin kimyasal reaksiyonlar sonucunda giderildiği yöntemlerdir. Kimyasal arıtım yöntemleri, genellikle fiziksel ve biyolojik arıtım yöntemleriyle birlikte kullanılmaktadır. Kimyasal arıtım yöntemleri kullanılırken, gerekli kimyasalın ve miktarının seçimi önemli bir kriterdir. Giderim verimini artırmak için yüksek miktarlarda kimyasal ilave edilmesi durumunda toplam çözünmüş katı derişimi artmaktadır. Böylece diğer süreçlerin yükü artmaktadır. Kimyasal arıtımın diğer bir dezavantajı da kimyasal ve enerji maliyetidir (Tchobanoglous ve Burton,1991).



Şekil 4.2. Kimyasal arıtımı gösteren şema (ASKİ, 2017)

4.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtım yöntemleri, temelde mikroorganizmalar yardımıyla gerçekleştirilen arıtım yöntemleridir. Bu yöntem aerobik, anaerobik ve aerobik-anaerobik şekilde uygulanabilmektedir. Biyolojik arıtım diğer arıtım yöntemlerine göre daha ucuz, çevreci ve daha az çamur oluşturduğu için tercih edilen bir yöntemdir (Tanrıseven Altun, 2013; Kocaer, 2002). Biyolojik arıtım sırasında bakteri, mantar ve alg grupları kullanılmaktadır. Biyolojik arıtım, temelde organik maddelerin giderimi, nitrifikasyon, denitrifikasyon ve atık stabilizasyonunda kullanılmaktadır. Moleküler olarak parçalanması zor olan bazı boyarmaddelerin (azo boyarmaddeler) gideriminde de kullanımı yaygınlaşmaktadır. (ÇŞB, 2013a ; Tchobanoglous ve Burton,1991).



Şekil 4.3. Biyolojik arıtımı gösteren şema (ÇŞB, 2013b)

4.4. İleri Arıtım Yöntemleri

İleri arıtım yöntemlerinin temelinde, hidroksil radikali (OH^*) gibi seçici olmayan geçici oksidasyon türlerinin varlığı ile giderim yatmaktadır. Bu radikaller, çoğunlukla organik bileşiklerle reaksiyona girmektedir. Hidroksil radikalleri kısa yaşam sürelerine sahip olmasına, rağmen ozon (O_3), klor ya da hidrojen peroksitten (H_2O_2) daha yüksek oksitleme potansiyeline sahiptirler. İleri arıtım yöntemlerinde hidroksil radikalleri genellikle ozon, hidrojen peroksit, ultraviyole (UV) ışını, ultrases (US), demir (Fe) ve demir tuzlarıyla birlikte kullanılmaktadır (Çatalkaya, 2010).

4.4.1. Fotokimyasal yöntemler

Hidroksil radikalleri; O₃, H₂O₂ gibi güçlü oksidasyon ajanlarıyla ya da demir, mangan, titanyum oksit gibi katalizörlerle üretilmektedir. Bazen de bu üretim UV ışınlarıyla desteklenmektedir (Eşitlik 4.1) (Deghles, 2016).



Literatürdeki birçok çalışmada, fotokimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Fakat bu yöntemlerin KOİ, TOK (toplam organik karbon) ve toksisite değerlerine herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Deghles, 2016).

4.4.2. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ve iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Bir elektrokimyasal reaktör anot, katot, iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta, yükü reaksiyona giren türler alır ve böylece oksidasyon durumunda azalmaya sebep olurlar. Anottaki yük ise reaktif türlerden elektrota geçer. Böylece, oksidasyon durumunda artma meydana gelir (Manav, 2014). Elektrokimyasal yöntemler, temelde elektrokoagülasyon (EC), elektrokimyasal-fenton (EFP) ve elektrooksidasyon yöntemlerinden oluşmaktadır. Bu yöntemler, ayrı ayrı ya da birlikte de kullanılabilir (Othman, 2018).

4.4.3. Ozonlama yöntemleri

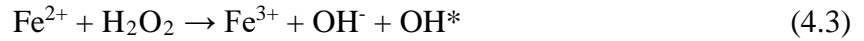
Ozon, su içerisinde oksijenden daha iyi çözünebilen bir molekül olmasına rağmen kendiliğinden çözünmemektedir. İnorganik ve organik tuzlar ve hidroksil iyonları bu çözünmeyi daha da hızlandırmaktadır. Ayrıca ozon, asetik asit, asetik anhidrit, propiyonik asit, propiyonik anhidrit, dikloroasetik asit, kloroform ve karbon tetraklorür içerisinde suya göre daha fazla çözünmektedir. Fakat O₃, kendiliğinden çözünme göstermemektedir. O₃ elde edebilmek için elektriksel deşarj, perklorik asitin elektrolizi ve UV-C lambalarıyla iritasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Elektriksel deşarj yöntemiyle O₃ eldesi Eşitlik 4.2 gösterilmektedir (Alaton, 2005).



Ozon, su ve atıksu giderim tesislerinde suyun dezenfeksiyonu, KOİ azaltma ve BOİ giderilmesi, ÇO (çözünmüş oksijen) miktarının artırılması, koku, renk ve tat kontrolü ve bulanıklığın giderilmesi için kullanılmaktadır (Alaton, 2005). Bu tesislerde ve literatürde O₃ tek başına kullanılabildiği gibi, bunun yanında O₃/UV, O₃/H₂O₂ ve O₃/H₂O₂/UV kombinasyonları da kullanılmaktadır.

4.4.4. Fenton yöntemi

Fenton yöntemi, H₂O₂ ve Fe²⁺ tuzlarının doğrudan suya ilave edilmesiyle gerçekleşen bir arıtım yöntemidir. Bu süreç, aslında dört adımda gerçekleşmektedir. Öncelikle ortamın pH değeri düşürülmekte, daha sonrasında uygun pH aralığında (3-5) H₂O₂ katalitik dekompozisyon yoluyla OH* radikallerine dönüşmektedir. Oluşan OH* radikalleri de, aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi organik maddelerle (RH) reaksiyona girerek hızlı bir giderim yapmaktadır. Üçüncü adımda ortam nötrleştirildikten sonra çökeltme gerçekleşmektedir. Fenton yöntemi, diğer yöntemlere göre daha kolay ve daha ekonomik olması açısından da tercih edilmektedir (Lee vd., 2008; Gökkuş vd., 2010)



4.4.5. Ultrases yöntemi

Ultrases yöntemi, ses dalgalarıyla desteklenen ve geliştirilen bir kimyasal oksidasyon yöntemidir. Ultrasonik sistemde önce elektrik enerjisi voltaj ve akım halinde transdusera uygulanır, transduserda bu enerji mekanik enerjiye dönüşür. Yayılan ses dalgaları, bir akustik enerji oluşturur ve son olarak da ortamda oluşan kavitasyon baloncukları patlayarak kavitasyon enerjisini ortama yayarlar. Ultrases sürecinde uygun sıcaklık ve basınçta, sucul ortama verilen ses dalgaları suyun fiziksel ve kimyasal bileşimini değiştirerek sıvı içerisinde H, OH*, H₂O₂ gibi radikaller oluşmasına neden olmaktadır. Böylece, sudaki kirletici türlerinin daha az zararlı olan karbondioksit (CO₂), azot (N₂) gibi türlere dönüşmesini sağlamaktadır (Yılmaz, 2014).

5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir fazdaki iyon veya molekülün diğer fazda bulunan yüzeyin üzerinde yoğunlaşması olarak tanımlanabilmektedir. Adsorplayan yüzeye adsorban, bu yüzey üzerine adsorplanan maddeye ise adsorbat denilmektedir. Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyon değişimi olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilmektedir (Barışık, 2009).

Fiziksel adsorpsiyonda çekim kuvveti düşük olduğu için, adsorbat sadece adsorbanın yüzeyinde tutunmaktadır. Bu yüzden, bu tip adsorpsiyon genellikle tersinirdir. Oysa kimyasal adsorpsiyonda adsorbat, yüzeye daha kuvvetli güçler ile bağlanmaktadır. Bu yüzden bu tip adsorpsiyonlar genellikle tersinmezdir (Barışık, 2009). İyon değişiminde ise, zıt elektrik yüküne sahip adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim önem taşımaktadır. İyi bir adsorpsiyon gerçekleşebilmesi için adsorplanan maddenin elektrik yükünün fazla olması ve iyon çapının küçük olması önemli bir etkidir (Orbak, 2009). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 5.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun aralarındaki fark (Bulut Kocabaş, 2015)

FİZİKSEL ADSORPSİYON	KİMYASAL ADSORPSİYON
Sorban adsorbat arasında (normal sıcaklıklarda) gözlemlenebilir.	Sorban ile adsorbat arasında kimyasal enerji gerekmektedir.
Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve adsorpsiyon, sıcaklığın artmasıyla azalır.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça artar.
Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Tek ya da çok tabakalı olabilmektedir.	Sadece tek tabakalı gerçekleşmektedir.
Yüksek sıcaklık ve basınçta kolayca tersinir olarak gerçekleşmektedir.	Tersinmezdir.

5.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon verimine etki eden başlıca faktörler bu bölümde açıklanmıştır.

5.1.1. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak adsorpsiyon veriminin artması veya azalması şeklinde etki etmektedir. Ayrıca, sıcaklığın artmasıyla çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban gözeneklerine doğru hareketi ve sınır tabakasından difüzyon oranı artmaktadır (Uslu, 2014). Barnie ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, krom(VI) iyonunun iki farklı kaynaktan alınan toprak üzerinde adsorpsiyonu incelemiştir. Çalışmada 15, 25 ve 35°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta elde edilen sonuçlara göre, sistemin endotermik olduğu ve en iyi verimin 35°C'de gerçekleştiği gözlenmiştir (Barnie vd., 2018). Bir diğer çalışmada ise farklı parametreler incelenerek biyokömürün kurşunu adsorplama performansı araştırılmıştır. 298, 307 ve 318°K'de yapılan çalışmalar sonucunda, en uygun sıcaklığın 298°K olduğuna karar verilmiştir (Petrovic vd., 2016).

5.1.2. pH etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biri de pH değeridir. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları, sorban yüzeyine adsorbe oldukları için çözelti pH'ı diğer iyonların adsorpsiyonu için önemli hale gelmektedir. Boyarmadde adsorpsiyonunda en belirleyici parametre çözeltinin pH değeridir. Örneğin, anyonik bir boyarmadde adsorpsiyonunda çözelti pH'ı yüksek olduğunda, derişimi artan OH^- iyonları boyarmadde yapısındaki anyonik türler ile rekabete girmektedir. Ayrıca sorban yüzeyinde de aynı yükler karşı karşıya geldiği için elektriksel olarak itme gerçekleşmektedir (Bulut Kocabaş, 2015). Wang ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, krom(VI)'nın biyokömür üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada, pH değerinin de aralarında olduğu bazı parametreler incelenmiştir. Deneyle 2 ile 10 arasında değişen pH değerlerinde gerçekleştirilmiş ve en iyi verimin pH 2 değerinde elde edildiği tespit edilmiştir (Wang vd., 2016). Bir diğer çalışmada ise, Asit Mavi 29 boyarmaddesinin bazik özellikli Purolite A-850 reçinesi üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen verilere göre, başlangıç pH değerindeki değişimler adsorpsiyon kapasitesini çok önemli oranda değiştirmese de pH değeri yükseldikçe, adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmüştür (Wawarzkiewicz ve Hubicki, 2009).

5.1.3. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorban yüzeyi, adsorpsiyonun hızını ve miktarını belirlemekte olup adsorpsiyon verimi genellikle sorbanın yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Ayrıca, sorbanın gözenekliliği de adsorpsiyonda etkili bir parametredir. Çünkü sorbanın gözenekliliği arttıkça yüzey alanı artmaktadır. Fakat gözenek çapı adsorbatın moleküllerinin çapı ile uyumlu olmalıdır. Adsorpsiyon hızı gözenek difüzyonu tarafından belirleniyor ise, gözenekliliğin fazlaca artması direnci arttıracığından adsorpsiyonu sınırlamaktadır. Ayrıca tanecik boyutu küçüldükçe yani yüzey alanı arttıkça, adsorplanan madde miktarı da artmaktadır (Uslu, 2014; Orbak,2009). Kara ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada *S.albus* biyokütlesinin modifiye öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri incelenmiştir. *S.albus*'un modifikasyondan önce heterojen ve pürüzlü bir yüzeyi varken, APDC ile modifikasyondan sonra yüzeyin daha düzgünleşerek boyarmaddenin biyosorpsiyonu için uygun hale geldiği görülmüştür (Kara vd., 2012). Elbağlı (2016) tarafından yapılan bir çalışmada küre ve film halindeki aktif karbon-kil-aljinat sorban maddesi kullanılarak metilen mavisi boyarmaddesinin giderimi incelenmiştir. Çalışmada, sorban yüzeyindeki gözeneklilik arttıkça difüzyonun kolaylaştığı belirtilmiştir (Elbağlı, 2016).

5.1.4. Karıştırma hızı

Genellikle karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon veriminde artış gözlenmektedir. Çünkü, karıştırma hızının artmasıyla adsorban ile adsorbat arasında etkileşim artmakta, böylece adsorban yüzeyine tutunma hızı ve miktarı artmaktadır. Fakat bazen de yüksek karıştırma hızı adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olmaktadır (Uslu, 2014). Hiew ve arkadaşları üç boyuta indirgenmiş granit oksit aerojel (rGOA) ile sularadaki diklofenak maddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimini araştırmışlardır. Çalışma sırasında sıcaklık, başlangıç derişimi, sorban miktarı ve karıştırma hızının etkisi birlikte incelenmiştir. Karıştırma hızı için 125, 150, 175, 200 ve 225 rpm olmak üzere beş farklı değer seçilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi sorban miktarı 0,3 g/L'nin altında, başlangıç konsantrasyonu 250 mg/L'nin üzerinde, sıcaklığın 35°C derecenin üzerinde ve karıştırma hızının 175 rpm'in üzerinde olduğu durumlarda elde edilmiştir (Hiew vd., 2019). Başka bir çalışmada ise hexadesilpiridinyumklorür (HDPCl) ve Sodyum dodesil benzen sülfat (DBS) yüzey aktif maddelerinin Fe⁰ nanoparçacık ile giderimi incelenmiştir. Karıştırma hızı

olarak 200, 250, 300, 350 ve 400 rpm olarak değiştirilmiş ve en iyi adsorpsiyon veriminin 300 rpm de bulunduğu belirtilmiştir (Abd El-Lateef vd., 2018).

5.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon, temelde dört basamaktan oluşmaktadır. Bunlar:

1. Adsorbat molekülleri, adsorbanı kaplayarak film tabakasına difüze olur.
2. Film tabakasına gelen adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerine difüze olur.
3. Adsorbat molekülleri sorban yüzeyindeki boşluklara doğru hareket ederek adsorpsiyonun oluşacağı bölgelere difüze olurlar. Bu süreç tanecik içi difüzyon olarak adlandırılır.
4. Adsorbat, sorbanın gözenek yüzeyinde tutunur. Bu olaya da sorpsiyon adı verilir (Arıkan, 2016).

Adsorpsiyon kinetiğini anlayabilmek için farklı matematiksel denklemler geliştirilmiştir. Bunlardan en temel olanları yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelidir. Bunların dışında, tanecik içi difüzyon modeli de adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla kullanılan yaygın modellerdendir.

5.2.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli

Adsorpsiyon hızının sorban yüzeyindeki boşluk sayısıyla doğru orantılı olduğunu öne süren bu modele ait denklem Eşitlik 5.1'de gösterilmektedir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_d - q_t) \quad (5.1)$$

Denklemin $t=0$ dan $t=t$ ye ve $q_t=0$ dan $q_t= q_t$ ye kadar integrali alındığında aşağıdaki doğrusal eşitlik elde edilir.

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (5.2)$$

Burada;

t : Zaman (dk),

k_1 : Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti (1/dk),

q_d : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

q_t : t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) olarak tanımlanmaktadır.

t 'ye karşılık $\ln(q_d - q_t)$ grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi adsorpsiyon hız sabitini (k_1) verir (Lewinsky, 2007).

5.2.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli

Yalancı-ikinci-dereceden kinetik eşitliği aşağıdaki gibidir (Ho ve McKay, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_d - q_t)^2 \quad (5.3)$$

$t=0$ dan $t=t$ ye ve $q_t=0$ dan $q_t=q_t$ 'ye kadar integrali alındığında eşitlik aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \quad (5.4)$$

Burada;

k_2 : Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (g/mg.dk)

t 'ye karşılık t/q_t grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $1/q_d$, doğrunun kesim noktasından ise k_2 değeri belirlenir (Lewinsky, 2007).

5.2.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Tanecik içi difüzyon modeli (Weber ve Morris), adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan bir modeldir. Bu modele ait eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (5.5)$$

Burada;

k_p : Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dk}^{-1/2}$)

C : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit (mg/g) olarak tanımlanmaktadır.

$t^{1/2}$ ye karşılık q_t grafiği doğrusal kısmın orijinden geçmemesi, sistemde hız kontrol eden tek basamağın tanecik içi difüzyon olmadığını göstermektedir (Mahramanlıoğlu vd., 2002).

5.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, kirleticinin adsorban ile etkileşim mekanizmasının açıklanmasını sağlamaktadır. Ayrıca, sorbanın yüzey özellikleri, kapasitesi ve adsorpsiyon sisteminin etkin bir şekilde tasarlanmasına yardımcı olmaktadır (Foo ve Hameed, 2010). Bu amaçla kullanılacak birçok izoterm eşitliği mevcut olmakla birlikte, en bilinen ve en yaygın uygulanan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) modelleridir (Abak, 2008).

5.3.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermine (Langmuir, 1918) göre adsorpsiyon, homojen ve tek tabakalı gerçekleşmekte olup, adsorplanmış moleküller arasında etkileşim gerçekleşmemektedir (Abak, 2008). Langmuir izotermine ait denklem Eşitlik 5.6'da gösterilmektedir.

$$q_d = \frac{q_{\text{mak}} K_L C_d}{1 + q_{\text{mak}} K_L} \quad (5.6)$$

Bu denklem doğrusallaştırıldığında aşağıdaki eşitlik meydana gelmektedir.

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{\text{mak}}} + \frac{1}{q_{\text{mak}} K_L C_d} \quad (5.7)$$

Burada;

q_{mak} : Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mol/g),

K_L : Langmuir izoterm sabitini (L/mol) göstermektedir.

Langmuir izoterm sabiti, K_L , yardımıyla hesaplanan R_L (ayırma faktörü) değeri, adsorpsiyonun istemli olup olmadığı konusunda bilgi vermektedir (Hall vd., 1966; Weber ve Chakravorti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5.8)$$

Burada;

C_0 : Adsorbat çözeltisinin başlangıç derişimidir (mol/L).

Bu eşitlik yardımıyla hesaplanan $R_L=0$ ise tersinmez, $0 < R_L < 1$ ise istemli, $R_L=1$ ise doğrusal, $R_L > 1$ ise adsorpsiyonun istemsiz olduğunu göstermektedir (Weber ve Chakravorti, 1974).

5.3.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, adsorban ile adsorbat arasında basit bir fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösteren izoterm modelidir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması, sorban yüzeyinin heterojen yapıda olduğunu göstermektedir. Freundlich izotermine göre, adsorpsiyon sonrası adsorplanan moleküllerin sorban yüzeyinden ayrışmadığı ya da birleşmediği kabul edilmiştir (Elmas, 2014). Freundlich izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir (Gerhartz, 1986).

$$q_d = K_f C_d^{1/n} \quad (5.9)$$

Eşitliğin doğrusallaştırılmış şekli ise:

$$\ln q_d = \ln K_f + 1/n \ln C_d \quad (5.10)$$

Burada K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich izoterm sabitlerini göstermektedir.

Deneysel verilerden yararlanılarak $\ln C_d$ 'ye karşılık $\ln q_d$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun kesim noktasından K_F , eğiminden ise n sabitleri hesaplanmaktadır. Buna

göre; $n = 1$ ise adsorpsiyon doğrusal, $n < 1$ ise adsorpsiyon kimyasal, $n > 1$ ise uygundur (Wu, 2016)

5.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Dubinin ve Radushkevich (D-R) izotermi, heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonun, fiziksel ya da kimyasal olduğunun belirlenmesi için geliştirilen bir izotermdir. Bu izotermde bağlanma bölgelerinin enerjilerinin Gauss dağılımı gibi olduğu kabul edilmektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). D-R izotermine ait eşitlik, Eşitlik 5.11 de verilmiştir.

$$q_d = Q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (5.11)$$

Eşitliğin doğrusallaşmış formu ise;

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5.12)$$

şeklinde dir.

Burada;

β : Adsorbatın 1 molü başına adsorpsiyon ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit (mol^2/J^2)

q_m : Teorik doygunluk kapasitesi (mol/g)

ε : Polanyi potansiyelidir (mol/kJ).

Polanyi potansiyelini hesaplayabilmek için ise aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_d) \quad (5.13)$$

Bu eşitlikte;

R : İdeal gaz sabiti (J/mol.K),

T : Mutlak sıcaklıktır (K).

ε 'a karşılık $\ln q_d$ grafiği çizildiğinde eğim β değerini verir. Bu değerden, adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi (E (kJ/mol)) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir.

$$E = 1/(2\beta)^{1/2} \quad (5.14)$$

E değeri, adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğunun bulunmasını sağlamaktadır. Buna gore; $E < 8$ kJ/mol ise fiziksel adsorpsiyon, $8 < E < 16$ kJ/mol ise kimyasal iyon değişimi, $E > 16$ kJ/mol ise kimyasal adsorpsiyon soz konusudur (Tuzen ve Sarı, 2010).

6. LİTERATÜR ÖZETİ

6.1. Adsorpsiyonda Kullanılan Sorbanlar

Adsorpsiyon yöntemi uzun yıllardır atıksulardan çeşitli kirleticilerin gideriminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon veriminin artırılması amacıyla, alternatif sorbanların geliştirilmesi ve denenmesine yönelik literatürde pek çok çalışma mevcut olup, halen bu alandaki çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalarda kullanılan sorban materyaller, boyarmaddelerden bazıları ve deneysel koşullar Çizelge 6.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 6.1. Literatürdeki bazı boyarmaddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi için kullanılan sorban materyalleri ve deneysel koşullar

Sorban Madde	Kirletici Türü	q (mg/g)	Adsorpsiyon verimi(%)	pH	Co (mg/L)	m (g)	Kaynak
Anyon değiştirici jel	AM29	49,9	-	1	500	0,25	Wawrzkievicz ve Hubicki, 2009
Soya küspesi	RK195	-	88	2	250	2	Büyükada, 2011
Yumurta kabuğu+Kitosan	BM. R	14,16	95,73	2	25	2	Bulut Kocabaş, 2015
<i>Lemna gibba</i>	AO	147	-	9	500	0,2	Uslu, 2014
<i>Ulva lactuca</i>	AO	115	-	2	500	0,2	Uslu, 2014
Maghemit nanopartikül	AO	285,82	-	5	30	0,8	Shahri ve Niazi, 2015
Ananas tohumu	Kongo Kırmızı	11,966	-	4	200	0,03	Chan vd., 2016
NaDDTC ile modifiye <i>S.albus</i>	RK45	47,36	-	2	100	0,08	Kara vd., 2012
Ananas tohumu	BM3	58,984	-	10	200	0,03	Chan vd., 2016

Çizelge 6.1. Literatürdeki bazı boyarmaddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi için kullanılan sorban materyalleri ve deneysel koşullar (devam)

Sorban Madde	Kirletici Türü	q (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)	pH	Co (mg/L)	m (g)	Kaynak
Uçucu Kül	KDS-N	6,63	80	5,4	100	10	Eren ve Acar, 2004
Sitrik asit ile modifiye okoliptus bıçkı tozundan elde edilen biyokömür	MM	178,57	98,7	9,08	15	0,75	Sun vd., 2015
Tartarik asit ile modifiye okoliptus bıçkı tozundan elde edilen biyokömür	MM	99,01	98,0	9,08	15	0,75	Sun vd., 2015
Asetik asit ile modifiye okoliptus bıçkı tozundan elde edilen biyokömür	MM	29,94	94,3	9,08	15	0,75	Sun vd., 2015
Fındık kabuğu	MM	73,89	-	3-9	1×10^{-4} M	0,25	Abak, 2008
Ananas+ZnCl ₂	MM	288,34	-	-	400	0,5	Mahamad vd., 2015
Kitosan+ %90 DD	RS5	1441,9	-	4	100	0,2	Jozwiak vd., 2017
Aktif çamur kütlesi	RS5	104,00	-	2	200	0,1	Gülnaz vd., 2006
Poliakrillamid/silika nanoboşluklu kompozit	RS5	454,54	-	2	400	3	Nematollahzadeh vd., 2015
Kireç taşı	RS5	-	100	-	75	0,2	Entezari vd., 2008
Nano-ZnO + Kitosan	RS5	189,44	76	4	20	0,2	Çınar vd., 2017
SŞPK-EKH	BR46	-	83,96	7,1	1405	2	Bahar, 2011
SŞPK-SA	BR46	-	84,93	7,1	1405	2	Bahar, 2011
SŞPK-FA	BR46	-	71,21	7,1	1405	2	Bahar, 2011

Çizelge 6.1. Literatürdeki bazı boyarmaddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi için kullanılan sorban materyalleri ve deneysel koşullar (devam)

Sorban Madde	Kirletici Türü	q (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)	pH	Co (mg/L)	m (g)	Kaynak
ŞPK	BV7	-	70,80	7,1	1357	2	Bahar, 2011
SŞPK	BV7	-	75,73	7,1	1357	2	Bahar, 2011
SŞPK-F	BV7	-	72,12	7,1	1357	2	Bahar, 2011
SŞPK-EKH	BV7	-	80,99	7,1	1357	2	Bahar, 2011
SŞPK-SA	BV7	-	82,14	7,1	1357	2	Bahar, 2011
SŞPK-FA	BV7	-	70,14	7,1	1357	2	Bahar, 2011

6.2. Adsorpsiyonda Jeopolimer Kullanımı

Jeopolimerlerin kullanım alanları Bölüm 3.4’de detaylı olarak açıklanmıştır. Bu bölümde açıklandığı üzere, jeopolimerler daha çok yapı malzemeleri üretiminde kullanılmakta olup, adsorban olarak kullanımına ilişkin sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalara ait detaylar Çizelge 6.2’de açıklanmaktadır.

Çizelge 6.2. Çeşitli boyarmadde ve ağır metallerin jeopolimer ile adsorpsiyonuna ait çalışmalar

Sorban Madde	Kirletici Türü	q (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)	pH	Co (mg/L)	m (g)	Kaynak
Endüstriyel atıklardan sentezlenen jeopolimer macun	MM	2,77	85,6	3	10 ⁻⁵	0,1	Maleki vd., 2018
Soya yağlı jeopolimer	MV10B	23,44	70,8	4,5	50	1,5	Barbosa vd., 2018
%0,57 H ₂ O ₂ olan uçucu kül esaslı jeopolimer	MM	15,4	80,6	11	50	-	Novais vd., 2018
Zeolit esaslı jeopolimer	MM	22,39	-	-	-	0,02	Yousef vd., 2009
Cu ₂ O/TiO ₂ -CTAB Jeopolimer	MM	19,7	-	-	-	-	Falah vd., 2016
Uçucu kül esaslı jeopolimer	MM	39,4	98,5	5	40	0,1	EL Alouanivd., 2018
Grafit ve alkali cüruf esaslı jeopolimer	MV	-	91,16	-	4	0,07	Zhang vd., 2016

Çizelge 6.2. Çeşitli boyarmadde ve ağır metallerin jeopolimer ile adsorpsiyonuna ait çalışmalar (devam)

Sorban Madde	Kirletici Türü	q (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)	pH	Co (mg/L)	m (g)	Kaynak
Aktif Jeopolimer	MT	0,3393	-	2,5	20	0,1	Fumba vd., 2014
Metakoalen esaslı jeopolimer	MM	3,92x10 ⁻⁶	98,06	-	6,4	0,5	Lertcumfu vd., 2018
Metakoalen esaslı jeopolimer	Pb ²⁺	100	-	4	100	-	Cheng vd., 2012
Metakoalen esaslı jeopolimer	Cu ²⁺	54,54	-	4	100	-	Cheng vd., 2012
Metakoalen esaslı jeopolimer	Cr ²⁺	10,15	-	4	100	-	Cheng vd., 2012
Metakoalen esaslı jeopolimer	Cd ²⁺	75,74	-	4	100	-	Cheng vd., 2012
Metakoalen esaslı jeopolimer	Mn ²⁺	72,34	99,97	6	100	0,08	Kara vd., 2018
Metakoalen esaslı jeopolimer	Co ²⁺	69,23	99,15	6	100	0,08	Kara vd., 2018
Metakoalen esaslı jeopolimer	Ni ²⁺	42,61	97,19	7,3	100	0,8	Kara vd., 2017
Metakoalen esaslı jeopolimer	Zn ²⁺	75,57	98,27	6,4	100	0,05	Kara vd., 2017
Boşluklu Jeopolimer	Cu ²⁺	-	93,5	5	100	3	Duan vd., 2016
Uçucu kül esaslı jeopolimer	Cu ²⁺	152,3	-	6	100	2	Al-Harashseh vd., 2015

Çizelge 6.2. Çeşitli boyarmadde ve ağır metallerin jeopolimer ile adsorpsiyonuna ait çalışmalar (devam)

Sorban Madde	Kirletici Türü	q (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)	pH	Co (mg/L)	m (g)	Kaynak
Uçucu kül esaslı jeopolimer	Cd ²⁺ ;	-	36	5	20	0,1	Onutai vd.,2019
Uçucu kül esaslı jeopolimer	Pb ²⁺	-	78	5	20	0,1	Onutai vd.,2019
Uçucu kül esaslı jeopolimer	Cu ²⁺ ;	-	25	5	20	0,1	Onutai vd.,2019
Uçucu kül esaslı jeopolimer	Ni ²⁺	-	18	5	20	0,1	Onutai vd.,2019

7. DENEY TASARIMI

Deney tasarımı, gerçekleştirilecek deneyin karakteristik performansını geliştirmek için deneyi etkileyen parametreleri optimize etmek, hatayı en aza indirmek ve daha az deney yapmak için kullanılan istatistiksel bir yöntemdir (Davodi, 2017; Shahri, 2015). Yüzeysel cevap metodu, programın kurguladığı deneylerin sonucunda elde edilen deneysel sonuçları temel alan matematiksel bir algoritmadır (Şahan, 2018). Bu metot içerisinde farklı dizayn tipleri mevcuttur. Davarnejad ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada merkez karma dizayn (CCD) tipini kullanarak Ni^{2+} iyonlarının selüloz üzerinde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Aynı şekilde alüminyum (Al^{3+}) gideriminde (Ooi, 2018), civa (Hg^{2+}) adsorpsiyon çalışmalarında (Şahan, 2018) da CCD kullanılmıştır. Bunun dışında Karri ve arkadaşları ise metil turuncusu adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada yapay sinir ağı dizayn (ANN) yöntemini kullanmışlardır (Karri, 2018). Davodi ve arkadaşları ise Hg^{2+} adsorpsiyonu çalışmalarında Box-Behnken dizayn (BBD) tipini tercih etmiştir (Davodi vd., 2017). Aynı şekilde steril glikozit (Saeong vd., 2017), arsenik (Sahu vd., 2018), Kristal Viyole (Vyavahare vd., 2019) ve Akridin Turuncu (Shahri ve Niazi, 2015) giderimine yönelik yapılan adsorpsiyon çalışmalarında da BBD yöntemi kullanılarak deney tasarımı uygulanmıştır.

Deney tasarımı gerçekleştirilirken, ilgili programa araştırılmak istenen değişkenler ve bu değişkenler için sınır değerleri girilmektedir. Buna göre program aşağıdaki eşitlik gereği toplam kaç adet deney gerçekleştireceğini hesaplamaktadır.

$$N = 2k \times (k-1) + cp \quad (7.1)$$

N : Deney sayısı

k : Faktör sayısı

cp : Merkez noktalarının tekrar sayısını ifade etmektedir (Karagöz, 2015).

Deneyde kullanılan değişkenlerin Eşitlik 7.2'ye yerleştirilmesiyle bir cevap oluşmaktadır.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (7.2)$$

Y: Tahmin edilen cevap

β_0 : Kesişme

β_i : Doğrusal etki için regresyon sabitleri

β_{ii} : İkinci dereceden etki için regresyon sabitleri

β_{ij} : Kesişme etkisi için regresyon sabitleri

ε : Rastsal hata

k: Çalışılan parametre sayısı

Deney sonrasında elde edilen veriler sisteme girildikten sonra varyans analizi (ANOVA) ile istatistiksel olarak değerlendirilmektedir. Bu değerlendirme sonucunda elde edilen tablodaki $p > F$ sütunu incelenerek modeldeki etkin parametreler belirlenmeye çalışılır. Eğer $p > F$ değeri 0,05 den küçük ise %95 güvenilirlik seviyesine göre yüksek anlamlılık göstermektedir. Eğer bu değer 0,1 den büyük olursa parametrenin anlamlı olmadığı düşünülmektedir. Bunun dışında programın verdiği korelasyon katsayısının (R^2) 1'e yakın elde edilmesi de önem taşımaktadır (Davodi, 2017).

8. MATERYAL VE YÖNTEM

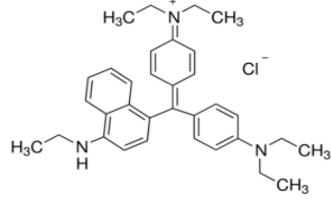
8.1. Jeopolimer Hazırlanması

Çalışmada kullanılan jeopolimer yapısındaki oksit bileşenlerinin molar oranları $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,7$ ve $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=13,8$ olacak şekilde seçilmiştir. %99 saflıktaki NaOH molar oranı $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,1$ olan sodyum silikat çözeltisinde çözdürüldükten sonra Mefisto L05 metakaolen ($\text{SiO}_2=\%52,9$, $\text{Al}_2\text{O}_3=\%41,9$, $\text{TiO}_2=\%1,8$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=\%1,1$ ve $\text{MgO}=\%0,2$) çözeltinin içerisine eklenmiş ve 1000 rpm’de 15 dakika karıştırılmıştır. Bu jeopolimer bulamacı, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kaplara konularak 80°C ’de 2 gün sertleşmesi için bırakılmıştır (Kara vd., 2017). Daha sonra katılaşmış olan jeopolimer, adsorpsiyon deneylerinde sorban olarak kullanılmak üzere havanda öğütülmüş, tanecik boyutu $210\ \mu\text{m}$ olacak şekilde elekten geçirilmiş ve cam şişelerde saklanmıştır.

8.2. Reaktif ve Çözeltiler

Çalışmada hedef sorbat olarak seçilen Bazik Mavi 7 (Viktorya Saf Mavi) boyarmaddesinden (Sigma-Aldrich) 1000 mg/L stok çözelti hazırlanmıştır. Deneylerde, bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanan daha düşük derişimlerdeki çözeltiler (pH:6,37) kullanılmıştır. BM7 boyarmaddesinin bazı özellikleri Çizelge 8.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 8.1. Bazik Mavi 7 boyarmaddesinin bazı özellikleri

Molekül kütlesi	514,154 g/mol
Kapalı formülü	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{ClN}_3$
Açık formülü	
Maksimum adsorpsiyon dalga boyu	616 nm
CAS	2390-60-5
Renk indisi (CI)	42595

Çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için 0,1 mol/L HCl veya 0,1 mol/L NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

8.3. Deney Tasarımı Uygulaması

Metakaolen esaslı jeopolimer (MKEJ) ile BM7 boyarmaddesinin sulu ortamlardan giderim performansına etki eden faktörlerden kesikli sistem için 5, sürekli sistem için ise 3 parametrenin ele alındığı Box-Behnken deney tasarım uygulamasına ait değişkenler Çizelge 8.2 ve Çizelge 8.3’de verilmiştir.

Çizelge 8.2. MKEJ ile BB7 adsorpsiyonu için kesikli sisteme ait değişkenler ve sınırları

Değişkenler	Sembol	Değişken sınırları			ΔX_i
		Alt sınır	Orta	Üst sınır	
Çözelti başlangıç pH’ı	X ₁	4	6	8	2
Sorban miktarı (mg)	X ₂	10	50	90	40
Süre (dk)	X ₃	5	32,5	60	27,5
Karıştırma hızı (rpm)	X ₄	130	200	270	70
Sıcaklık (°C)	X ₅	10	25	40	15

Çizelge 8.3. MKEJ ile BB7 adsorpsiyonu için sürekli sisteme ait değişkenler ve sınırları

Değişkenler	Sembol	Değişken sınırları			ΔX_i
		Alt sınır	Orta	Üst sınır	
Akış hızı (mL/dk)	X ₁	0,2	3,1	6	2,9
Kolon çapı (mm)	X ₂	5	10	15	5
Sorban miktarı (mg)	X ₃	10	50	90	40

8.4. Kesikli ve Sürekli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

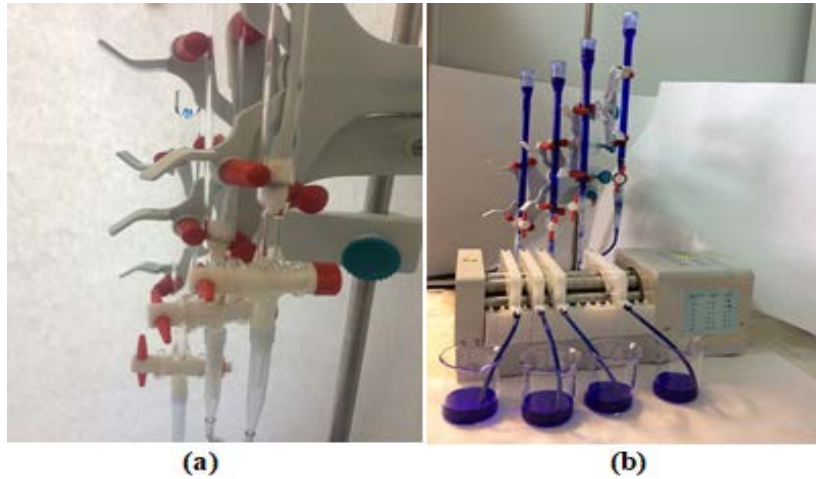
Kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları Şekil 8.1’de gösterildiği gibi, 100 mL’lik cam beherler içerisindeki 100 mg/L 25 mL BM7 çözeltisine belirli miktarda adsorban konulduktan sonra çoklu manyetik karıştırıcıda belirli bir karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki deneyler için PolyScience marka sirkülatörlü su banyosu sistemi kullanılarak, çözeltilerin sıcaklığı istenilen değerde tutulmuştur. Adsorpsiyon işlemi sonunda, katı ve sıvı fazların birbirinden ayrılabilmesi için MSE Mistral 2000 marka santrifüj cihazı kullanılmıştır. Santrifüjleme işlemi 4500 rpm’de 5 dk

boyunca gerçekleştirilmiştir. Sıvı fazdaki boyarmadde çözeltisinin derişimi UV spektrofotometre (Shimadzu UV-2550) ile ölçülmüştür.



Şekil 8.1. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonunda kullanılan kesikli sistem görüntüsü

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında 100 mg/L BM7 çözeltisinden 25 mL kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 5,10 ve 15 mm çapında cam kolonlar kullanılmış olup, uygun miktarda adsorban, iki cam yünü tabakası arasında düzgün bir biçimde (Şekil 8.2(a)) doldurulmuştur. Boyarmadde çözeltisi bir peristaltik pompa (Ismatec) yardımıyla belirli bir akış hızında kolondan geçirilmiş (Şekil 8.3(b)) ve kolon çıkışından alınan örnekler UV spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.



Şekil 8.2. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonunda kullanılan sürekli sistem görüntüsü

8.5. Desorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon amacıyla seçilen sorbanın tekrar kullanılabilirliği, işlem maliyetinin düşürülmesi açısından son derece önemli bir parametredir. Bu amaçla, çalışmada sorban olarak kullanılan MKEJ'in desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Sürekli sistem için daha önce belirlenen optimum şartlarda adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra, hacimce %50'lik aseton çözeltisinden 25 mL kullanılarak, BM7 boyarmaddesinin geri kazanımı değerlendirilmiştir. Her bir adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü 20 kez tekrarlanmıştır. Tüm çözeltiler, BM7 boyarmaddesi açısından analiz edilmiş ve her döngü için ayrı ayrı adsorpsiyon/desorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

8.6. Gerçek Atıksu Ortamında Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışma sırasında adsorban olarak kullanılan jeopolimer malzemenin gerçek atıksu ortamında kullanılabilirliği bir tekstil fabrikasından alınan atıksu örneği kullanılarak araştırılmıştır. Bu atıksuyun kimyasal analizi tarafımızdan gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 8.4'de sunulmuştur.

Çizelge 8.4. Tekstil fabrikası atıksuyunun kimyasal analiz sonuçları

Parametre	Analiz sonucu
Cd	0,99 mg/L
Co	-2,71 mg/L
Mn	-1,86 mg/L
Zn	-0,29 mg/L
Ni	0,37 mg/L
Pb	0,589 mg/L
Cu	0,22 mg/L
pH	8,25
Sıcaklık	25°C

Çizelgeden de görüleceği üzere atıksu örneği BM7 boyarmaddesi içermemektedir. Bu nedenle, atıksu örneğine 100 mg/L BM7 boyarmaddesi içerecek şekilde boyarmadde ilavesi gerçekleştirilmiştir.

8.7. Jeopolimerin Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan jeopolimer malzemenin pH'a bağlı yüzey yükünün belirlenmesi amacıyla zeta potansiyeli ölçümü gerçekleştirilmiştir. MKEJ, 3-9 pH aralığındaki BM7 çözeltileri ile kesikli sistemde optimum şartlarda karıştırılmış ve elde edilen süspansiyonlarda Malvern Zetasizer cihazı ile zeta potansiyeli değerleri ölçülmüştür.

BM7 adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında MKEJ'in yüzey özelliklerinin incelenmesi için, Regulus 8230 model SEM cihazı kullanılmıştır. Görüntülerin alınabilmesi için, tarama işlemi öncesinde numuneler altın/platin ile kaplanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon öncesi ve sonrasında EDS analizleri ile jeopolimerin elementel bileşimi yarı-kantitatif olarak belirlenmiştir.

Adsorban yüzeyinde, adsorpsiyonda etkili olabilecek fonksiyonel gruplar IR analizi ile incelenmiştir. MKEJ, spektroskopik saflıktaki KBr ile karıştırılıp, birkaç tonluk basınç ile 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir disk haline getirilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası için ayrı ayrı hazırlanan bu numunelerin IR spektrumları Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR spektrofotometresi kullanılarak 400–4000 cm⁻¹ bölgesinde alınmıştır.

8.8. Hesaplama ve İstatistiksel Değerlendirme

Tüm adsorpsiyon deneyleri üç kez tekrar edilmiş ve deney sonuçlarının aritmetik ortalaması alınarak veriler değerlendirilmiştir. Sonuçlar, adsorpsiyon kapasitesi (q) ve adsorpsiyon verimi (W) (%) cinsinden ifade edilmiş ve sırasıyla aşağıda verilen eşitlikler (Eşitlik 8.1 ve Eşitlik 8.2) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q = \frac{C_0 - C_d}{m} \times V \quad (8.1)$$

$$\% W = \frac{C_0 - C_d}{C_0} \times 100 \quad (8.2)$$

Burada;

q : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

C_0 : Çözeltideki başlangıç BM7 derişimi (mg/L)

C_d : Denge de çözeltide kalan BM7 derişimi (mg/L)

m : Sorban miktarı (g),

V : Çözelti hacmidir (L).

MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu sonrasında desorpsiyon veriminin hesaplanması amacıyla Eşitlik 8.3'de verilen denklem kullanılmıştır.

$$\% \text{ Desorpsiyon verimi} = \frac{C}{C_0 - C_d} \times 100 \quad (8.3)$$

C : Desorpsiyon sonrası çözeltide kalan BM7 derişimi (mg/L)

Deney sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesinde SPSS 15.0, grafik çiziminde SigmaPlot 10.0 programı kullanılmıştır. Deney tasarımı için ise, Design Expert 7.0 programından yararlanılmıştır.

9. BULGULAR VE TARTIŞMA

9.1. MKEJ ile Kesikli Sistemde BM7 Adsorpsiyonu İçin Deney Tasarım Bulguları

Bu bölümde, Box-Behnken deney tasarımı metodu ile kesikli sistem için Çizelge 8.2'ye göre belirlenen şartlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler, her bir deney sistemi için cevap olarak, q ve % W ayrı ayrı seçilerek gerçekleştirilmiştir.

9.1.1. Adsorpsiyon kapasitesine göre yapılan değerlendirmeler

MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için gerçekleştirilen deneyler sonucunda hesaplanan q değerleri cevap olarak seçildiğinde elde edilen ANOVA tablosu Çizelge 9.1'de verilmiştir.

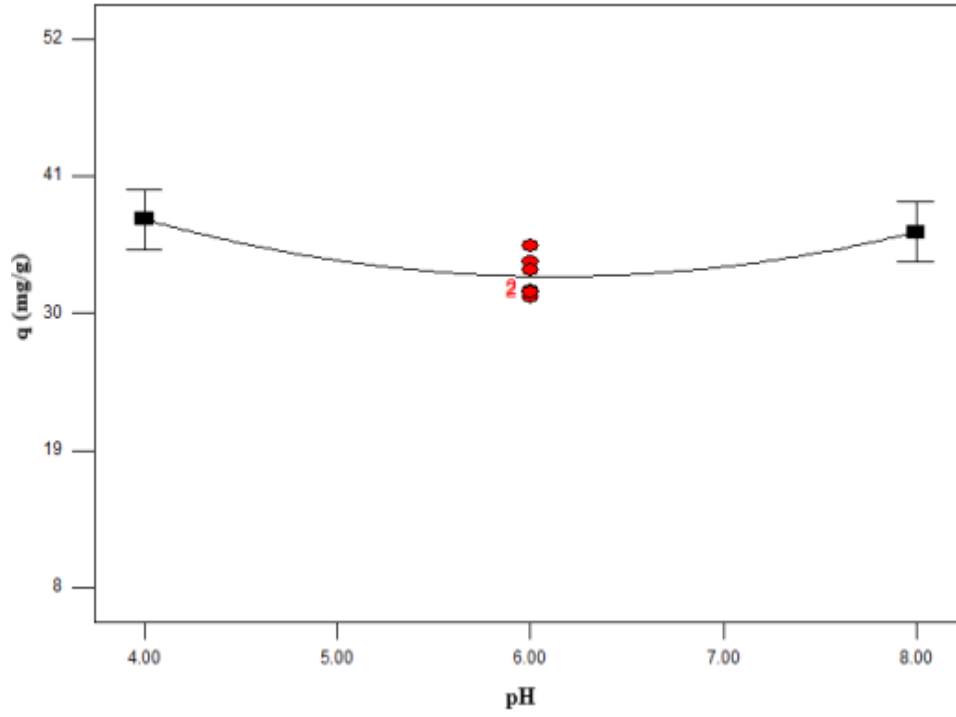
Bu çizelgedeki $p > F$ değerlerine göre, kesikli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna özellikle sorban miktarı, temas süresi ve sıcaklığın etki ettiği ($p > F < 0,05$); seçilen değişken aralığında çözelti başlangıç pH ve karıştırma hızının önemli bir etkisinin olmadığı ($p > F > 0,05$) sonucuna varılmıştır. Bunun yanında, modele ait $p > F$ değerlerinin $< 0,0001$ olması, önerilen istatistiksel modelin anlamlı olduğunu göstermiştir. Çizelgedeki değişken katsayıları gözönüne alındığında Eşitlik 9.1'deki denklem türetilmiştir.

$$q = 32,98 - 0,5X_1 - 5,75X_2 + 10,34X_3 - 1,55X_4 + 5,34X_5 + 0,69X_1X_2 - 0,77X_1X_3 + 0,16X_1X_4 + 0,95X_1X_5 - 3,29X_2X_3 + 3,54X_2X_4 - 2,43X_2X_5 - 3,09X_3X_4 - 1,98X_3X_5 + 1,90X_4X_5 + 4,07X_1^2 - 1,69X_2^2 - 5,52X_3^2 - 0,60X_4^2 - 2,16X_5^2 \quad (9.1)$$

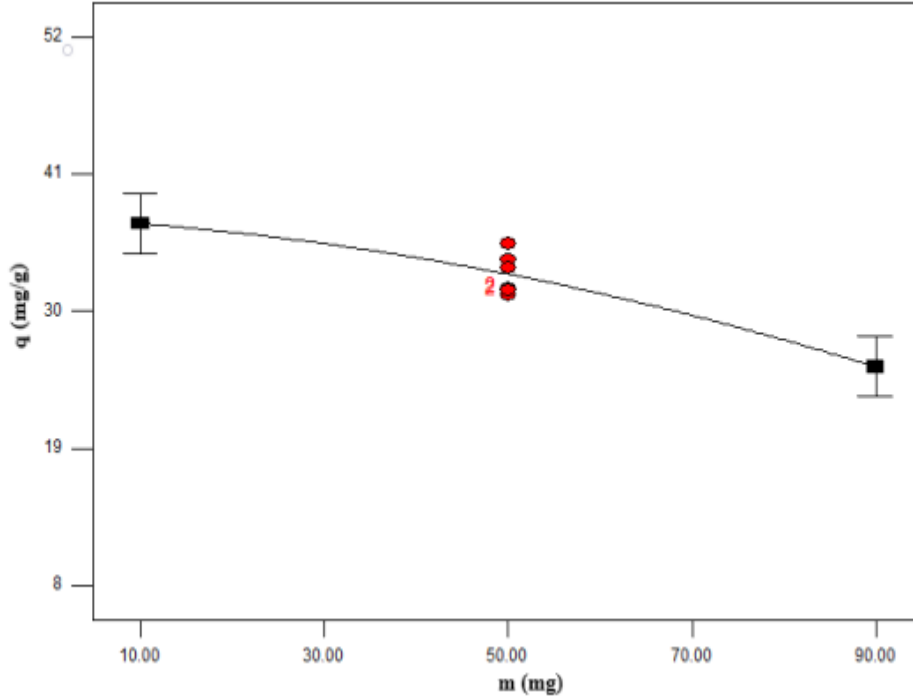
Ayrıca, seçilen değişkenlerin ve ikili kombinasyonlarının MKEJ ile BM7 adsorpsiyon kapasitesine etkileri Şekil 9.1; 9.2; 9.3; 9.4; 9.5; 9.6; 9.7; 9.8; 9.9; 9.10; 9.11; 9.12; 9.13; 9.14 ve 9.15'de sunulmuştur.

Çizelge 9.1. Kesikli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için q göre ANOVA tablosu

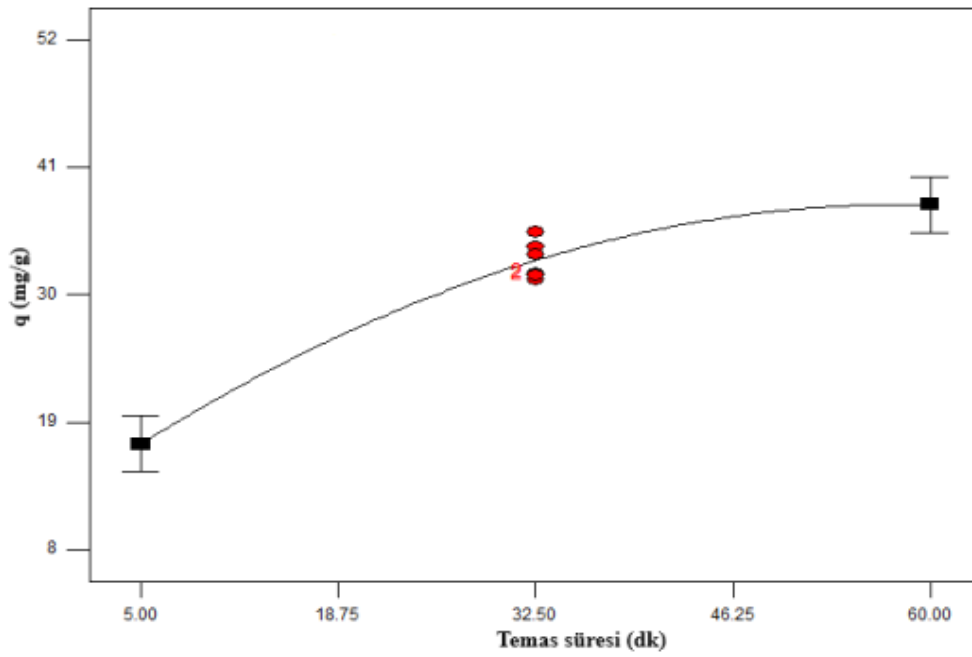
Değişkenlerin Varyasyonları	Katsayı	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F- Değeri	p-Değeri Prob>F
Kesişme	32,98					
X ₁	-0,05	4,08	1	4,08	0,26	0,6131
X ₂	-5,75	529,03	1	529,03	34,02	<0,0001
X ₃	10,34	1711,97	1	1711,97	110,11	<0,0001
X ₄	-1,55	38,37	1	38,37	2,47	0,1288
X ₅	5,34	455,41	1	455,41	29,29	<0,0001
X ₁ X ₂	0,69	1,92	1	1,92	0,12	0,7286
X ₁ X ₃	-0,77	2,36	1	2,36	0,15	0,7000
X ₁ X ₄	0,16	0,11	1	0,11	6,969E-003	0,9341
X ₁ X ₅	0,95	3,63	1	3,63	0,23	0,6331
X ₂ X ₃	-3,29	43,30	1	43,30	2,79	0,1076
X ₂ X ₄	3,54	50,02	1	50,02	3,22	0,0850
X ₂ X ₅	-2,43	23,59	1	23,59	1,52	0,2295
X ₃ X ₄	-3,09	38,18	1	38,18	2,46	0,1297
X ₃ X ₅	-1,98	15,63	1	15,63	1,01	0,3256
X ₄ X ₅	1,90	14,47	1	14,47	0,93	0,3439
X ₁ ²	4,07	144,48	1	144,48	9,29	0,0054
X ₂ ²	-1,69	24,97	1	24,97	1,61	0,2168
X ₃ ²	-5,52	265,95	1	265,95	17,10	0,0003
X ₄ ²	-0,60	3,17	1	3,17	0,20	0,6535
X ₅ ²	-2,16	40,74	1	40,74	2,62	0,1181
Model		3536,53	20	176,83	11,37	<0,0001
Hata		388,71	25	15,55		
$R^2 = 0,9010$						
Adj. $R^2 = 0,8217$						



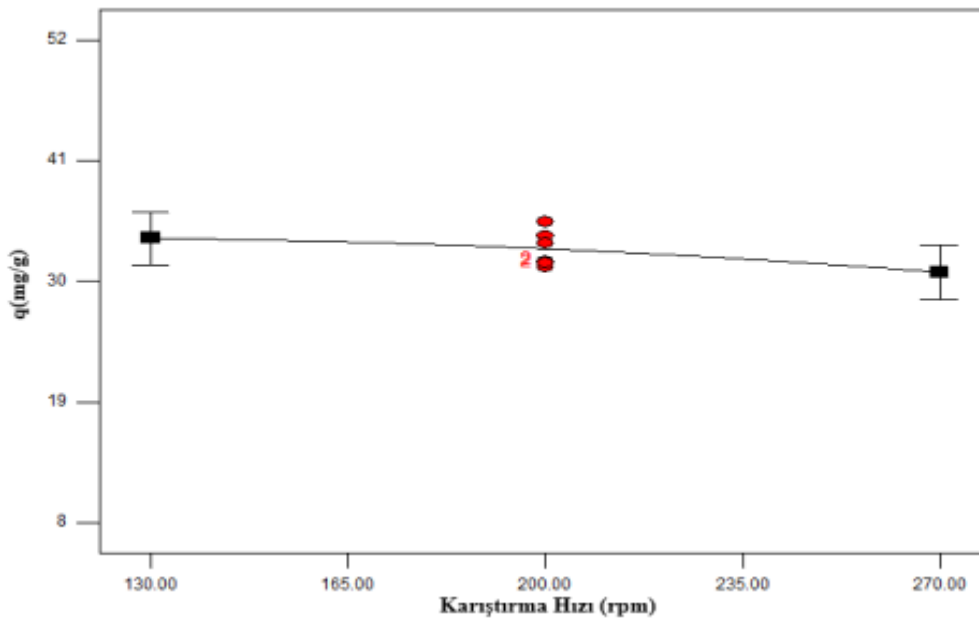
Şekil 9.1. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine çözelti başlangıç pH'nın etkisi



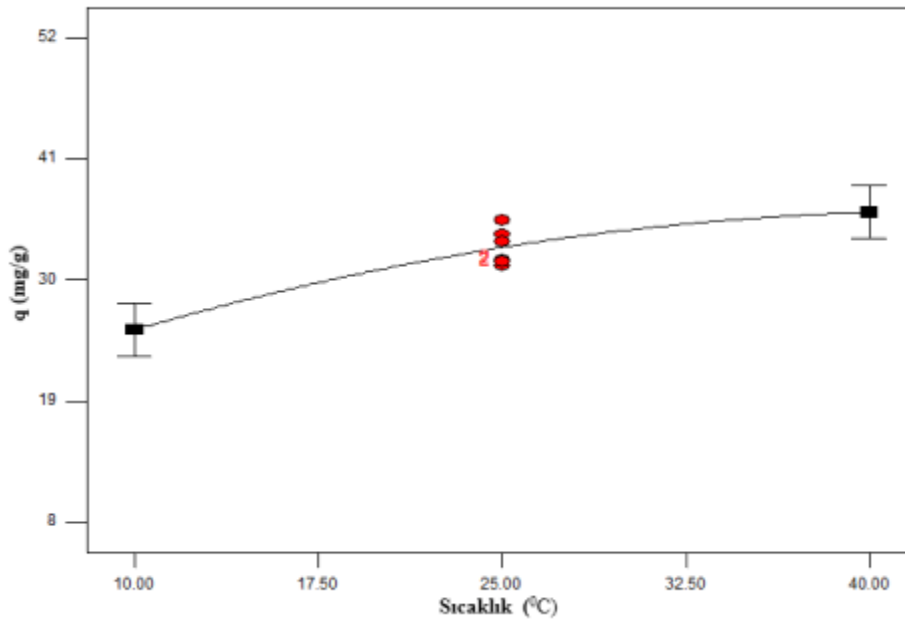
Şekil 9.2. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sorban miktarının etkisi



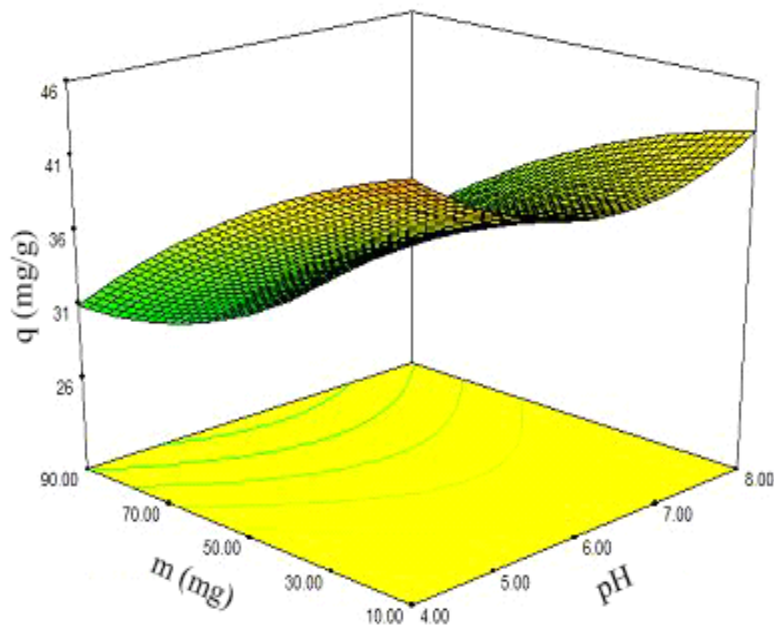
Şekil 9.3. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi



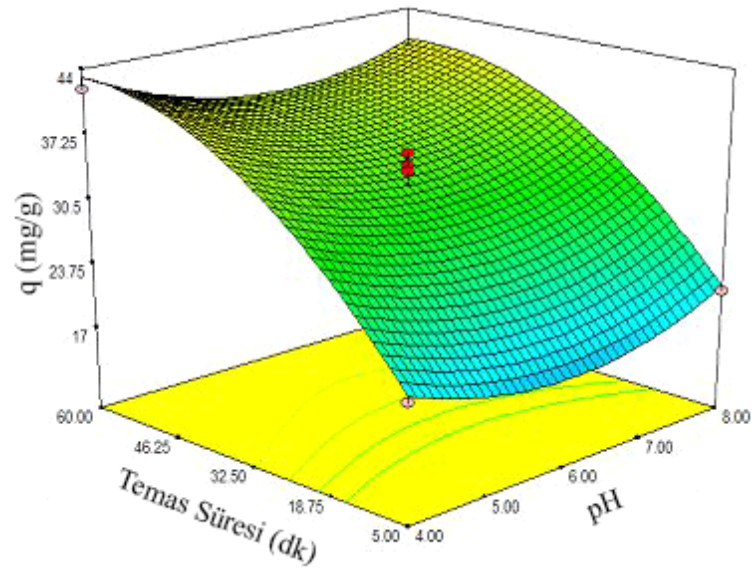
Şekil 9.4. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine karıştırma hızının etkisi



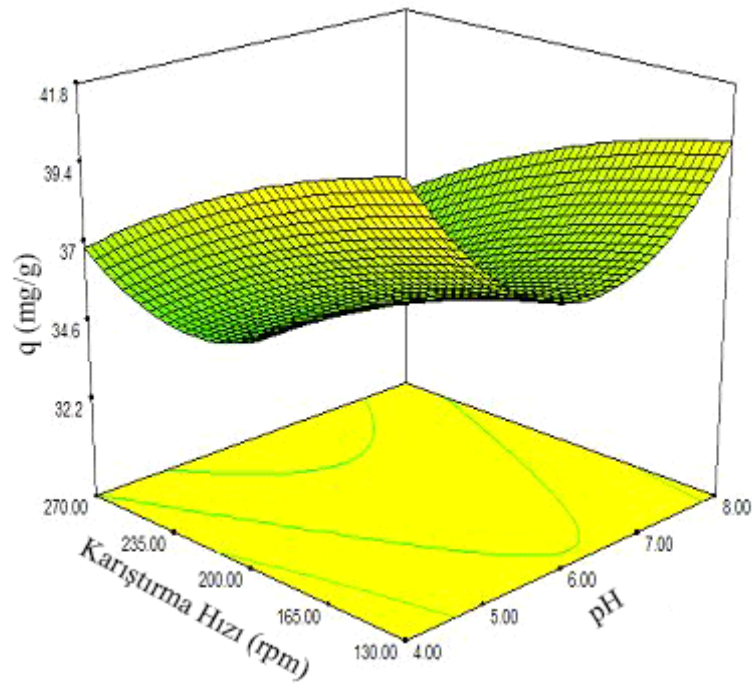
Şekil 9.5. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi



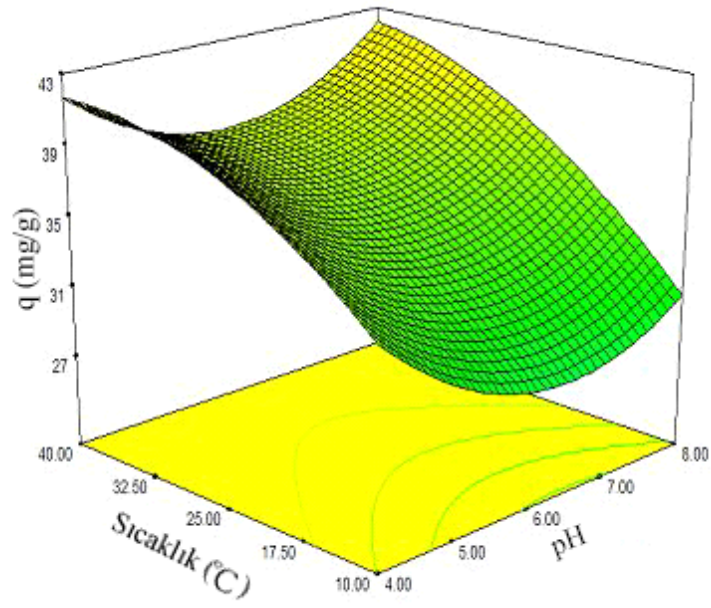
Şekil 9.6. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine çözelti başlangıç pH ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi



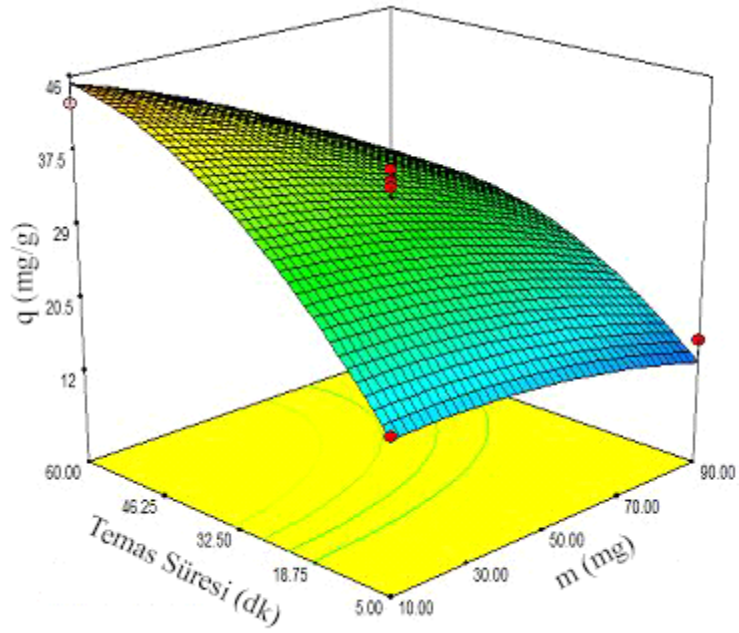
Şekil 9.7. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine çözelti başlangıç pH ve temas süresinin eş zamanlı etkisi



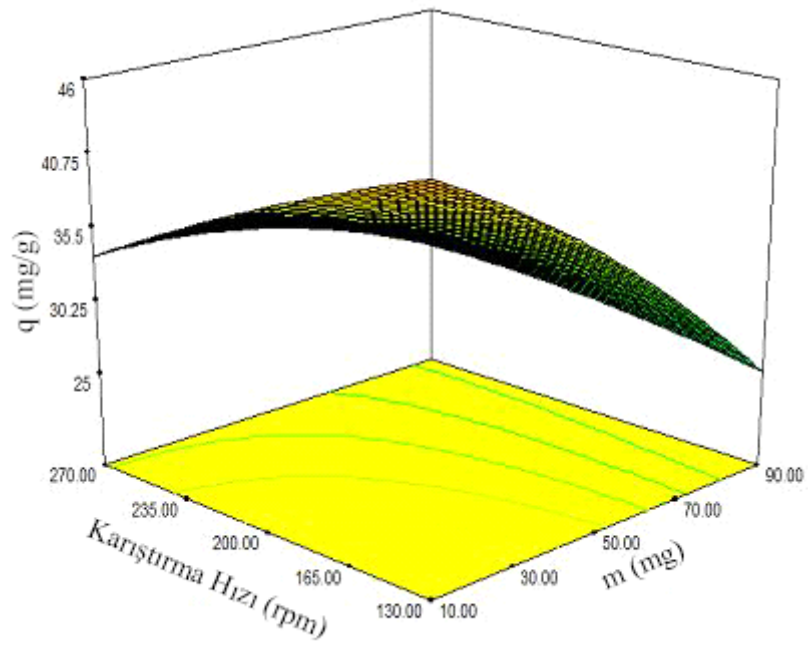
Şekil 9.8. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine çözelti başlangıç pH ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi



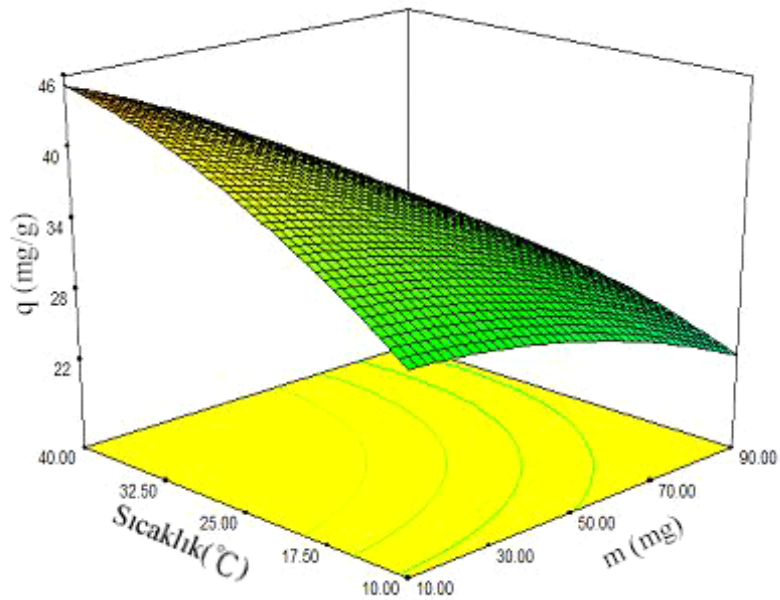
Şekil 9.9. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine çözelti başlangıç pH ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi



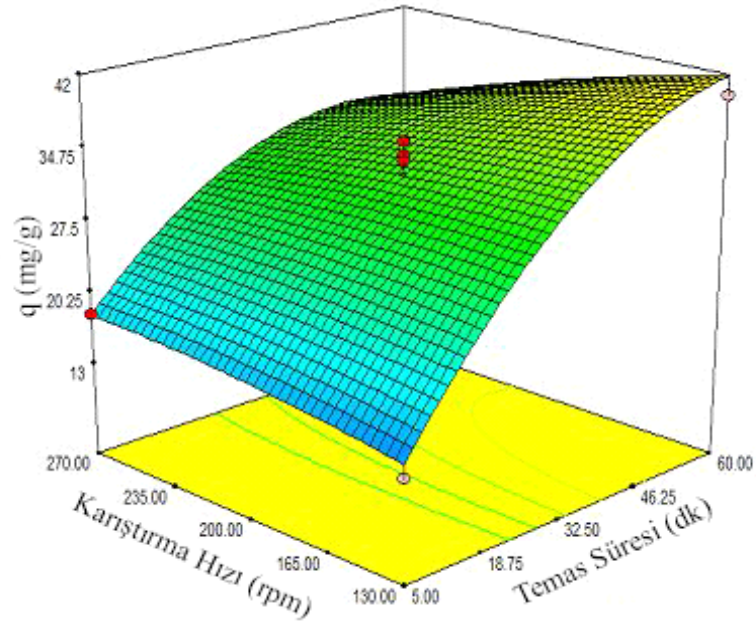
Şekil 9.10. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sorban miktarının ve temas süresinin eş zamanlı etkisi



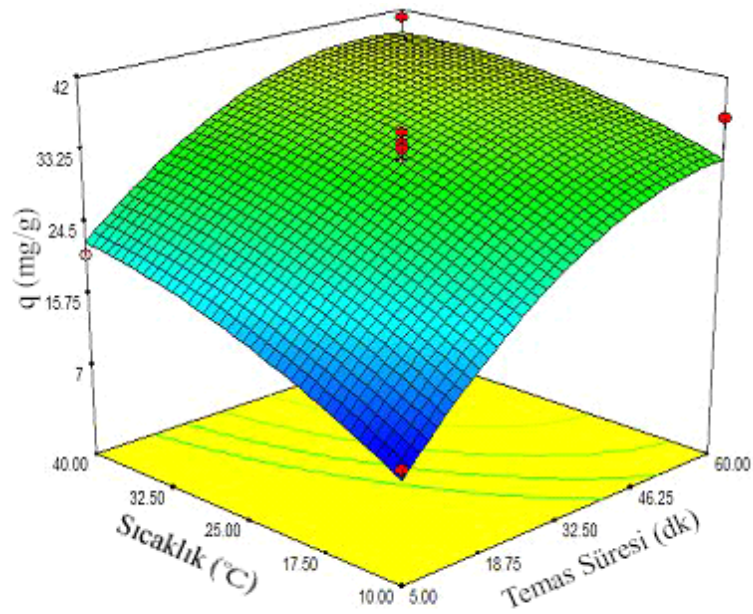
Şekil 9.11. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sorban miktarı ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi



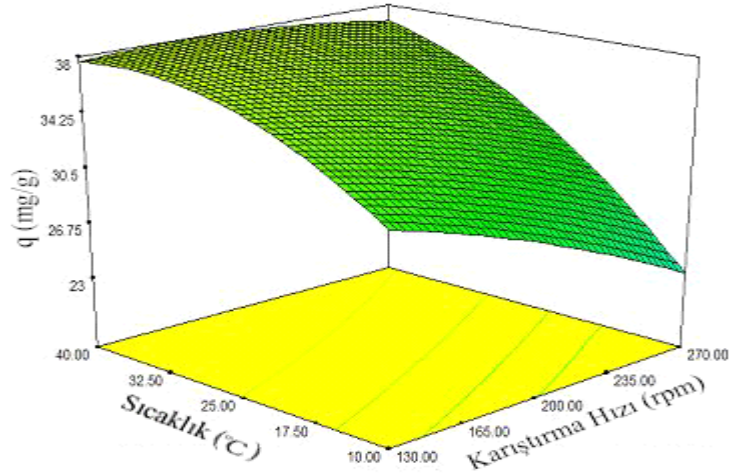
Şekil 9.12. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sorban miktarı ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi



Şekil 9.13. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine temas süresi ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi



Şekil 9.14. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine temas süresi ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi



Şekil 9.15. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine karıştırma hızı ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi

9.1.2. Adsorpsiyon verimine göre yapılan değerlendirmeler

MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için gerçekleştirilen deneyler sonucunda hesaplanan % W değerleri cevap olarak seçildiğinde elde edilen ANOVA tablosu Çizelge 9.2’de verilmiştir.

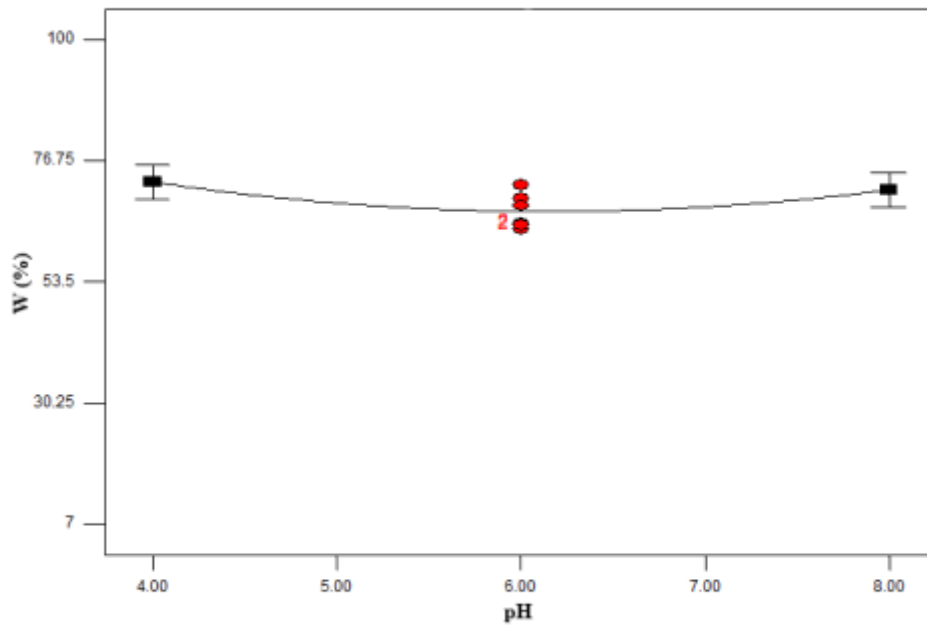
Bu çizelgedeki $p>F$ değerlerine göre, kesikli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna özellikle sorban miktarı, temas süresi ve sıcaklığın etki ettiği ($p>F<0,05$); seçilen değişken aralığında çözelti başlangıç pH ve karıştırma hızının önemli bir etkisi olmadığı ($p>F>0,05$) sonucuna varılmıştır. Bunun yanında, modele ait $p>F$ değerlerinin $<0,0001$ olması, önerilen istatistiksel modelin anlamlı olduğunu göstermiştir. Çizelgedeki değişken katsayıları gözönüne alındığında Eşitlik 9.2’deki denklem türetilmiştir.

$$W = 67,08 - 0,75X_1 - 37,50X_2 + 19,70X_3 - 1,71X_4 + 9,86X_5 + 0,40X_1X_2 - 1,56X_1X_3 + 0,33X_1X_4 + 1,94X_1X_5 + 8,06X_2X_3 + 1,13X_2X_4 + 3,96X_2X_5 - 6,28X_3X_4 - 4,02X_3X_5 + 3,87X_4X_5 + 4,88X_1^2 - 12,80X_2^2 - 10,60X_3^2 - 0,049X_4^2 - 2,81X_5^2 \quad (9.2)$$

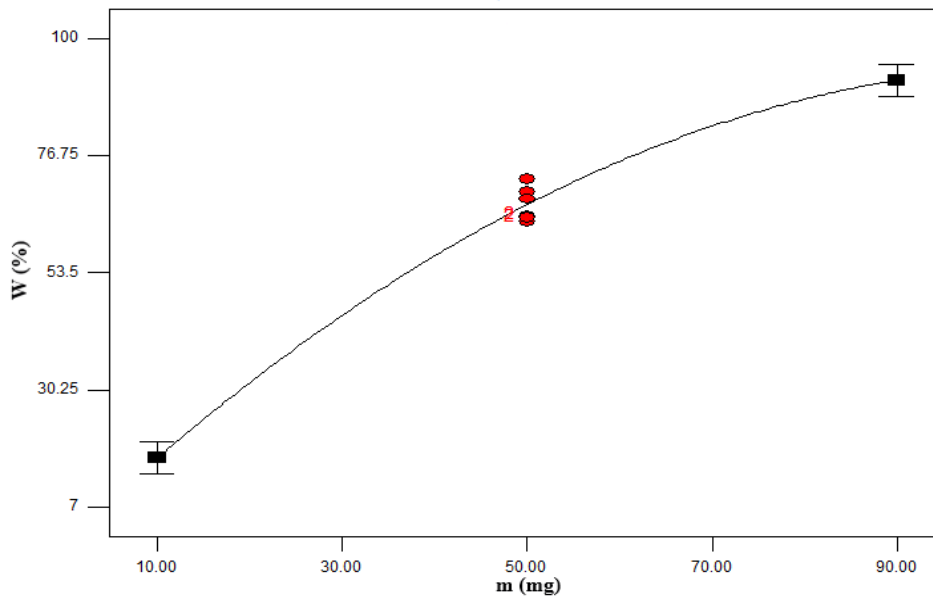
Ayrıca, seçilen değişkenlerin ve ikili kombinasyonlarının MKEJ ile BM7 adsorpsiyon verimine etkileri Şekil 9.16; 9.17; 9.18; 9.19; 9.20; 9.21; 9.22; 9.23; 9.24; 9.25; 9.26; 9.27; 9.28; 9.29 ve 9.30’da sunulmuştur.

Çizelge 9.2. Kesikli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için % W göre ANOVA tablosu

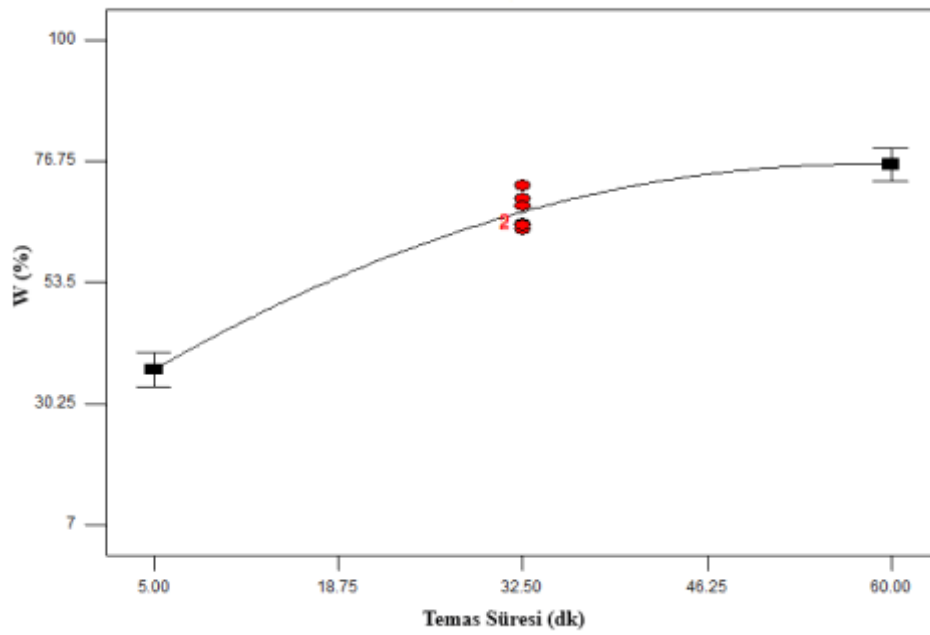
Değişken Varyasyonları	Katsayı	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F- Değeri	p-Değeri Prob>F
Kesişme	67,08					
X ₁	-0,75	8,89	1	8,89	0,32	0,5752
X ₂	37,50	22499,80	1	22499,80	816,18	<0,0001
X ₃	19,70	6209,97	1	9209,97	225,27	<0,0001
X ₄	-1,71	46,85	1	46,85	1,70	0,2042
X ₅	9,86	1556,59	1	1556,59	56,47	<0,0001
X ₁ X ₂	0,40	0,63	1	0,63	0,023	0,8808
X ₁ X ₃	-1,56	9,77	1	9,77	0,35	0,5569
X ₁ X ₄	0,33	0,45	1	0,45	0,016	0,8996
X ₁ X ₅	1,94	15,02	1	15,02	0,54	0,4673
X ₂ X ₃	8,06	259,60	1	259,60	9,42	0,0051
X ₂ X ₄	1,13	5,13	1	5,13	0,19	0,6698
X ₂ X ₅	3,96	62,61	1	62,61	2,27	0,1443
X ₃ X ₄	-6,28	157,96	1	157,96	5,73	0,0245
X ₃ X ₅	-4,02	64,67	1	64,67	2,35	0,1382
X ₄ X ₅	3,87	59,88	1	59,88	2,17	0,1530
X ₁ ²	4,88	207,79	1	207,79	7,54	0,0110
X ₂ ²	-12,80	1429,14	1	1429,14	51,84	<0,0001
X ₃ ²	-10,60	979,79	1	979,79	35,54	<0,0001
X ₄ ²	-0,049	0,021	1	0,021	7,662E-004	0,9781
X ₅ ²	-2,81	68,83	1	68,83	2,50	0,1266
Model		33935,66	20	1696,78	61,55	<0,0001
Hata		689,18	25	27,57		
$R^2 = 0,9801$						
Adj. $R^2 = 0,9642$						



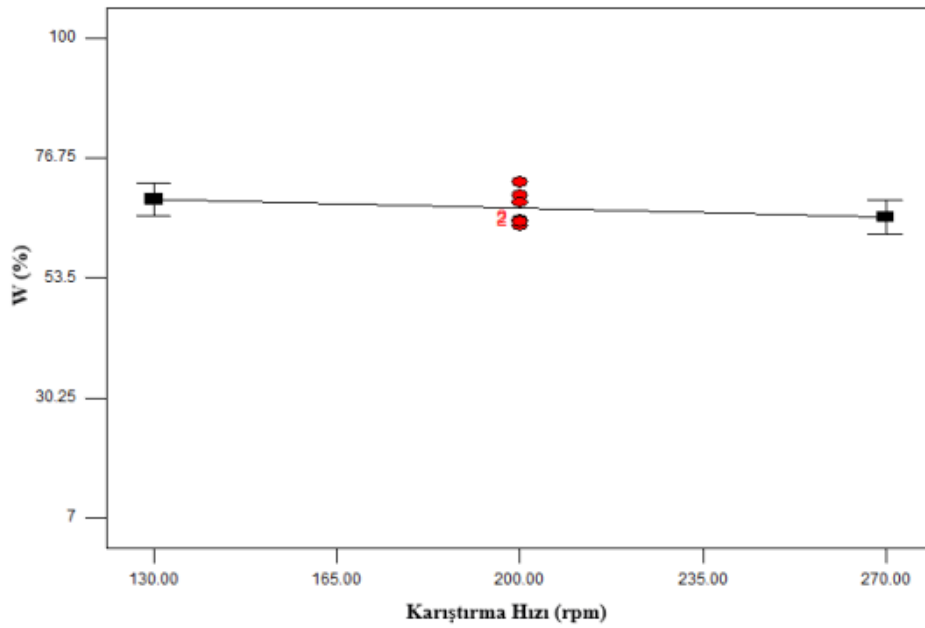
Şekil 9.16. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine çözelti başlangıç pH'nın etkisi



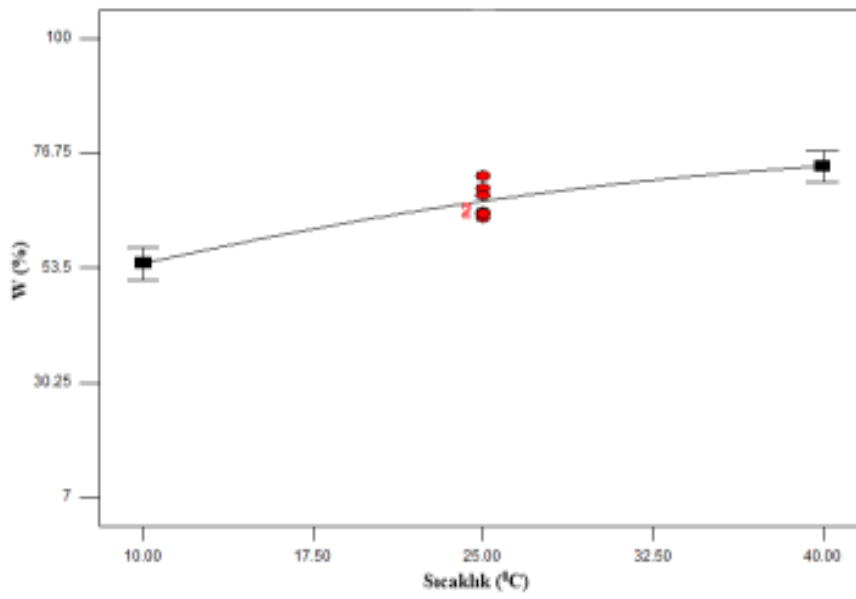
Şekil 9.17. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sorban miktarının etkisi



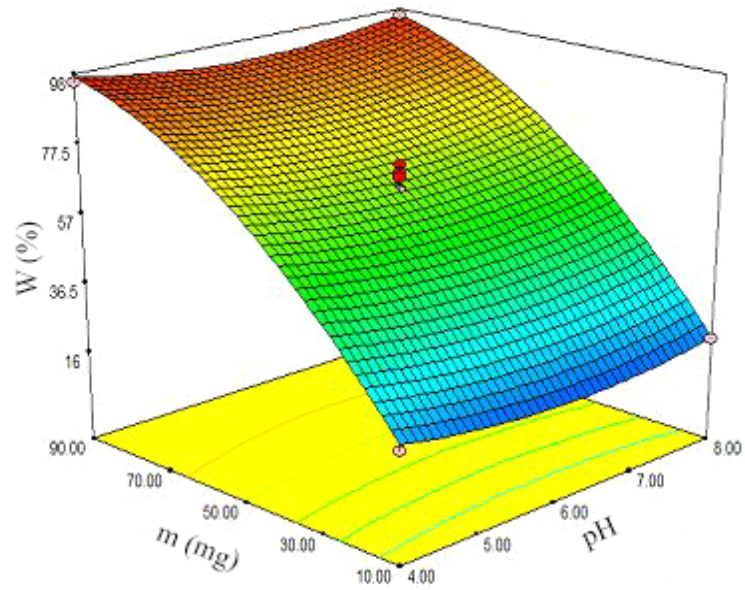
Şekil 9.18. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine temas süresinin etkisi



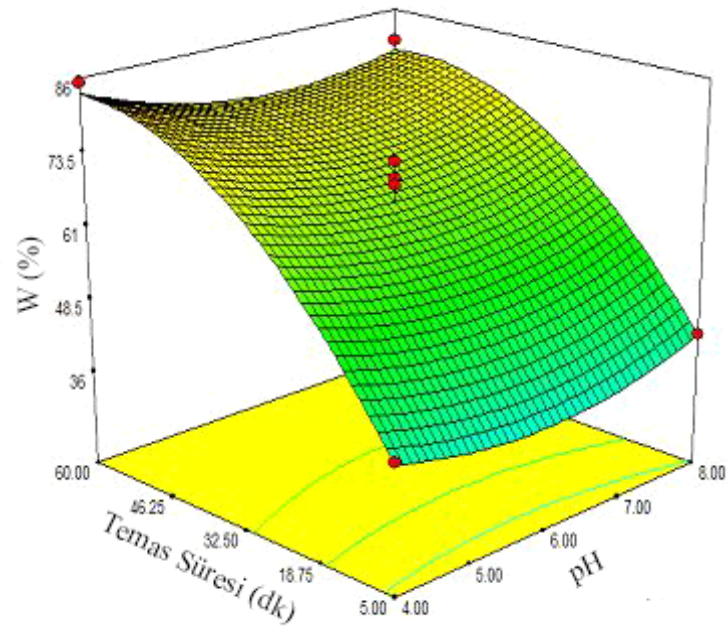
Şekil 9.19. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine karıştırma hızının etkisi



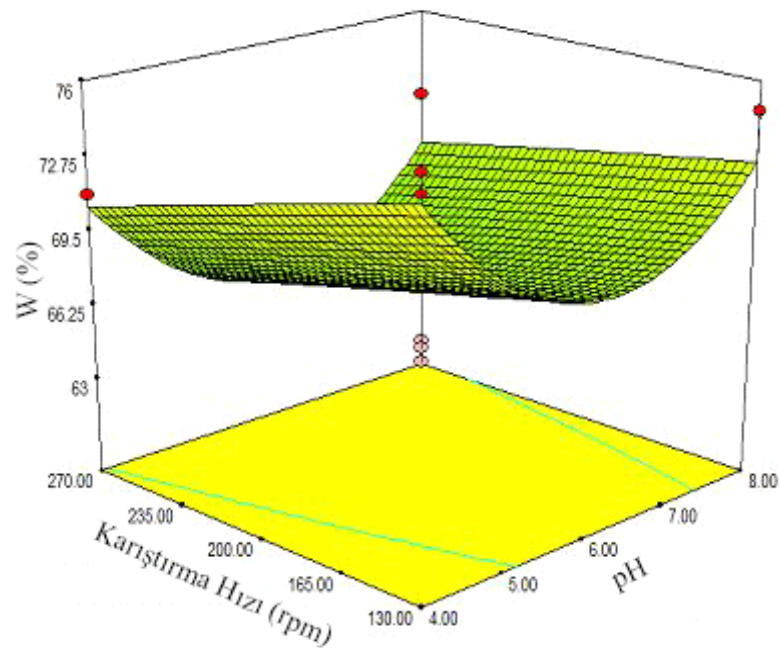
Şekil 9.20. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi



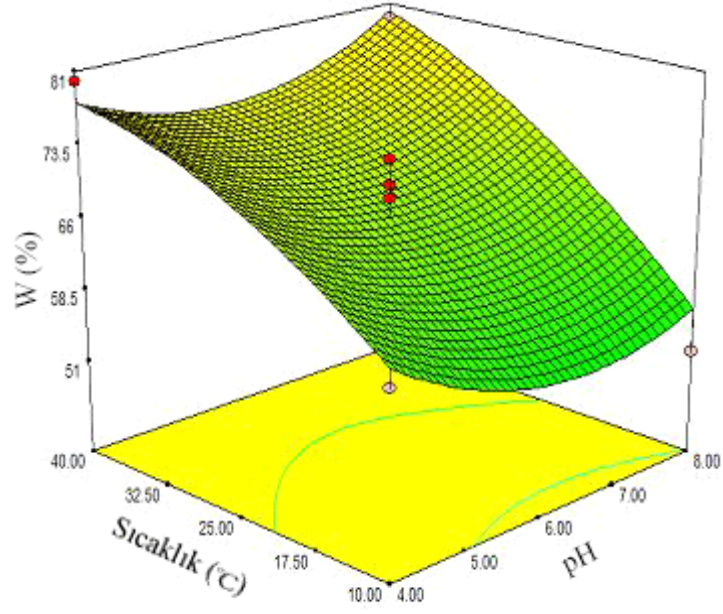
Şekil 9.21. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine çözelti başlangıç pH ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi



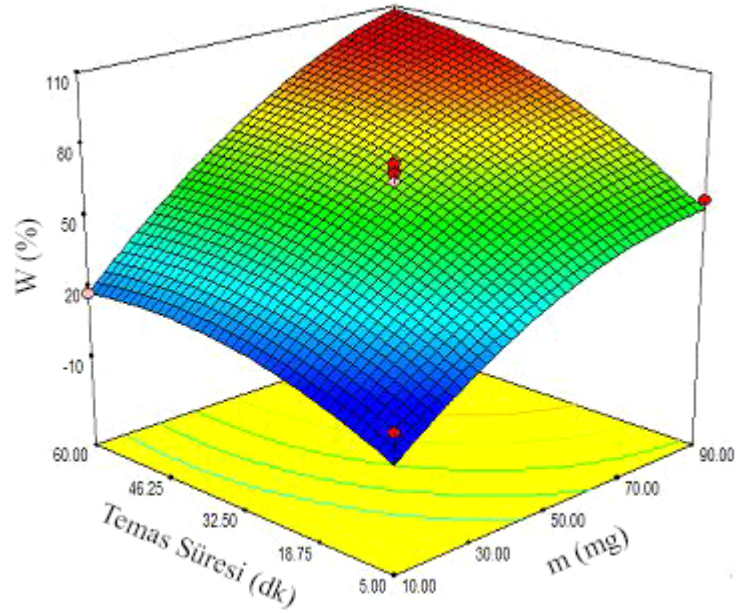
Şekil 9.22. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine çözelti başlangıç pH ve temas süresinin eş zamanlı etkisi



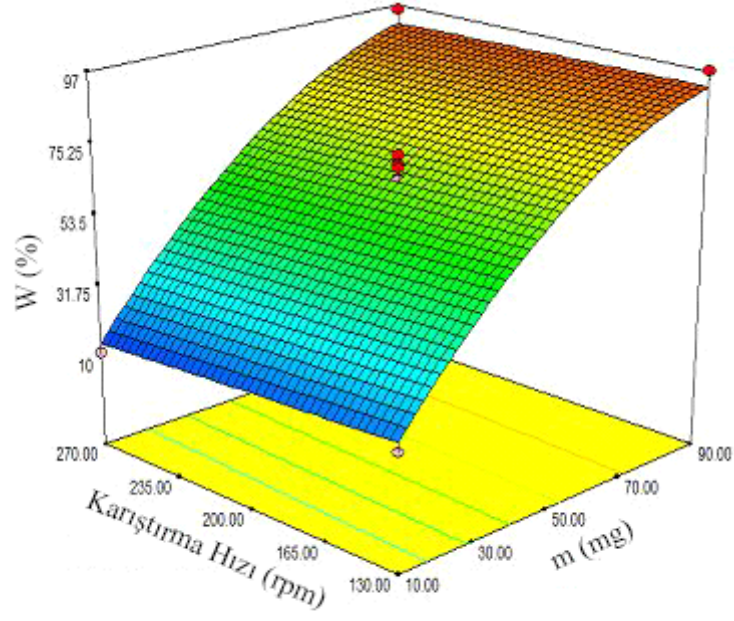
Şekil 9.23. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine çözelti başlangıç pH ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi



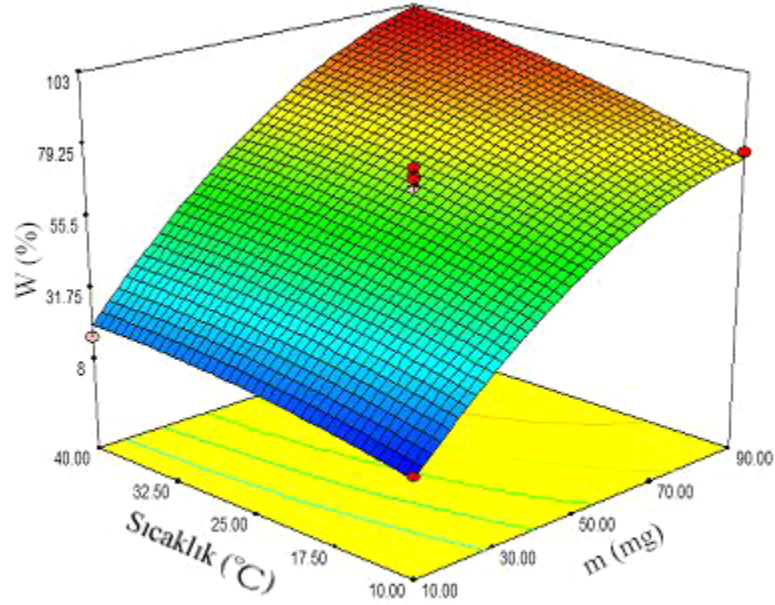
Şekil 9.24. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine çözelti başlangıç pH ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi



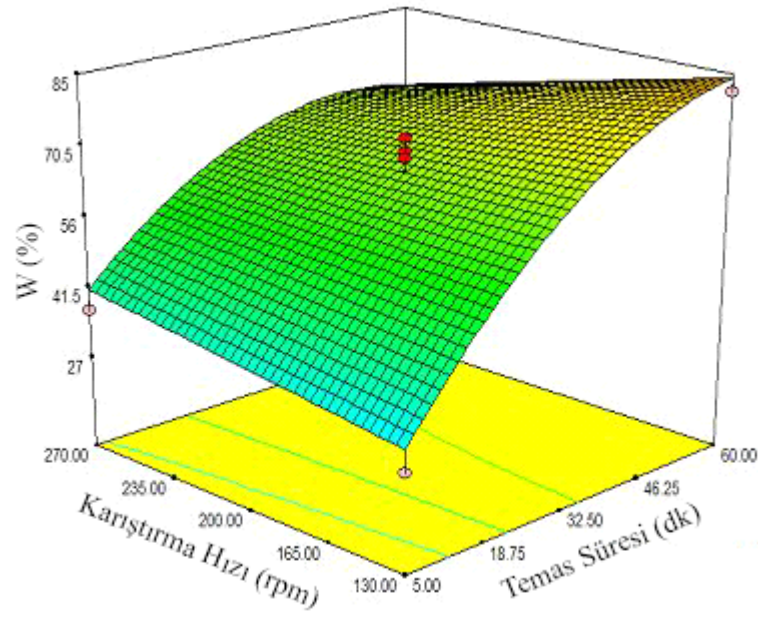
Şekil 9.25. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sorban miktarı ve temas süresinin eş zamanlı etkisi



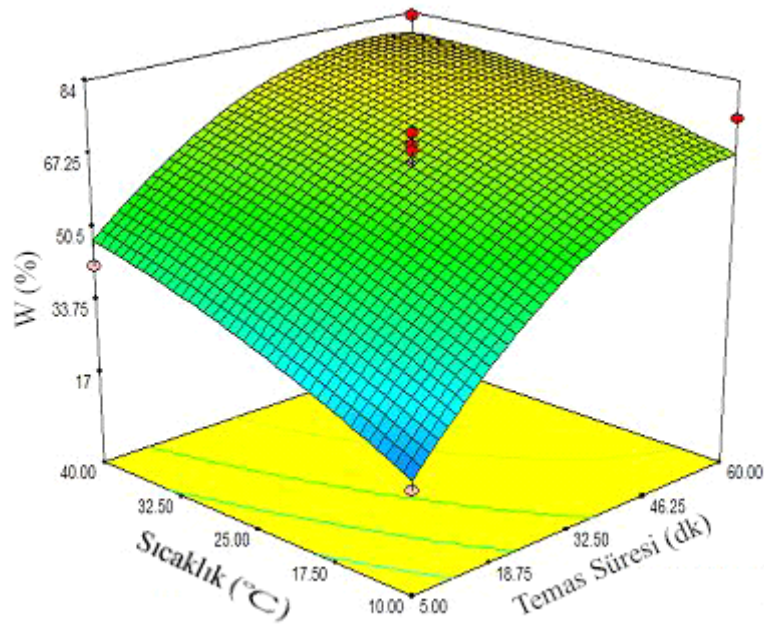
Şekil 9.26. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sorban miktarı ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi



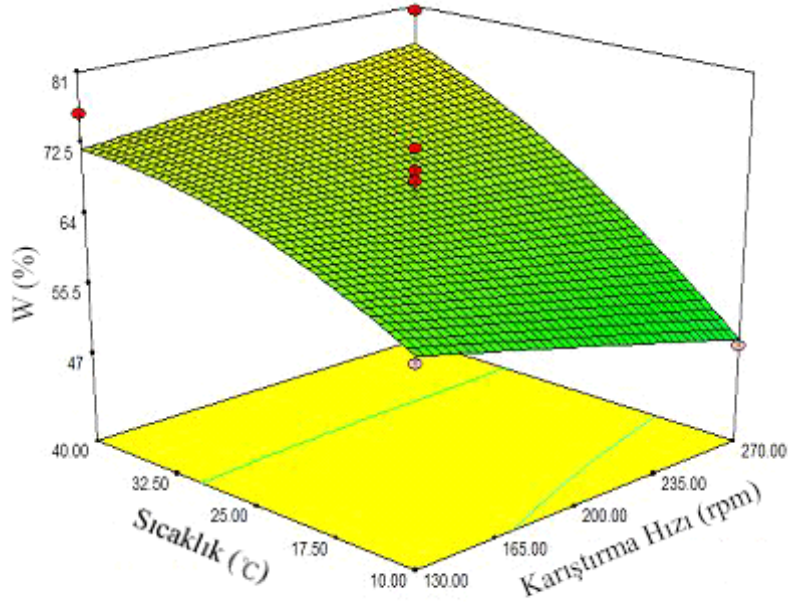
Şekil 9.27. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sorban miktarı ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi



Şekil 9.28. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine temas süresi ve karıştırma hızının eş zamanlı etkisi



Şekil 9.29. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine temas süresi ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi



Şekil 9.30. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine karıştırma hızı ve sıcaklığın eş zamanlı etkisi

İncelenen değişkenlere ait ikili etkileşim verileri değerlendirildiğinde, MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyonu için aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

a) Çözelti başlangıç pH ve sorban miktarının ikili etkileşimi incelendiğinde, pH'ın MKEJ ile BM7 adsorpsiyon kapasitesi üzerine önemli bir etkisi gözlenmezken, adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, adsorpsiyon veriminin ise arttığı görülmektedir.

b) Çözelti başlangıç pH ve temas süresinin ikili etkileşimi incelendiğinde, pH'ın MKEJ ile BM7 adsorpsiyon kapasitesi üzerine önemli bir etkisi gözlenmezken, temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon veriminde artış görülmektedir.

c) Çözelti başlangıç pH ve karıştırma hızının ikili etkileşimi incelendiğinde, pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerine önemli bir etkisi gözlenmezken adsorpsiyon verimi nötral pH değerlerinde düşüş göstermektedir. Karıştırma hızının ise MKEJ ile BM7 adsorpsiyon kapasitesi ve verimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı saptanmıştır.

ç) Çözelti başlangıç pH ve sıcaklık ikili etkileşimi incelendiğinde, MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu üzerine pH'ın önemli bir etkisi gözlenmezken sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir.

d) Sorban miktarı ve temas süresi ikili etkileşimi incelendiğinde, düşük sorban miktarında uzun temas süresi sağlanarak yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılabileceği

görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon verimi ise en yüksek miktarda sorban kullanımı ve en uzun temas süresi ile elde edilmiştir.

e) Sorban miktarı ve karıştırma hızı ikili etkileşimi incelendiğinde, karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesine ve adsorpsiyon verimine anlamlı bir etkisinin olmadığı, sorban miktarı arttıkça adsorpsiyon veriminin yükseldiği görülmüştür.

f) Sorban miktarı ve sıcaklık ikili etkileşimi incelendiğinde, sorban miktarı azaldıkça ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. Diğer taraftan, yüksek sorban miktarı ve yüksek sıcaklıkta en iyi adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.

g) Temas süresi ve karıştırma hızının ikili etkileşimi incelendiğinde, karıştırma hızının anlamlı bir etkisinin olmadığı, fakat temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir.

h) Temas süresi ve sıcaklığın eşzamanlı etkileşimi incelendiğinde, temas süresi ve sıcaklığın birlikte artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon veriminde artış görülmektedir.

ı) Karıştırma hızı ve sıcaklığın ikili etkileşimi incelendiğinde ise, karıştırma hızının anlamlı bir etkisi olmasa da sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir.

Sonuç olarak, MKEJ ile kesikli sistemde BM7 boyarmaddesinin sulu ortamdan gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimine ulaşabilmek için en etkili faktörlerin; sorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık olduğu görülmüştür. Çünkü sorban miktarı arttıkça sorbanın yüzey alanı artmakta, böylece boyarmadde daha kolay tutunabilmektedir. Temas süresinin artmasıyla boyarmadde, sorban yüzeyi ile daha uzun süre temasta kalabilmekte böylece daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve % renk giderim verimine ulaşılabilir. Bunun dışında, belirlenen sıcaklık aralıklarında sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve % renk giderim veriminin arttığı görülmüştür. Buna göre, MKEJ ile kesikli sistemde BM7 boyarmaddesinin sulu ortamdan gideriminde reaksiyonun endotermik olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

9.1.3. Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması

Çalışmada incelenen değişken matrisleri, deneysel ve teorik veriler Çizelge 9.3'de verilmiştir.

Çizelge 9.3. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, deneysel ve teorik veriler

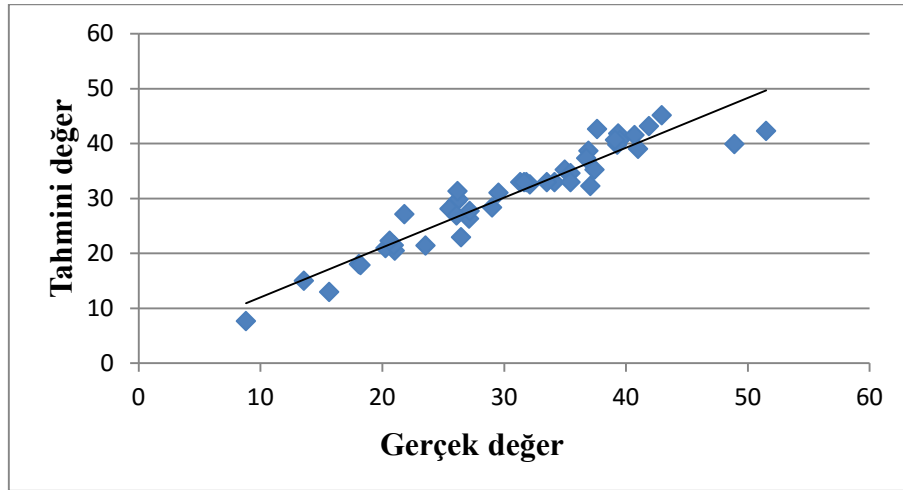
Deney	Değişkenlerin Kodlanmış Değerleri					Değişkenlerin Asıl Değerleri					Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)			Adsorpsiyon Verimi (%)		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Deneysel	Tahmin	Hata	Deneysel	Tahmin	Hata
1	-1	0	0	-1	0	4	50	32,5	130	25	51,51	42,30	9,21	20,95	22,80	-1,85
2	0	-1	-1	0	0	6	10	5	200	25	48,89	39,91	8,98	19,89	20,52	-0,63
3	1	0	-1	0	0	8	50	5	200	25	26,10	29,42	-3,31	95,57	97,01	-1,43
4	1	0	0	1	0	8	50	32,5	270	25	26,25	29,79	-3,55	96,10	96,31	-0,22
5	-1	0	0	0	1	4	50	325	200	40	13,57	14,97	-1,0	27,61	32,16	-4,55
6	0	-1	1	0	0	6	10	60	200	25	39,37	41,84	-1,87	81,29	84,13	-2,84
7	1	0	1	0	0	8	50	60	200	25	18,08	18,05	0,029	36,78	41,31	-4,53
8	0	0	0	0	0	6	50	32,5	200	25	32,12	32,56	-0,45	65,32	68,14	-2,82
9	-1	0	1	0	0	4	50	60	200	25	21,82	27,11	-5,29	8,88	8,07	0,81
10	0	0	0	0	0	6	50	32,5	200	25	21,03	20,47	0,56	77,00	75,15	1,84
11	1	1	0	0	0	8	90	32,5	200	25	37,62	42,64	-5,02	15,30	19,88	-4,58
12	0	0	0	-1	-1	6	50	32,5	130	10	27,11	26,28	0,82	99,25	102,79	-3,55
13	-1	0	-1	0	0	4	50	5	200	25	20,26	20,92	-0,066	41,21	40,84	0,37
14	0	0	-1	-1	0	6	50	5	130	25	20,95	21,45	-0,49	42,62	42,46	0,14
15	0	0	1	-1	0	6	50	60	130	25	41,88	43,14	-1,27	85,18	83,37	1,80
16	0	0	1	1	0	6	50	60	270	25	39,49	40,60	-1,10	80,33	78,75	1,58
17	0	0	0	1	1	6	50	32,5	270	40	29,02	28,33	0,68	59,02	59,94	-0,92
18	1	0	0	0	-1	8	50	32,5	200	10	23,56	21,43	2,13	47,91	48,78	-0,86
19	0	0	0	-1	1	6	50	32,5	130	40	37,42	35,20	2,22	76,11	71,93	4,18

Çizelge 9.3. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, deneysel ve teorik veriler (devam)

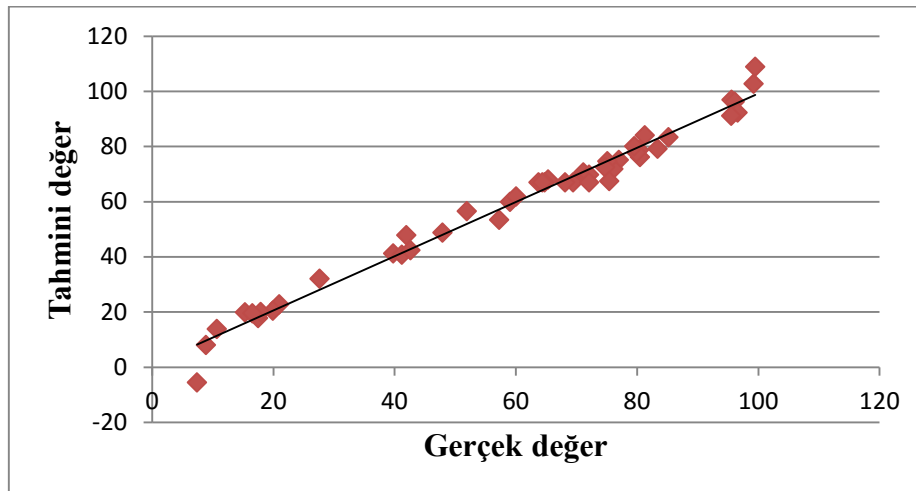
Deney	Değişkenlerin Kodlanmış Değerleri					Değişkenlerin Asıl Değerleri					Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)			Adsorpsiyon Verimi (%)		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Deneysel	Tahmin	Hata	Deneysel	Tahmin	Hata
20	0	0	-1	0	-1	6	50	5	200	10	39,57	35,90	3,68	80,48	76,24	4,24
21	0	1	1	0	0	6	90	60	200	25	18,22	17,88	0,34	7,41	-5,46	12,87
22	0	0	0	0	0	6	50	32,5	200	25	15,63	12,96	2,67	57,24	53,43	3,81
23	0	-1	0	-1	0	6	10	32,5	130	25	42,93	45,15	-2,22	17,46	17,83	-0,37
24	0	-1	0	0	1	6	10	32,5	200	40	27,18	27,07	0,11	99,51	108,94	-9,43
25	0	-1	0	0	-1	6	10	32,5	200	10	36,92	38,66	-1,75	75,09	74,70	0,39
26	0	0	-1	0	1	6	50	5	200	40	36,73	37,32	-0,59	74,71	72,54	2,17
27	0	0	0	0	0	6	50	32,5	200	25	34,97	35,24	-0,26	71,13	70,61	0,52
28	-1	1	0	0	0	4	90	32,5	200	25	35,44	34,56	0,89	72,09	69,79	2,31
29	-1	0	0	1	0	4	50	32,5	270	25	8,80	7,64	1,16	17,90	20,09	-2,19
30	0	1	0	0	-1	6	90	32,5	200	10	37,09	32,28	4,80	75,43	67,53	7,90
31	1	0	0	-1	0	8	50	32,5	130	25	20,62	22,27	-1,64	41,95	47,86	-5,91
32	1	-1	0	0	0	8	10	32,5	200	25	41,00	39,00	2,00	83,40	79,22	4,18
33	0	1	0	-1	0	6	90	32,5	130	25	29,53	31,01	-1,48	60,07	61,97	-1,90
34	0	0	0	0	0	6	50	32,5	200	25	25,53	28,09	-2,56	51,93	56,60	-4,67
35	0	0	0	0	0	6	50	32,5	200	25	39,29	39,77	-0,48	79,92	77,82	2,10
36	0	1	0	0	1	6	90	32,5	200	40	39,10	40,67	-1,57	79,54	80,20	-0,67
37	0	1	0	1	0	6	90	32,5	270	25	40,70	41,52	-0,82	16,56	19,58	-3,02
38	0	0	-1	1	0	6	50	5	270	25	26,47	22,95	3,52	96,91	92,31	4,60
39	0	-1	0	1	0	6	10	32,5	270	25	26,18	31,35	-5,17	10,65	13,89	-3,24
40	1	0	0	0	1	8	50	32,5	200	40	26,09	26,92	-0,83	95,53	91,15	4,38
41	-1	-1	0	0	0	4	10	32,5	200	25	31,33	32,98	-1,65	63,73	67,08	-3,35
42	0	0	0	1	-1	6	50	32,5	270	10	34,14	32,98	1,16	69,44	67,08	2,36

Çizelge 9.3. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, deneysel ve teorik veriler (devam)

Deney	Değişkenlerin Kodlanmış Değerleri					Değişkenlerin Asıl Değerleri					Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)			Adsorpsiyon Verimi (%)		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Deneysel	Tahmin	Hata	Deneysel	Tahmin	Hata
43	0	0	1	0	-1	6	50	60	200	10	31.82	32.98	-1.16	64.72	67.08	-2.36
44	0	1	-1	0	0	6	90	5	200	25	35.44	32.98	2.46	72.08	67.08	5.01
45	-1	0	0	0	-1	4	50	32,5	200	10	33.50	32.98	0.52	68.14	67.08	1.07
46	0	0	1	0	1	6	50	60	200	40	31.64	32.98	-1.34	64.35	67.08	-2.72



Şekil 9.31. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 9.32. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 9.31 ve 9.32'e göre teorik ve deneysel veriler karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu ($R_q^2=0,9016;R_w^2=0,9806$) görülmektedir. Bu nedenle, önerilen istatistiksel modelin MKEJ ile BM7 giderimi için uygun bir model olduğu sonucuna varılmıştır.

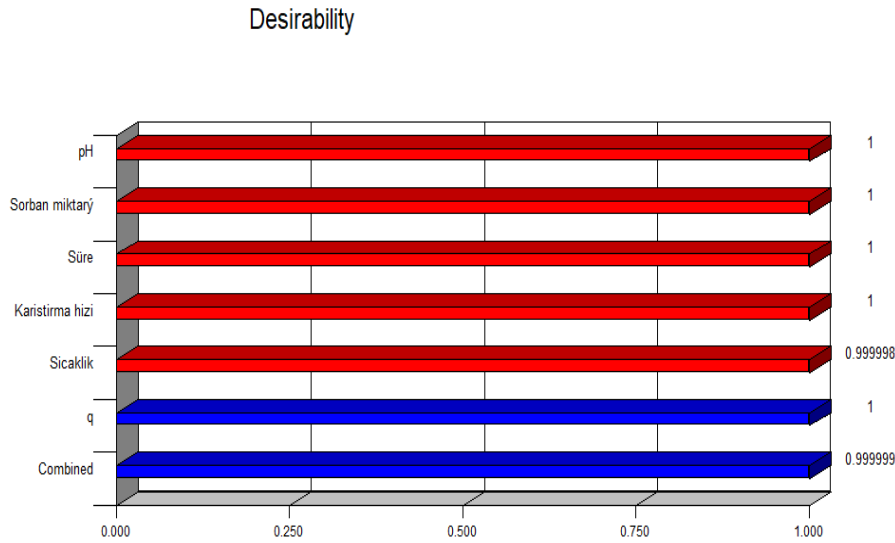
9.1.4. Kesikli sistem için optimizasyon çalışması

MKEJ ile kesikli sistemde BM7 giderimi için gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak için, programın önerdiği optimum şartlar arasından Çizelge 9.4'de belirtilen 3 sistem seçilmiştir.

Çizelge 9.4. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine göre seçilen optimum şartlar

Veri no	pH	Sorban miktarı (mg)	Süre (dk)	Karıştırma hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)	Teorik q (mg/g)	Deneysel q (mg/g)
2	7,32	10,12	55,98	134,93	25	51,74	62,51
5	4,15	12,75	57,99	180,12	25	51,96	51,60
1	6,44	10,04	55,97	130	25	51,52	52,51

Çizelgedeki veriler incelendiğinde, Veri no 5 ile belirtilen şartlarda elde edilen deneysel adsorpsiyon kapasitesinin, teorik adsorpsiyon kapasitesi ile daha fazla uyumlu olduğu görülmektedir. Bu şartlara ait desirability grafiği Şekil 9.33'de gösterilmektedir.



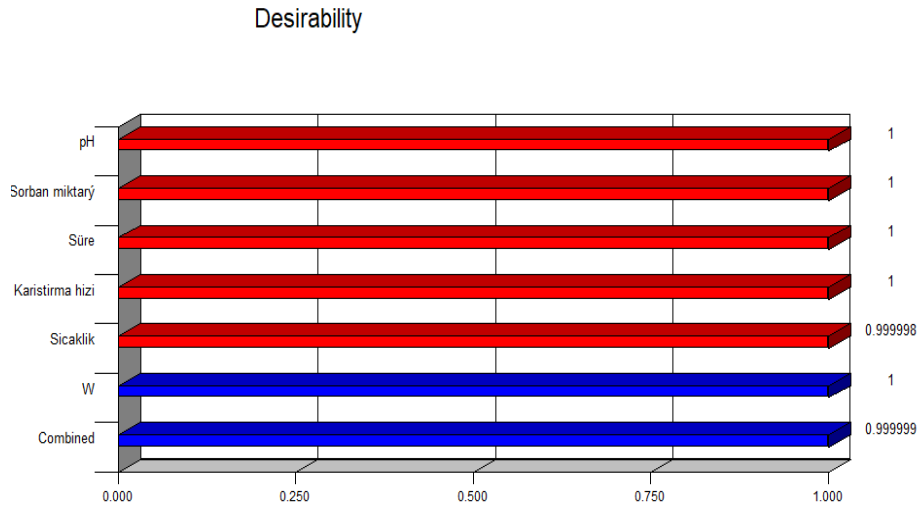
Şekil 9.33. Veri no 5 için desirability grafiği

MKEJ ile BM7 adsorpsiyon kapasitesi için yapılan değerlendirmeler, renk giderim yüzdesi açısından da yapılmış ve Çizelge 9.5'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 9.5. MKEJ ile kesikli sistemde BM7 adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimine göre seçilen optimum şartlar

Veri no	pH	Sorban miktarı (mg)	Süre (dk)	Karıştırma hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)	Teorik W (%)	DeneySEL W (%)
2	7,96	88,64	38,10	175,39	25	101,09	98,32
4	4,40	70,05	53,51	159,26	25	102,73	96,28

Çizelgedeki veriler incelendiğinde, Veri no 4 ile belirtilen şartlarda elde edilen deneysel renk giderim yüzdesi, teorik renk giderim yüzdesi ile daha fazla uyumlu olmasa da adsorpsiyon kapasitesi Veri no 2'e göre daha yüksek olduğundan optimum şart olarak Veri no 4 uygun görülmektedir. Bu şartlara ait desirability grafiği Şekil 9.34'de gösterilmektedir.



Şekil 9.34. Veri no 4 için desirability grafiği

9.2. MKEJ ile Sürekli Sistemde BM7 Adsorpsiyonu İçin Deney Tasarım Bulguları

Bu bölümde, Box-Behnken deney tasarımı metodu ile sürekli sistem için Çizelge 8.3'e göre belirlenen şartlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler, her bir deney sistemi için cevap olarak, q ve % W ayrı ayrı seçilerek gerçekleştirilmiştir.

9.2.1. Adsorpsiyon kapasitesine göre yapılan değerlendirmeler

MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için gerçekleştirilen deneyler sonucunda hesaplanan q değerleri cevap olarak seçildiğinde elde edilen ANOVA tablosu Çizelge 9.6'da verilmiştir.

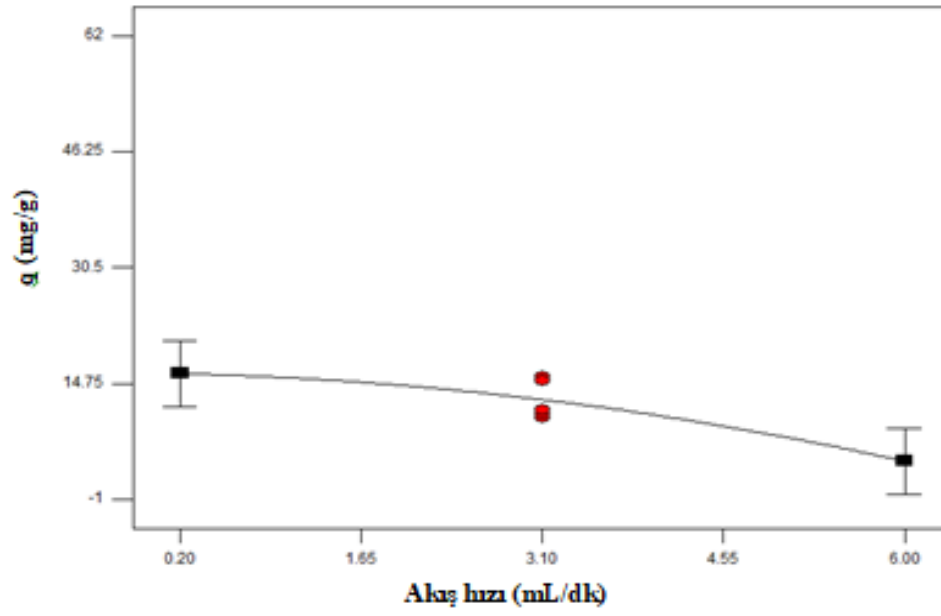
Bu çizelgedeki $p > F$ değerlerine göre, sürekli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna akış hızının ve sorban miktarının etki ettiği ($p > F < 0,05$); seçilen değişken aralığında kolon çapının önemli bir etkisi olmadığı ($p > F > 0,05$) sonucuna varılmıştır. Çizelgedeki değişken katsayıları gözönüne alındığında Eşitlik 9.3'deki denklem türemiştir.

$$q = 12,56 - 5,96X_1 + 0,42X_2 - 17,71X_3 + 2,43X_1X_2 + 4,43X_1X_3 - 6,54X_2X_3 - 2,41X_1^2 + 5,33X_2^2 + 14,32X_3^2 \quad (9.3)$$

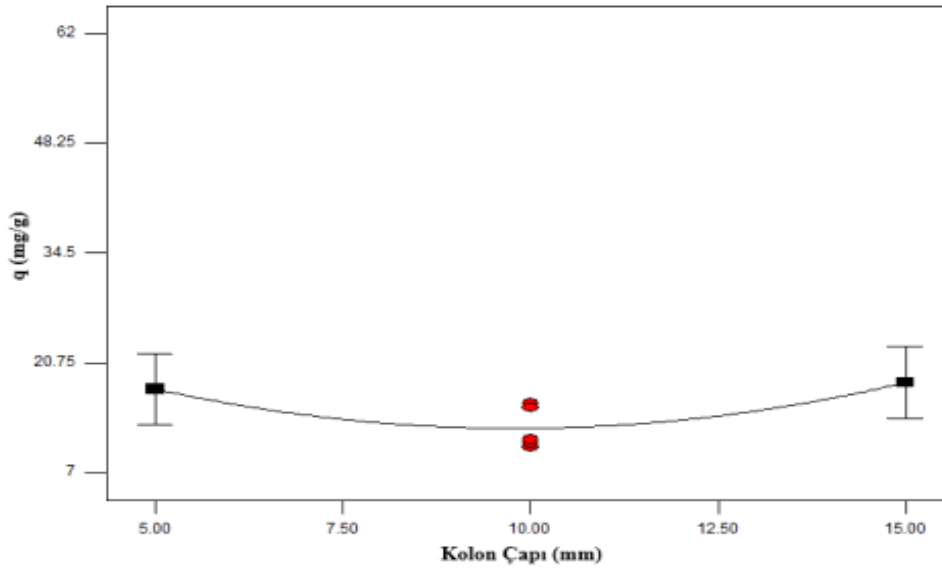
Ayrıca, seçilen değişkenlerin ve ikili kombinasyonlarının MKEJ ile BM7 adsorpsiyon kapasitesine etkileri Şekil 9.35; 9.36; 9.37; 9.38; 9.39 ve 9.40'da sunulmuştur.

Çizelge 9.6. Sürekli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için q değerlerine göre ANOVA tablosu

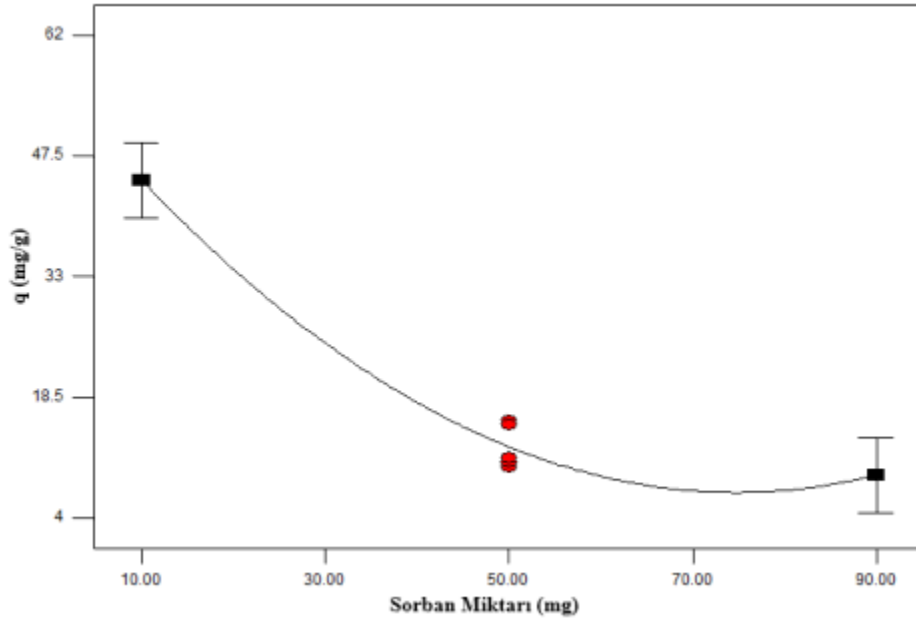
Değişken Varyasyonları	Katsayı	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F- Değeri	p-Değeri Prob>F
Kesişme	12,56		1			
X ₁	-5,96	283,93	1	283,93	14,23	0,0070
X ₂	0,42	1,42	1	1,42	0,071	0,7973
X ₃	-17,71	2508,09	1	2508,09	125,72	<0,0001
X ₁ X ₂	2,43	2,67	1	23,67	1,19	0,3121
X ₁ X ₃	4,43	78,41	1	78,41	3,93	0,0879
X ₂ X ₃	-6,54	170,82	1	170,82	8,56	0,0221
X ₁ ²	-2,41	24,41	1	24,41	1,22	0,3052
X ₂ ²	5,33	119,59	1	119,59	5,99	0,0442
X ₃ ²	14,32	863,96	1	863,96	43,31	0,0003
Model		4093,90	9	454,88	22,80	0,0002
Hata		139,64	7	19,95		
$R^2 = 0,9670$						
Adj. $R^2 = 0,9246$						



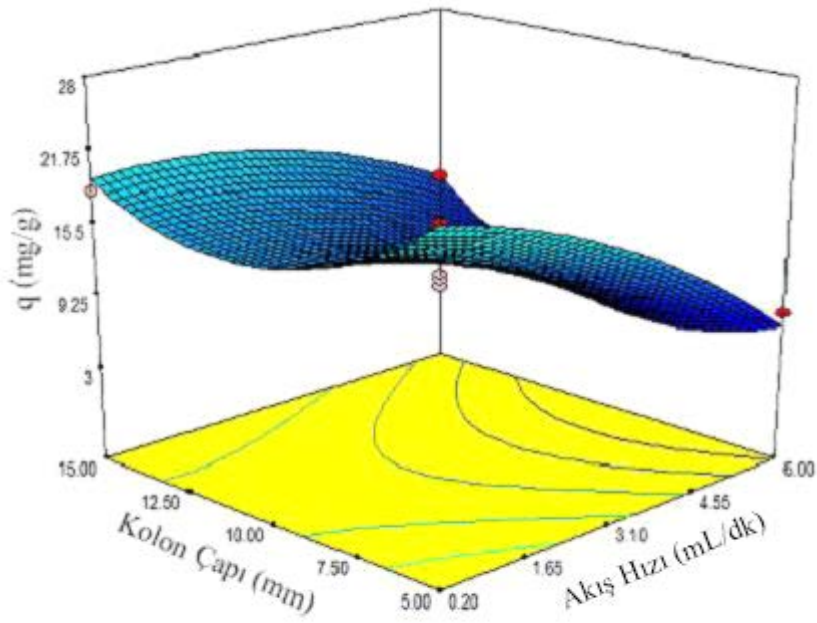
Şekil 9.35. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine akış hızının etkisi



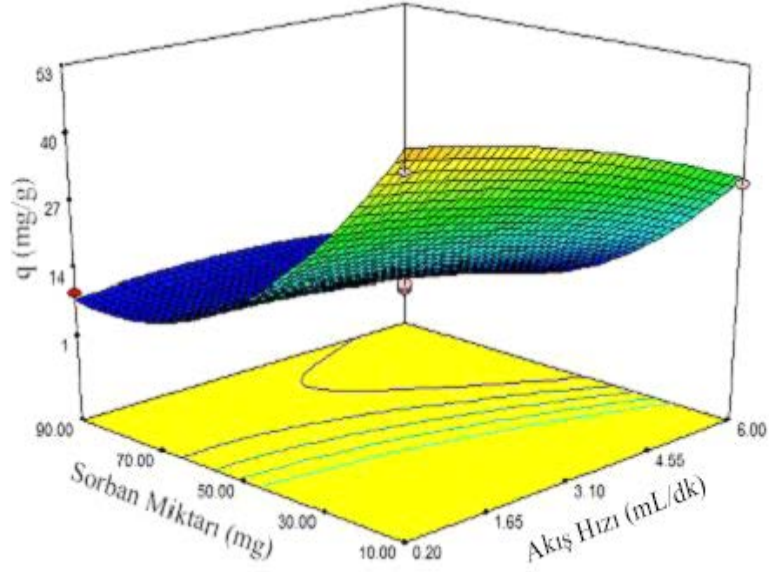
Şekil 9.36. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine kolon çapının etkisi



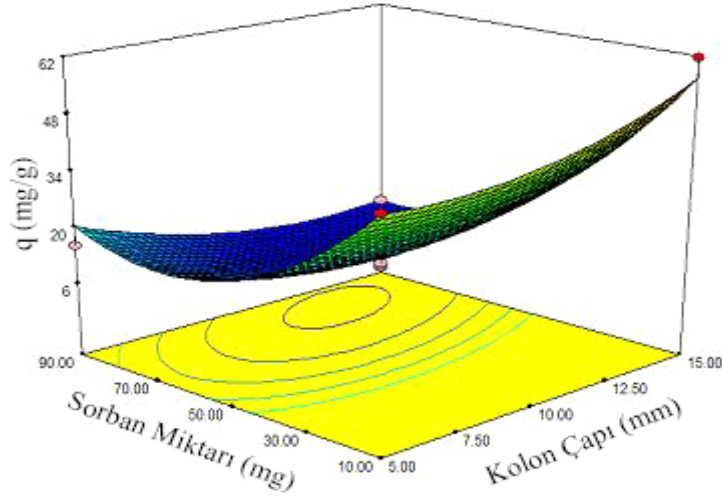
Şekil 9.37. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine sorban miktarının etkisi



Şekil 9.38. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine akış hızı ve kolon çapının eş zamanlı etkisi



Şekil 9.39. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine akış hızı ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi



Şekil 9.40. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon kapasitesine kolon çapı ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi

9.2.2. Adsorpsiyon verimine göre yapılan değerlendirmeler

MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için gerçekleştirilen deneyler sonucunda hesaplanan % W cevap olarak seçildiğinde elde edilen ANOVA tablosu Çizelge 9.7’de verilmiştir.

Bu çizelgedeki $p > F$ değerlerine göre, sürekli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna akış hızının ve sorban miktarının etki ettiği ($p > F < 0,05$); seçilen değişken

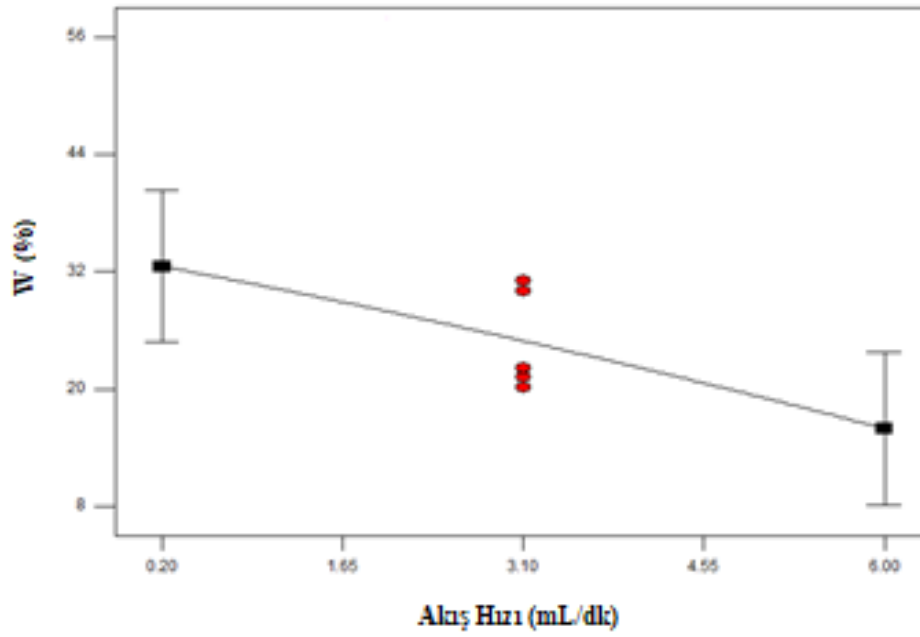
aralığında kolon çapının önemli bir etkisi olmadığı ($p > F > 0,05$) sonucuna varılmıştır. Çizelgedeki değişken katsayıları gözönüne alındığında Eşitlik 9.4'deki denklem türemiştir.

$$W = 24,93 - 8,29X_1 - 4,35X_2 + 9,88X_3 + 4,84X_1X_2 + 1,39X_1X_3 - 8,55X_2X_3 - 0,67X_1^2 + 6,48X_2^2 + 0,30X_3^2 \quad (9.4)$$

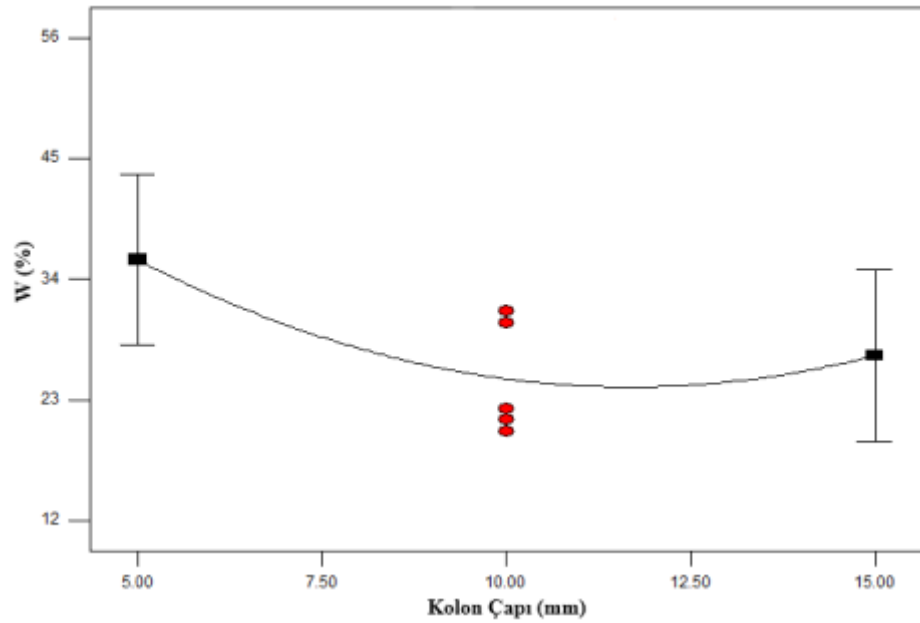
Ayrıca, seçilen değişkenlerin ve ikili kombinasyonlarının MKEJ ile BM7 adsorpsiyon verimine etkileri Şekil 9.41; 9.42; 9.43; 9.44; 9.45 ve 9.46'da sunulmuştur.

Çizelge 9.7. Sürekli sistemde MKEJ ile BM7 adsorpsiyonu için W değerlerine göre ANOVA tablosu

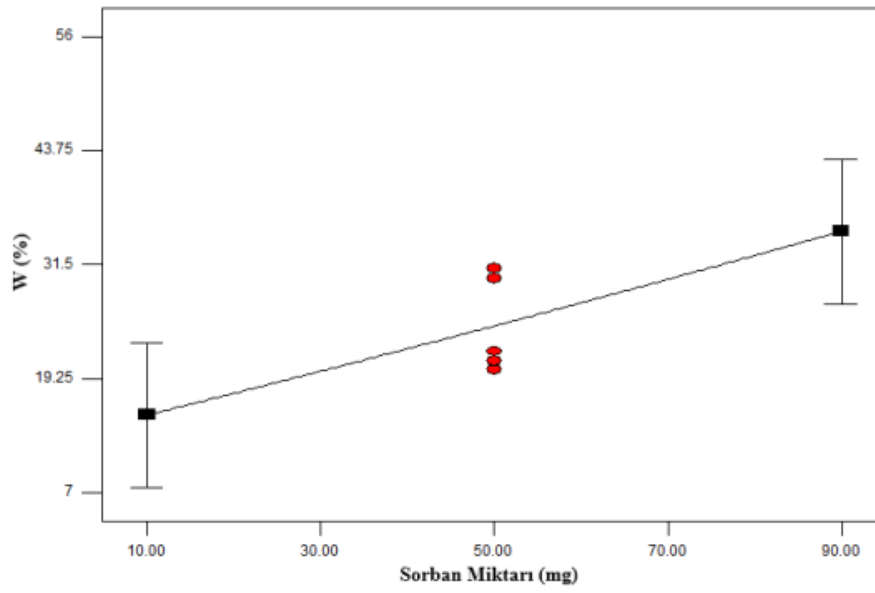
Değişken Varyasyonları	Katsayı	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F- Değeri	p-Değeri Prob>F
Kesişme	24,93		1			
X ₁	-8,29	550,12	1	550,12	9,19	0,0191
X ₂	-4,35	151,73	1	151,73	2,53	0,1554
X ₃	9,88	780,12	1	780,12	13,03	0,0086
X ₁ X ₂	4,84	93,51	1	93,51	1,56	0,2516
X ₁ X ₃	1,39	7,67	1	7,67	0,13	0,7309
X ₂ X ₃	-8,55	292,75	1	292,75	4,89	0,0627
X ₁ ²	-0,67	1,91	1	1,91	0,032	0,8634
X ₂ ²	6,48	176,64	1	176,64	2,95	0,1296
X ₃ ²	0,30	0,38	1	0,38	6,414x10 ⁻³	0,9384
Model		2054,67	9	228,30	3,81	0,0457
Hata		419,12	7	59,87		
$R^2 = 0,8306$						
Adj. $R^2 = 0,6127$						



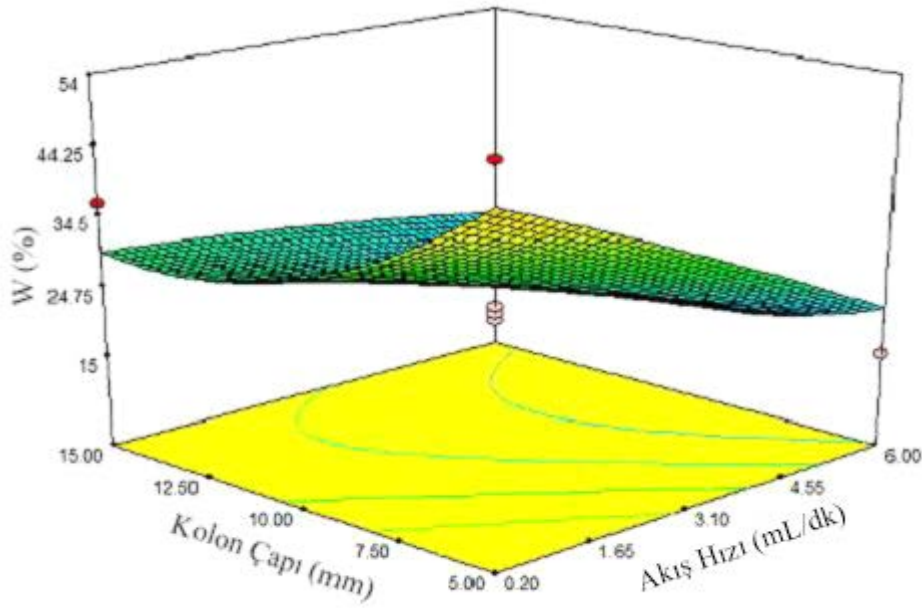
Şekil 9.41. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine akış hızının etkisi



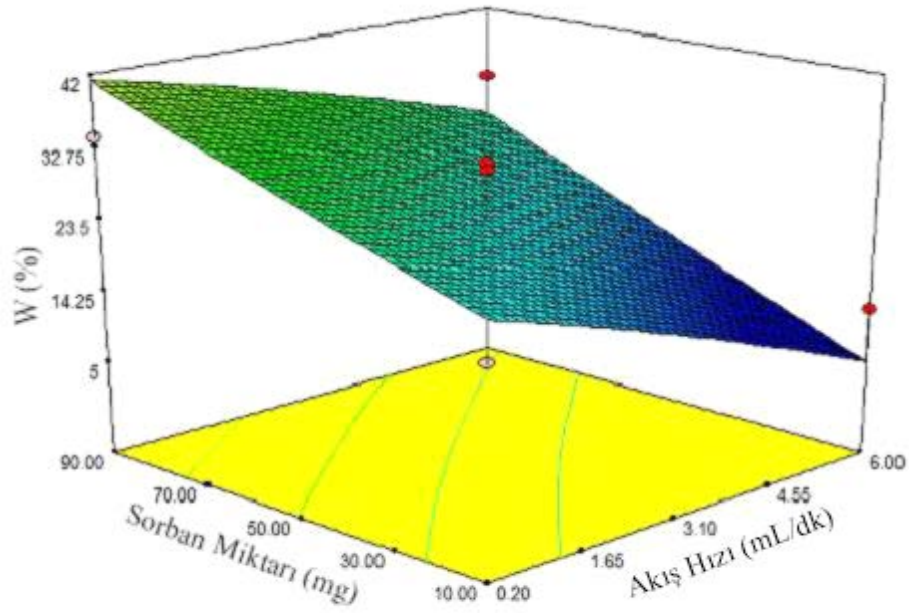
Şekil 9.42. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine kolon çapının etkisi



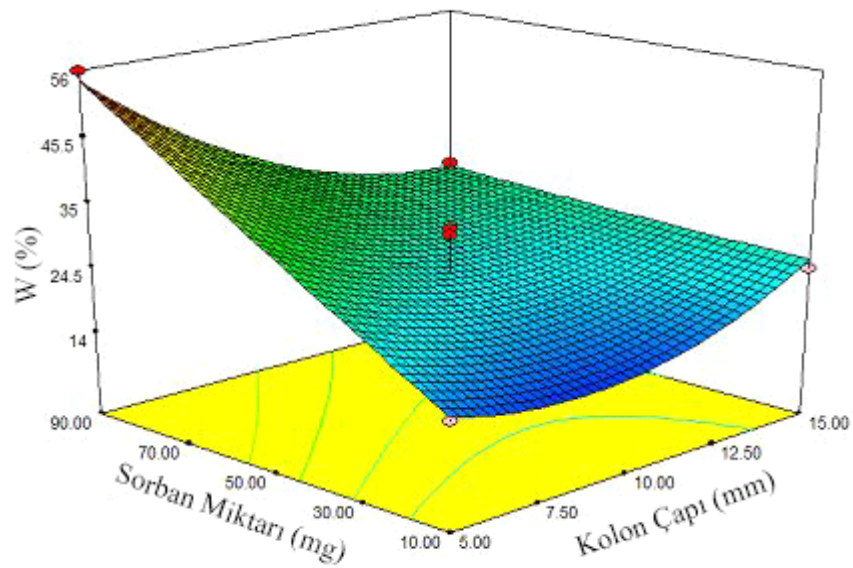
Şekil 9.43. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine sorban miktarının etkisi



Şekil 9.44. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine akış hızı ve kolon çapının eş zamanlı etkisi



Şekil 9.45. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine akış hızı ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi



Şekil 9.46. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyon verimine kolon çapı ve sorban miktarının eş zamanlı etkisi

İncelenen değişkenlere ait ikili etkileşim verileri değerlendirildiğinde, MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyonu için aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

a) Kolon apı ve akış hızının ikili etkileşimi incelendiğinde, belirlenen sınır değerlerde minimum akış hızında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Kolon apı ne olursa olsun akış hızı arttıça adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon veriminde düşüş gözlenmektedir.

b) Sorban miktarı ve akış hızının ikili etkileşimi incelendiğinde, akış hızı artsa bile adsorpsiyon kapasitesinde anlamlı bir değişim gözlenmemekle birlikte sorban miktarının azalmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür.

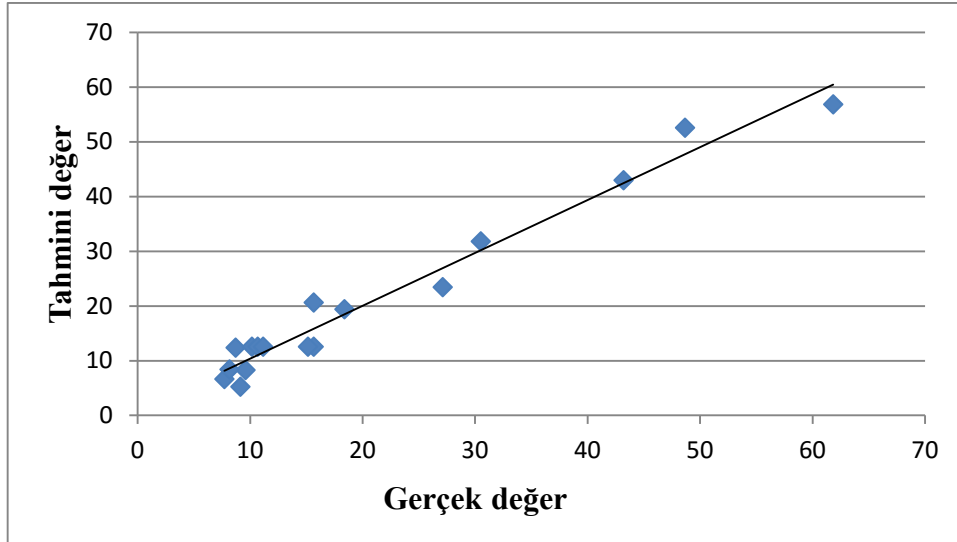
c) Sorban miktarı ve kolon çapının ikili etkileşimi incelendiğinde, kolon çapı arttıça ve sorban miktarı azaldıkça sorbanın boyarmadde ile etkileşen yüzey alanı arttığı için adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon verimi ise en düşük kolon çapında ve en yüksek sorban miktarında görülmüştür.

9.2.3. Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması

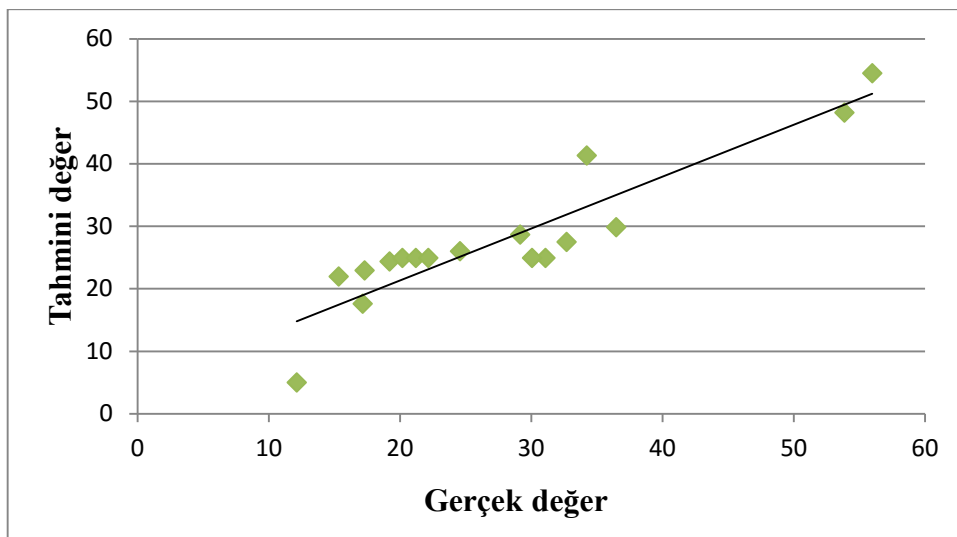
Çalışmada incelenen değişken matrisleri, deneysel ve teorik veriler izelge 9.8'de verilmiştir.

Çizelge 9.8. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matrisleri, deneysel ve teorik veriler

Deney	Değişkenlerin Kodlanmış Değerleri			Değişkenlerin Asıl Değerleri			Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)			Adsorpsiyon Verimi (%)		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Deneysel	Tahmin	Hata	Deneysel	Tahmin	Hata
1	0	1	-1	3,10	15	10	27,12	23,45	3,67	53,85	48,21	5,64
2	0	0	0	3,10	10	50	7,72	6,67	1,05	15,32	21,96	-6,64
3	0	-1	1	3,10	5	90	18,37	19,42	-1,05	36,47	29,83	6,64
4	0	0	0	3,10	10	50	8,70	12,37	-3,67	17,28	22,92	-5,64
5	-1	0	1	0,20	10	90	48,66	52,56	-3,90	19,20	24,36	-5,16
6	0	1	1	3,10	15	90	30,51	31,79	-1,28	12,12	5,00	7,12
7	0	0	0	3,10	10	50	9,58	8,30	1,28	34,22	41,34	-7,12
8	1	0	1	6,00	10	90	9,14	5,24	3,90	32,68	27,52	5,16
9	1	0	-1	6,00	10	10	43,19	42,96	0,23	17,15	17,63	-0,48
10	-1	0	-1	0,20	10	10	61,83	56,87	4,96	24,55	26,03	-1,48
11	-1	1	0	0,20	15	50	15,66	20,62	-4,96	55,97	54,49	1,48
12	0	0	0	3,10	10	50	8,16	8,39	-0,23	29,15	28,67	0,48
13	0	-1	-1	3,10	5	10	15,64	12,56	3,05	31,06	24,93	6,13
14	1	-1	0	6,00	5	50	15,14	12,56	2,58	30,05	24,93	5,12
15	1	1	0	6,00	15	50	10,16	12,56	-2,40	20,17	24,93	-4,76
16	-1	-1	0	0,20	5	50	10,68	12,56	-1,88	21,20	24,93	-3,73
17	0	0	0	3,10	10	50	11,16	12,56	-1,40	22,15	24,93	-2,78



Şekil 9.47. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 9.48. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 9.47 ve 9.48'e göre teorik ve deneysel veriler karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu ($R_q^2=0,967$, $R_w^2=0,8305$) görülmektedir. Bu nedenle, önerilen istatistiksel modelin MKEJ ile BM7 giderimi için uygun bir model olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 9.8'e göre istatistiksel ve deneysel veriler karşılaştırıldığında aralarında önemli bir fark görülmediği için uygulanan tasarımın yapılan çalışmaya uyumlu olduğu sonucu çıkarılmıştır.

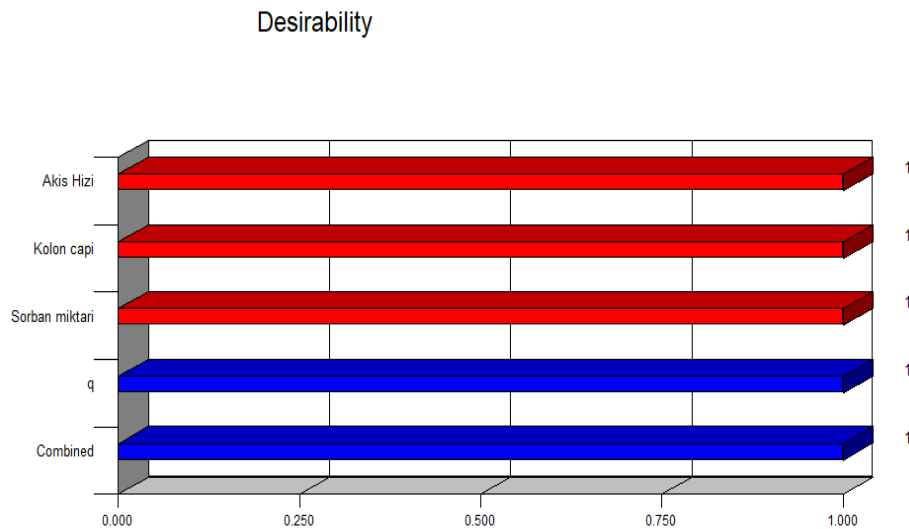
9.2.4. Sürekli sistem için optimizasyon çalışması

MKEJ ile sürekli sistemde BM7 giderimi için gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak için, programın önerdiği optimum şartlar arasından Çizelge 9.9'da belirtilen 4 sistem seçilmiştir.

Çizelge 9.9. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyonu için q göre seçilen optimum şartlar

Veri no	Akış hızı (mL/dk)	Kolon çapı (mm)	Sorban miktarı (mg)	Teorik q (mg/g)	Deneysel q (mg/g)
1	0,4	15	10	62,184	59,304
2	0,62	15	10,05	61,839	50,817
3	0,2	14,98	10,35	61,860	64,696
4	0,33	14,99	10,27	61,859	69,339

Çizelgedeki veriler incelendiğinde, Veri no 3 ile belirtilen şartlarda elde edilen deneysel adsorpsiyon kapasitesinin, teorik adsorpsiyon kapasitesi ile daha fazla uyumlu olduğu görülmektedir. Bu şartlara ait desirability grafiği Şekil 9.49'da gösterilmektedir.



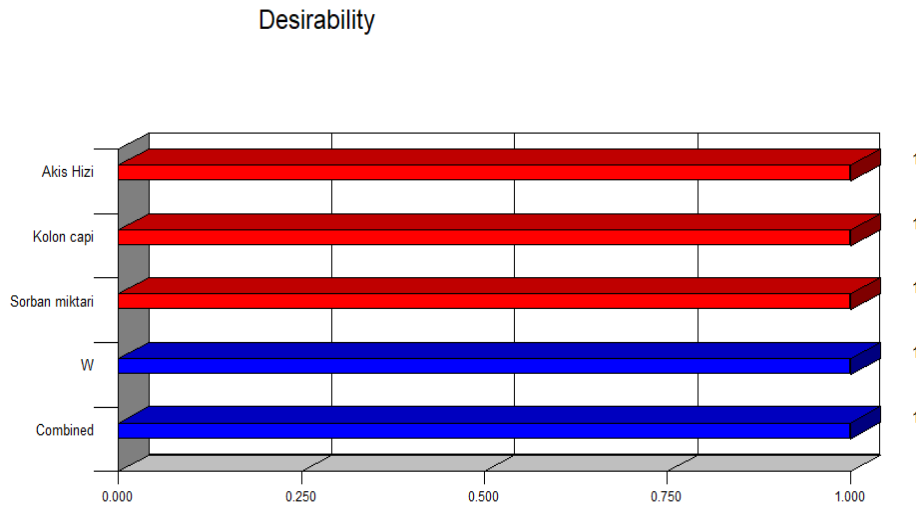
Şekil 9.49. Veri no 3 için desirability grafiği

MKEJ ile BM7 adsorpsiyon kapasitesi için yapılan değerlendirmeler, renk giderim yüzdesi açısından da yapılmış ve Çizelge 9.10'daki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 9.10. MKEJ ile sürekli sistemde BM7 adsorpsiyonu için W göre seçilen optimum şartlar

Veri no	Akış hızı (mL/dk)	Kolon çapı (mm)	Sorban miktarı (mg)	Teorik W (%)	Deneysel W (%)
1	0,64	5,08	89,61	63,31	73,84
5	1,69	5,02	89,02	59,45	63,07
10	2,20	5,03	88,02	56,97	55,70

Çizelgedeki veriler incelendiğinde, Veri no 10 ile belirtilen şartlarda elde edilen deneysel adsorpsiyon kapasitesinin, teorik adsorpsiyon kapasitesi ile daha fazla uyumlu olduğu görülmektedir. Bu şartlara ait desirability grafiği Şekil 9.50'de gösterilmektedir.



Şekil 9.50. Veri no 10 için desirability grafiği

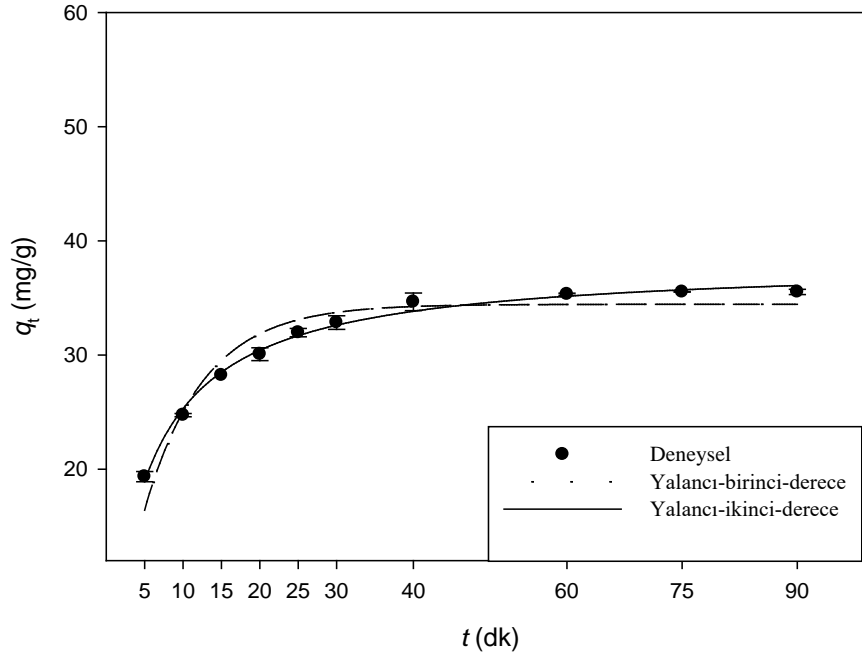
9.3. Adsorpsiyon Kinetiği

MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin giderim mekanizması, doğrusal ve doğrusal olmayan eşitlikler kullanılarak yalancı-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve tanecik içi difüzyon modelleri ile incelenmiştir. Doğrusal olmayan eşitlik yardımıyla

hesaplanan parametreler ve R^2 değerleri Çizelge 9.11’de, çizilen kinetik grafiği ise Şekil 9.51’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.11. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonunun doğrusal olmayan kinetik model parametreleri

Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli			
Parametre		t	p
q_d (mg/g)	34,442	51,120	<0,0001
k_1 (1/dk)	0,130	10,986	<0,0001
$R^2: 0,928; S.E.: 1,535; F: 102,607$			
Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli			
Parametre		t	p
q_d (mg/g)	38,114	25,261	<0,0001
k_2 (g/mg.dk)	$5,177 \times 10^{-3}$	21,579	<0,0001
$R^2: 0,993; S.E.: 0,482; F: 1114,118$			



Şekil 9.51. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait doğrusal olmayan kinetik grafiği

Çizelge 9.11’deki R^2 değerleri incelendiğinde MKEJ ile BM7 gideriminin, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele daha fazla uyum gösterdiği görülmektedir. Yalancı-

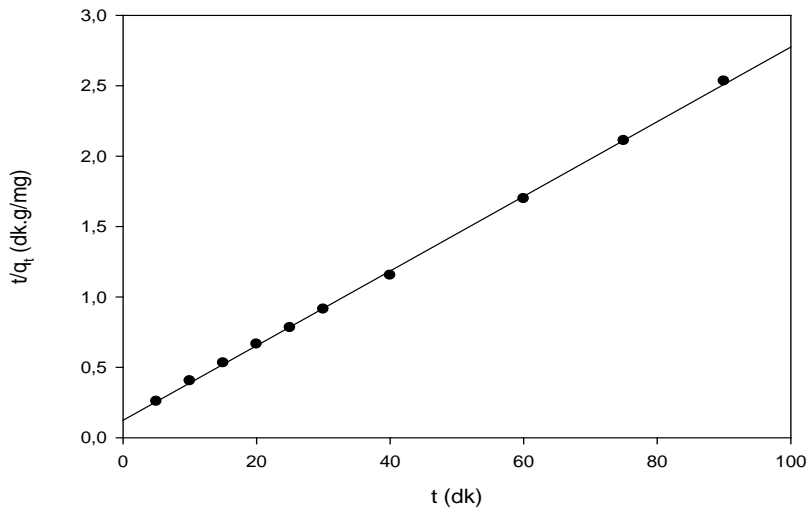
ikinci-dereceden kinetik modelin F değerinin de daha büyük olması bu bulguyu desteklemektedir.

MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna ait zamana bağlı veriler aynı zamanda doğrusallaştırılmış kinetik eşitlikler ile de değerlendirilmiş ve sonuçlar Çizelge 9.12’de sunulmuştur.

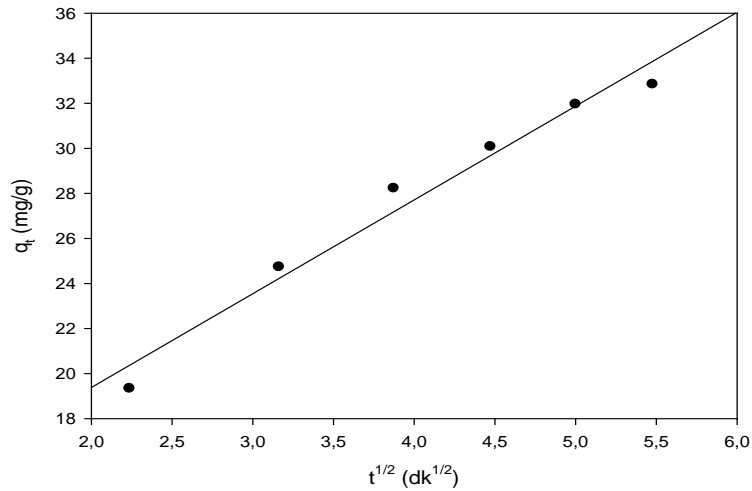
Çizelge 9.12. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna ait doğrusal kinetik model parametreleri

Yalancı-birinci-derece			Yalancı-ikinci-derece				Tanecik içi difüzyon		
k_1 (1/dk)	q_d (mg/g)	R_1^2	k_2 (g/mg.dk)	q_d (mg/g)	h (mg/g.dk)	R_2^2	k_p (mg/g.dk ^{1/2})	C (mg/g)	R_p^2
0,016	1,418	0,019	$5,879 \times 10^{-3}$	37,037	8,064	0,999	4,165	11,054	0,972

Çizelge 9.12’deki R^2 değerleri incelendiğinde de MKEJ ile BM7 gideriminin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele daha fazla uyduğu bir kez daha görülmüştür. MKEJ ile BM7 giderim mekanizmasını inceleyen iki kinetik modele ilave olarak tanecik içi difüzyon modeli ile de değerlendirilmiştir. Denge süresine kadar olan süreçte MKEJ’in BM7 boyarmaddesini adsorpsiyonu sırasında tanecik içi difüzyonun etkili olduğu görülmektedir ($R_p^2:0,972$). Etkili olan yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin ve tanecik içi difüzyon modelinin doğrusal grafikleri Şekil 9.52 ve 9.53’de verilmiştir.



Şekil 9.52. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait doğrusallaştırılmış yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 9.53. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği

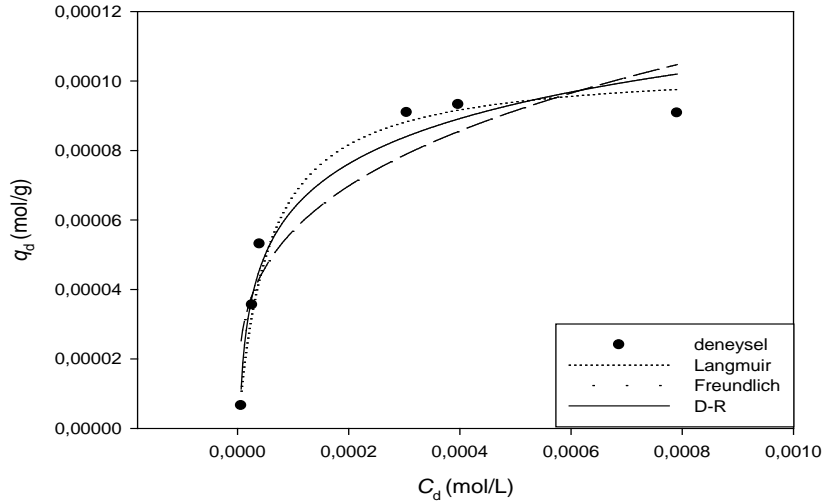
9.4. Adsorpsiyon İzotermi

MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin gideriminde etkileşim mekanizmasının açıklanabilmesi için, yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi incelenmiştir ve elde edilen veriler Çizelge 9.13'de sunulurken, model grafikleri Şekil 9.54'de verilmiştir.

Çizelge 9.13. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna ait doğrusal olmayan izoterm parametreleri

Langmuir İzotermi			
Parametre		t	p
q_{mak} (mol/g)	$1,04 \times 10^{-4}$	5,3221	0,0060
K_L (L/mol)	$1,80 \times 10^4$	4,2393	0,0133
$R^2: 0,976; \text{S.E.}: 1,1 \times 10^{-3}; F: 165,058$			
Freundlich İzotermi			
Parametre		t	p
n	3,389	3,8674	0,0180
K_F (L/g)	0,0009	1,6202	0,1805
$R^2: 0,869; \text{S.E.}: 1,4562 \times 10^{-5}; F: 26,628$			
D-R İzotermi			
Parametre		t	p
q_{mak} (mol/g)	2×10^{-4}	12,722	0,0002
β (mol ² /kJ ²)	1,3548	9,557	0,0007
E (kJ/mol)	0,6075		
$R^2: 0,958; \text{S.E.}: 8,25 \times 10^{-6}; F: 91,336$			

Çizelge 9.13'deki R^2 değerlerine ve Şekil 9.54'e bakıldığında incelenen izoterm modelleri arasında MKEJ ile BM7 adsorpsiyonunu en iyi açıklayan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir. Ayrıca, en yüksek F değeri de yine Langmuir izotermde gözlenmiştir.



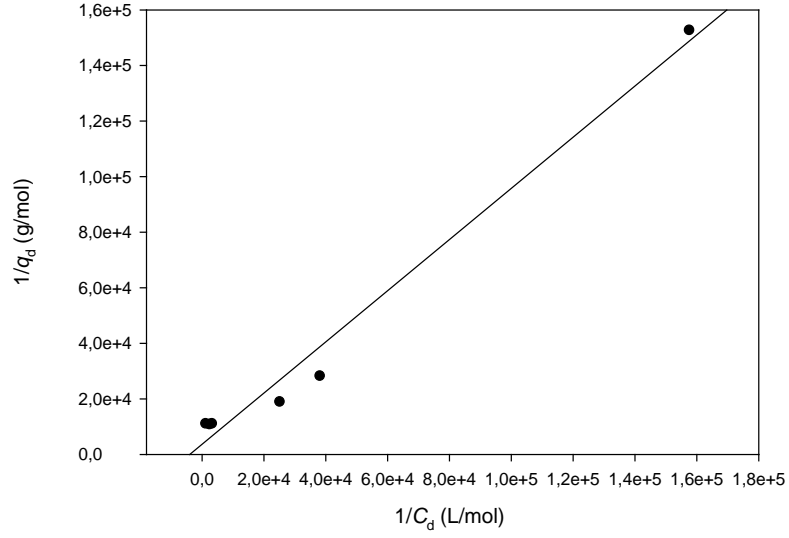
Şekil 9.54. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait doğrusal olmayan izoterm grafiği

MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna ait izoterm modelleri doğrusallaştırılmış eşitlikler ile değerlendirilmiş ve sonuçlar Çizelge 9.14'de sunulmuştur.

Çizelge 9.14. MKEJ ile BM7 adsorpsiyonuna ait doğrusal izoterm parametreleri

Langmuir izoterm modeli				Freundlich izoterm modeli			Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (D-R)			
q_{mak} (mol/g)	K_L (L/mol)	R_L^2	R_L	n	K_F (L/g)	R_F^2	q_{mak} (mol/g)	β (mol ² /kJ ²)	R_{D-R}^2	E (kJ/mol)
2,71x10 ⁻⁴	4x10 ³	0,983	0,205	2,02	219,42	0,813	1998,2	-0,027	0,860	-

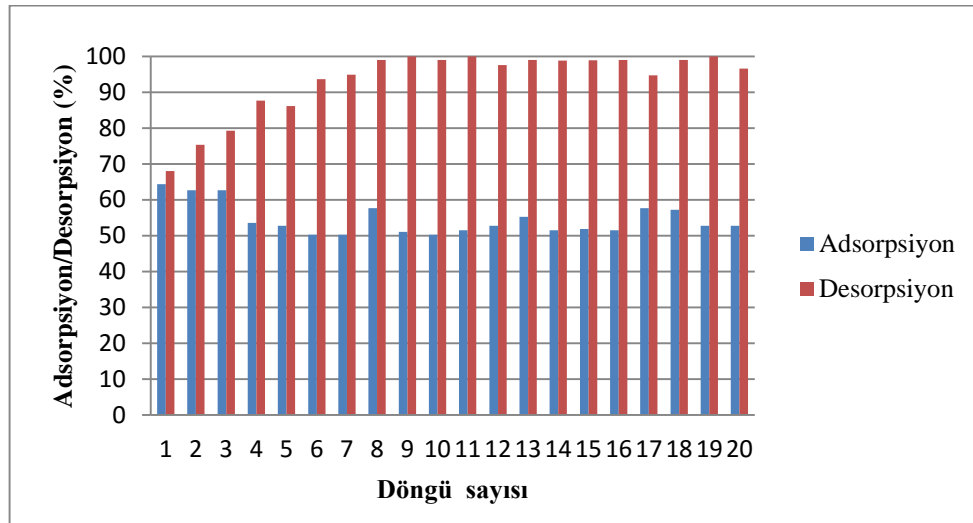
Çizelge 9.14'deki R^2 değerlerine bakıldığında incelenen izoterm modelleri arasında MKEJ ile BM7 adsorpsiyonunu en iyi açıklayan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu bir kez daha görülmüştür. Langmuir izotermine ait doğrusallaştırılmış grafik Şekil 9.55'de gösterilmiştir.



Şekil 9.55. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm grafiği

9.5. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Çalışmada adsorban olarak kullanılan jeopolimerin BM7 giderim performansının belirlenebilmesi için desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 9.56’da verilmiştir.



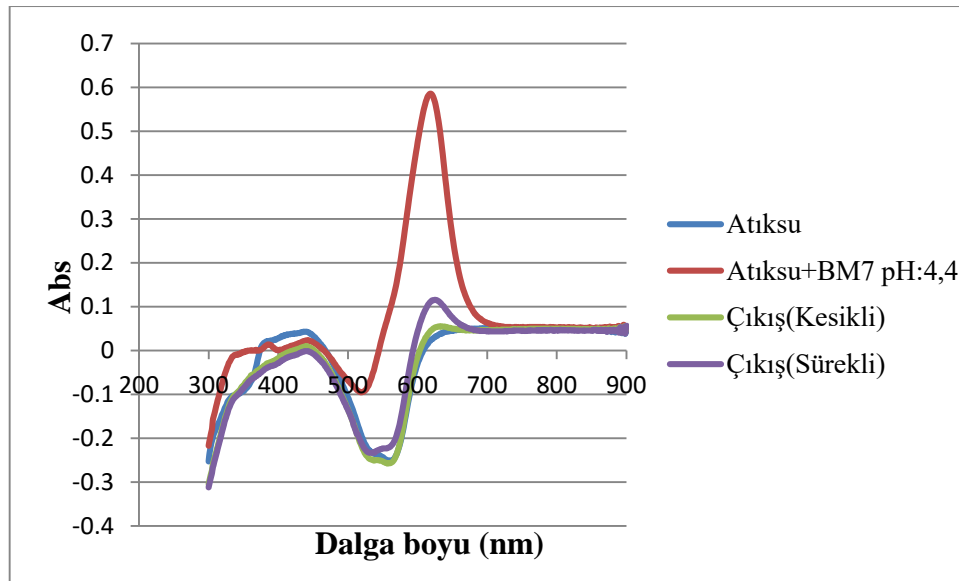
Şekil 9.56. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyon/desorpsiyon performansı

Şekilden de görüleceği üzere 20 adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü sonunda adsorpsiyon ve desorpsiyon verimlerinde başlangıçtakine göre önemli bir değişiklik

görülmemiştir. 20.turun sonunda bile MKEJ'in başlangıçtaki adsorpsiyon performansı halen korunmakta olup, adsorplanan boyarmadde %96,56 verimle geri alınabilmektedir. Bu sonuçlar, çalışmada adsorban olarak kullanılan jeopolimerin ekonomik bir alternatif olabileceğini açıkça göstermektedir.

9.6. Gerçek Atıksu Çalışması

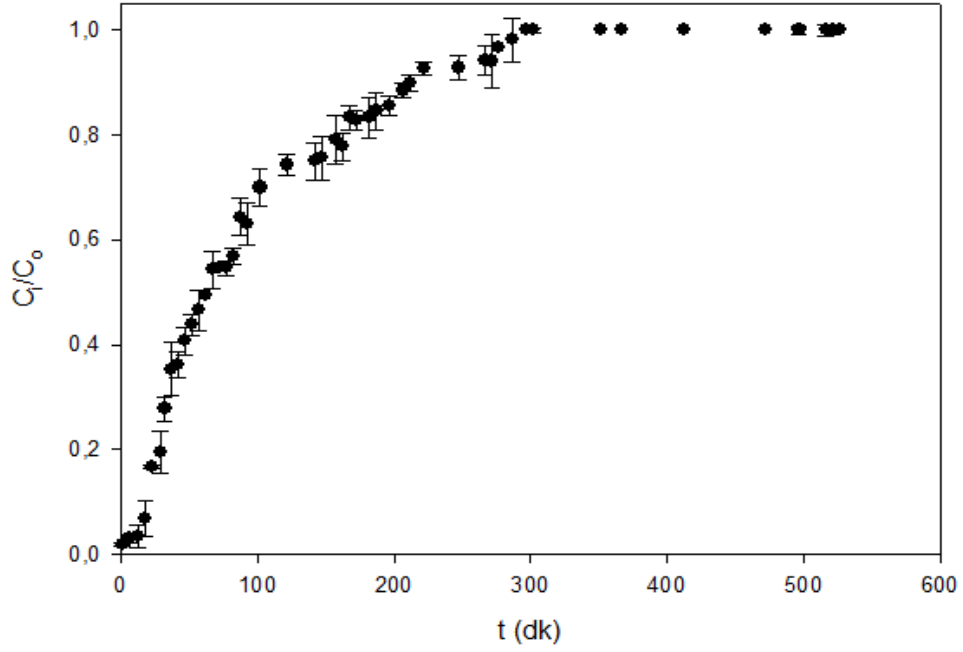
Kesikli ve sürekli sistem için daha önceden belirlenen optimum şartlarda MKEJ ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve böylece gerçek atıksu şartlarında MKEJ'nin BM7 giderim performansı değerlendirilmiştir. Şekil 9.57'den de görüldüğü gibi, MKEJ hem kesikli hem de sürekli sistemde oldukça etkili bir renk giderim performansı sergilemiştir.



Şekil 9.57. Kesikli ve sürekli sistemde adsorpsiyon öncesi ve sonrası gerçek atıksuya ait UV/GB spektrumları

9.7. Kırılma Noktası Eğrisi

BM7 boyarmaddesi ve MKEJ kullanılarak sürekli sistem için belirlenen optimum şartlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasına ait veriler Şekil 9.58'deki grafikte gösterilmiştir.



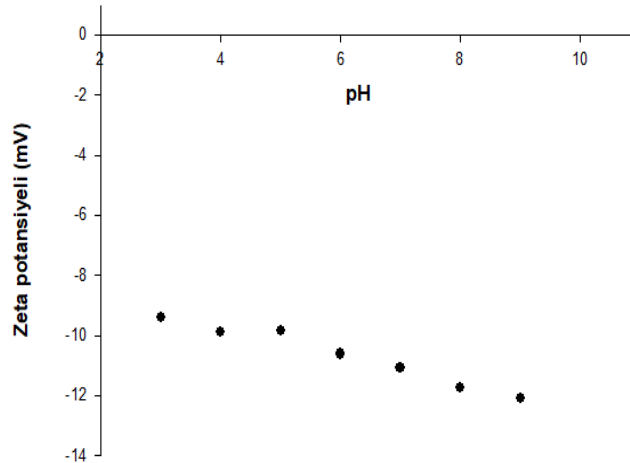
Şekil 9.58. MKEJ ile BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait kırılma noktası eğrisi

Yukarıdaki şekil incelendiğinde %100 adsorpsiyonun kısa sürdüğü ve 300'üncü dakikaya kadar adsorpsiyonun giderek azaldığı görülmektedir. 300. dakikada MKEJ'in BM7 boyarmadde molekülleri ile doyumluğa ulaştığı söylenebilir.

9.8. Jeopolimer karakterizasyonu

9.8.1. Zeta potansiyeli ölçümü

Farklı pH değerlerinde sorbanın yüzey yükünün belirlenmesi amacıyla, BM7 çözeltisi ortamında zeta potansiyeli ölçümleri yapılmış ve elde edilen veriler Şekil 9.59'da gösterilmiştir.

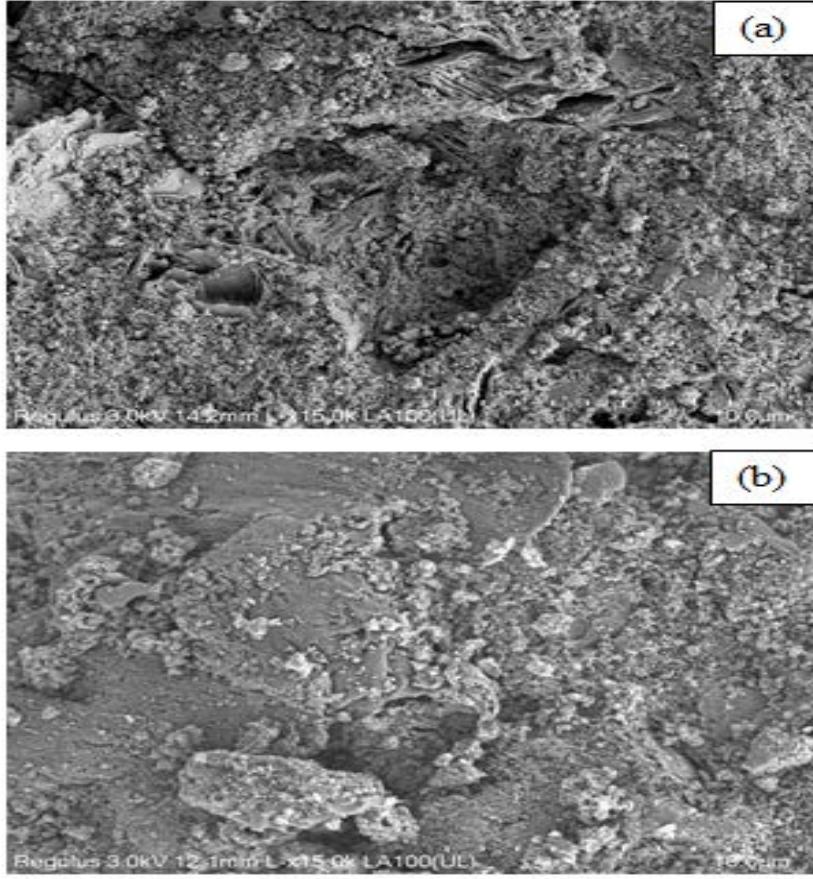


Şekil 9.59. MKEJ için BM7 çözeltisi ortamında farklı pH değerlerindeki zeta potansiyelleri

Şekil 9.59'a göre pH 3-9 aralığında MKEJ'in BM7 çözeltisi ortamında tüm zeta potansiyeli değerleri negatif çıkmış bundan dolayı da izoelektrik nokta tespit edilememiştir. Kara ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları çalışmada MKEJ'in su ortamında zeta potansiyeli ölçümü gerçekleştirilmiş ve pH 2-8 arasında yaklaşık -30 mV ölçülmüştür (Kara, 2018). Buna göre MKEJ'in doğası gereği negatif yüklü olduğu sonucuna varılabilmektedir. Su ortamındaki zeta potansiyeli değerleri ile BM7 çözeltisi ortamındaki zeta potansiyeli değerleri karşılaştırıldığında ise boyarmadde ortamında zeta potansiyeli değerlerinin yükseldiği yani boyarmaddenin jeopolimer üzerine tutunup eksi uçları azalttığı sonucu çıkarılabilir. Bunun dışında Şekil 9.59'da pH değeri arttıkça ortamdaki hidroksil iyonlarının artmasından dolayı zeta potansiyeli değerlerinde azalma gözlenmektedir.

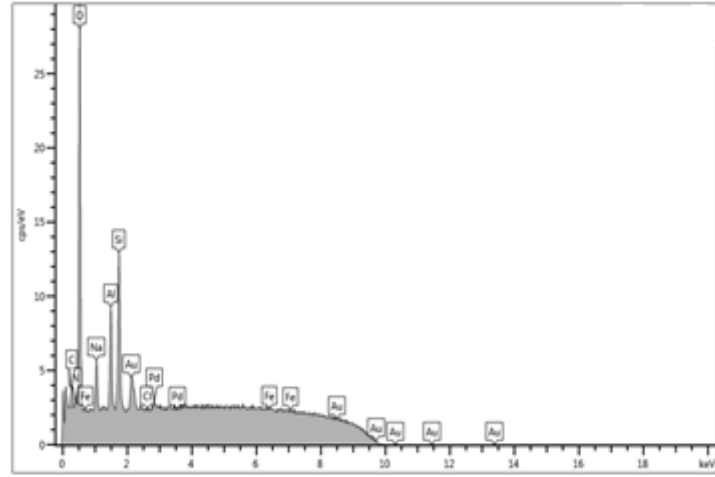
9.8.2. SEM-EDS Analizi

Şekil 9.60'da MKEJ için BM7 adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki SEM görüntüleri görülmektedir. 15 kat büyütülerek elde edilen görüntüler incelendiğinde adsorpsiyon sonrasında sorban madde üzerindeki boşlukların BM7 boyarmaddesi ile dolduğu görülmektedir.

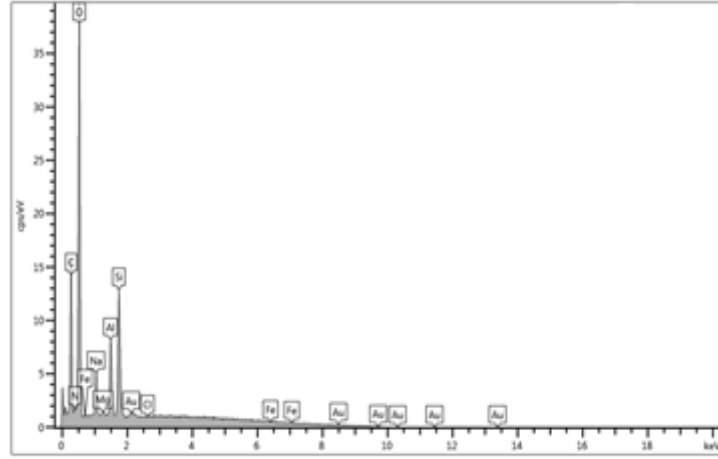


Şekil 9.60. MKEJ'e ait (a) adsorpsiyon öncesi ve (b) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

MKEJ için BM7 adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki EDS verileri (Şekil 9.61) incelendiğinde C miktarı %3,17'den %36,60'a yükselirken buna bağlı olarak özellikle Si ve Al gibi elementlerin bağıl yüzdesinde azalma gözlenmiştir.



(a)

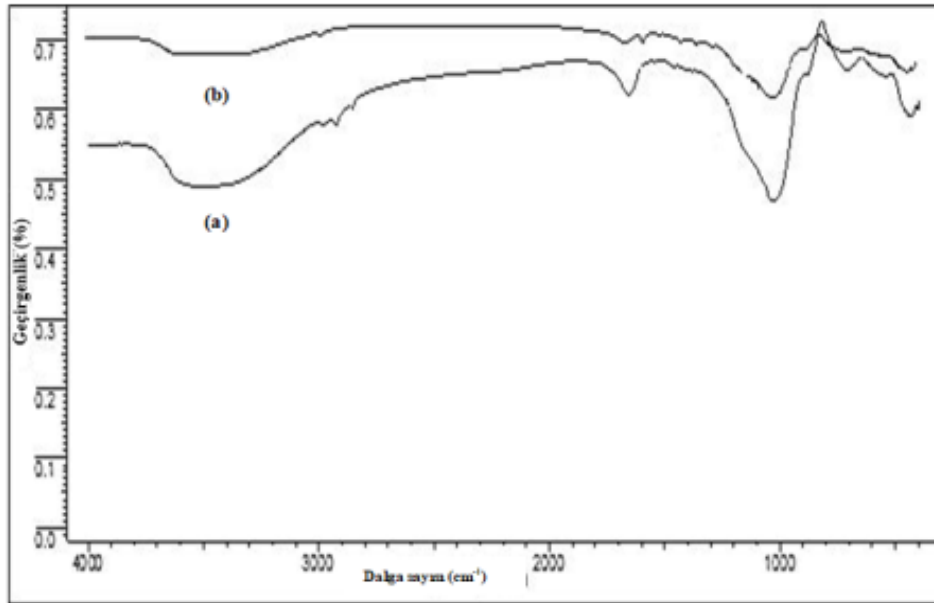


(b)

Şekil 9.61. MKEJ'e ait (a) adsorpsiyon öncesi ve (b) adsorpsiyon sonrası EDS spektrumları

9.8.3. IR Analizi

Muhtemel jeopolimer-boyarmadde fonksiyonel grup etkileşimlerinin incelenmesi amacıyla adsorpsiyon öncesi ve sonrasında MKEJ için IR spektrumları alınmıştır (Şekil 9.62).



Şekil 9.62. MKEJ'e ait (a) adsorpsiyon öncesi ve (b) adsorpsiyon sonrası IR spektrumları

Şekil 9.62 incelendiğinde 3400 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bandı, jeopolimer yapısında $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}$ gruplarının varlığını göstermektedir. Adsorpsiyon sonrasında, bu bandın şiddetinde azalma söz konusudur. 2978 cm^{-1} 'deki $-\text{CH}$ gruplarının gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon bandının adsorpsiyon sonrası şiddetinin azaldığı görülmektedir. 1657 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik jeopolimer yapısında karbonil gruplarının varlığını düşündürmektedir (Kara, 2012). Asimetrik Si-O-Si gerilme bandına ait 1028 cm^{-1} 'deki pik şiddetinde adsorpsiyon sonrasında gözlenen azalma adsorpsiyon sürecinde bu bağların da etkili olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, Al-O-Si eğilme titreşiminin gözlemlendiği $880\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ arasındaki absorpsiyon bandının şiddetinde de bir azalma söz konusudur. Benzer bulgulara literatürde de rastlanmaktadır (Kara vd., 2018; Luukkonen vd., 2016).

Sonuç olarak, IR spektrumları yardımı ile elde edilen veriler, MKEJ ile BM7 adsorpsiyon sürecinde kompleksleşme mekanizmasının da etkin olabileceğini göstermiştir.

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, MKEJ kullanılarak BM7 boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi incelenmiştir. İstatistiksel deney tasarımı ile kesikli ve sürekli sistem adsorpsiyon parametreleri belirlenmiştir. Bu amaçla, Box-Behnken dizaynına göre belirlenen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiş ve en uygun çözelti başlangıç pH, adsorban miktarı, karıştırma süresi, karıştırma hızı, sıcaklık, akış hızı ve kolon çapı tespit edilmiştir. Deneysel veriler, hem yüzde renk giderim verimi, hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından incelenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda kesikli sistem için % 96; sürekli sistem için ise % 56 renk giderim verimine ulaşılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi açısından yapılan değerlendirmede, kesikli sistem de 51,60 mg/g; sürekli sistemde ise 64,70 mg/g değerleri elde edilmiştir. MKEJ'in endüstriyel ölçekte kullanılabilirliğini test etmek amacıyla çalışma gerçek atıksu ile de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, MKEJ'in gerçek atıksu ortamında da etkili bir şekilde renk giderimi sağladığını göstermiştir. Desorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler MKEJ'in BM7 giderimi için, tekrar kullanılabilirlik potansiyeli yüksek bir malzeme olduğunu göstermiştir.

Kinetik modelleme için yapılan çalışmalar sonucunda, MKEJ ile BM7 giderim sürecinin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modellerine uyduğu, Langmuir modelinin ise en uygun izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda, BM7 boyarmaddesinin jeopolimer üzerine tek tabakalı ve homojen bir şekilde adsorplandığını söylemek mümkündür. Sorban yapısının aydınlatılabilmesi için IR, SEM/EDS analizleri ve zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak; MKEJ'in boyarmadde gideriminde etkili ve ekonomik olmasının yanısıra, yüksek renk giderim verimine sahip bir alternatif sorban olarak kullanılabileceğini söylemek mümkündür.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abak, H., 2008, Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 81 s.
- Abd El-Lateef, H.M., Khalaf Ali, M.M., Saleh, M.M., 2018, Adsorption and removal of cationic and anionic surfactants using zero-valent iron nanoparticles, Journal of Molecular Liquids, 268, 497–505.
- Adana Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü, Anasayfa, <http://www.adana-aski.gov.tr/web/catalan.aspx>, erişim tarihi: 21.03.2019
- Alaton, G. İ., 2005, Electrocoagulation and advanced oxidation as intermediate effluent treatment steps for water reuse in a textile dyeing plant, Doktora Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, 212 s.
- Al Jumaili, O.H.F., 2018, Mechanical properties of slag based geopolymer exposed to chemical attacks, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 93s.
- Al-Harashseh, M.S., Al Zboon, K., Al-Makhadmeh, L., Hararah, M., Mahasneh, M., 2015. Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: a case study on copper removal, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 3, 1669–1677.
- Arslanoğlu Işık, 2012, Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 233 s.
- Bahar, N., 2011, Şeker pancarı küspesi modifiye ürünleriyle sulu ortamlardan bazik boyar maddelerin giderilmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 235 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Barbosa, T.R., Foletto, E.L., Dotto, G.L., Jahn, S.L., 2018, Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions, *Ceramics International*, 44:416-423.
- Barışık, Ş., 2009, Bazı endüstrilerden çıkan atık çamurların boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanımının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 88 s.
- Barnie, S., Zhang, J., Wang, H., Yin, H., Chen, H., 2018, The influence of pH, co-existing ions, ionic strength, and temperature on the adsorption and reduction of hexavalent chromium by undissolved humic acid, *Chemosphere*, 212, 209-218.
- Bıçer, N.T., 2010, Çeşitli indol türevlerinden yeni fenilazo boyarmaddelerinin sentezi ve absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 187 s.
- Bilgiç, H., 2015, Thiram'ın yüzey aktif madde miselleriyle çözündürülmesi ve misel içeren ortamlarda adsorbanlar ile etkileşimlerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s.
- Birgül, A., 2006, Tekstil endüstrisi atık su arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 122 s.
- Broadbent, A.D., 2001, *Basic Principles of Textile Coloration*, Society of Dyers and Colourists, p.568
- Bulut Kocabaş, B., 2015, Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü kullanılarak atık suların Brilliant Blue R boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 84 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Büyükada, M., 2011, Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon kullanılarak sulu çözeltilerden reaktif kırmızı 195'in soya küspesi ile renksizleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 112 s.
- Chan, S., Tan, Y.P., Abdullah, A.H., Ong, S., 2016, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 61, 306–315.
- Cheng, T.W., Lee, M.L., Ko, M.S., Yang, S.F., 2012, The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer, Applied Clay Science, 56, 90–96.
- Çatalkaya, Ç. E., 2010, Degradation and mineralization of diuron and simazine in aqueous solution by advanced oxidation processes, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 171.
- Çelik, S., 2011, Bitkisel doku üzerine *Neurospora sitophila* hücrelerinin immobilize edilmesiyle hazırlanan biyokütle sisteminin reaktif boyarmadde biyosorpsiyonu karakteristikleri, Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 97.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2013a, 109G083 no'lu TÜBİTAK KAMAG projesi, Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2013b, Mevzuat bilgi sistemi, http://sgb.csb.gov.tr/mevzuat/dosyalar/r_20131227190805477_99852022-df09-457a-b596-a7f5ba4f14a0.pdf, erişim tarihi: 21.03.2019.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çınar, S., Kaynar, Ü. H., Aydemir, T., Kaynar Çam, S., 2017, An efficient removal of RB5 from aqueous solution by adsorption onto nano-ZnO/Chitosan composite beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, 96, 459–465.
- Davarnejad, R., Moraveji Keshavarz, M., Havaie, M, 2018, Integral technique for evaluation and optimization of Ni (II) ions adsorption onto regenerated cellulose using response surface methodology, *Arabian Journal of Chemistry*, 11, 370–379.
- Davodi, B., Ghorbani, M., Jahangiri, M., 2017, Adsorption of mercury from aqueous solution on synthetic polydopamine nanocomposite based on magnetic nanoparticles using Box–Behnken design, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 363–378.
- Deghles, A., 2016, Application of electrocoagulation/electrodialysis treatment for the recovery and reuse tannery wastewater, *Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 115 s.
- Demir, M., 2014, Deniz ve tatlı su makrofitleri üzerine etidyum bromür'ün adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 89 s.
- Deniz, F., Karaman, Ş., 2015, *Pinus Brutia Ten.* (Kızılcım) kozalak ve yaprak biyomasının boya biyosorpsiyon/desorpsiyon potansiyeli, *KSÜ Doğa Bilim Dergisi*, 17, 3.
- Duan, P., Yan, C., Zhou, W., Ren, D., 2016, Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu(II) from wastewater, *Ceramics International*, 42, 13507-13518.
- Dubinin, M., Radushkevich, L., 1947, Evaluation of microporous materials with a new isotherm, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 55, 331-334.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- EL Alouani, M., Alehyen, S., EL Achouri, M., Taibi, M., 2018, Removal of cationic dye – methylene blue- from aqueous solution by adsorption on fly ash-based geopolymer, *Journal Materials and Environmental Sciences*, 9, 1, 32-46.
- Elbağlı, O.G., 2016, Aktif karbon-kil-aljinat kompozit malzemesinin sentezi, karakterizasyonu ve adsorbent özelliklerinin belirlenmesi:metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunun araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 113 s.
- Elmas, A., 2014, Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 71 s.
- Entezari, M.H., Sharif Al-Hoseini, Z., Ashraf, N., 2008, Fast and efficient removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by a combined method of ultrasound and sorption process, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 433–437.
- Eren, Z., Acar, F.N., 2004, Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10, 2, 253-258.
- Eren, Z., 2009, İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil boyarmaddelerinin ve tekstil atıksularının arıtılması, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 170 s.
- Falah, M., Mackenzie, K. J.D., Knibbe, R., Page, S.J., Hanna, J.V., 2016, New composites of nanoparticle Cu (I) oxide and titania in a novel inorganic polymer (geopolymer) matrix for destruction of dyes and hazardous organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 318, 772–782.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fernandez-Pereira, C., Luna-Galiano, Y., Perez-Clemente, M., Leiva, C., Arroyo, F., Villegas, R., Vilches, L.F., 2018, Immobilization of heavy metals (Cd, Ni or Pb) using aluminate geopolymers, *Materials Letters*, 227, 184–186.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.
- Fumba, G., Essomba, J. S., Tagne, G. M., Nsami, J. N., Bélibi P.D.B., Mbadcam, J. K., 2014, Equilibrium and kinetic adsorption studies of methyl orange from aqueous solutions using kaolinite, metakaolinite and activated geopolymer as low cost adsorbents, *Journal of Academia and Industrial Research (JAIR)*, 3, 4, 156-163.
- Gerhartz, W., 1986, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, A5, 124-140, VCH, Almanya.
- Gökkuş, Ö., Çiner, F., 2010, Dispers sarı 119 ve dispers kırmızı 167 içeren atıksuların fenton oksidasyon prosesi ile renk ve KOİ giderimlerinin incelenmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25, 1, 49-55.
- Gülnaz, O., Kaya, A., Dinçer, S., 2006, The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, B134, 190–196.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966, Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223.
- Hiew, B.Y.Z., Lee, L.Y., Lai, K.C., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., Pan, G., Kang, T.C., 2019, Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene based adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Environmental Research*, 168, 241–253.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ho, Y. S., McKay, G., 1998, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 183-191.
- Jozwiak, T., Filipkowska, U., Szymczyk, P., Zysk, M., Effect of the form and deacetylation degree of chitosan sorbents on sorption effectiveness of Reactive Black 5 from aqueous solutions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 1169–1178.
- Kaçar, E., 2013, Sulu çözeltilerden ultrasonik sistem ile renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 60 s.
- Kara, İ., 2012, Modifiye *S. albus* kullanılarak sulu çözeltilerden Reaktif Kırmızı 45 (RK45) boyarmaddesinin giderimi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 124 s.
- Kara, İ., Tunali Akar, S., Akar, T., Özcan, A., 2012, Dithiocarbamated *Symphoricarpus albus* as a potential biosorbent for a reactive dye, *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 442–452.
- Kara, İ., Yılmaz, D., Tunali Akar, S., 2017, Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions, *Applied Clay Science*, 139, 54–63.
- Kara, İ., Tunç, D., Sayın F., Tunali Akar, S., 2018, Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal, *Applied Clay Science*, 161, 184-193.
- Karagöz, R., 2015, Manyetik *Lactarius salmonicolor* biyokütlesi ile Reaktif Sarı 2 biyosorpsiyonunun istatistiksel tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 95 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Karri Rao, R., Tanzifi, M., Yarakı Tavakkoli, M., Sahu, J.N., 2018, Optimization and modeling of methyl orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent through response surface methodology and differential evolution embedded neural network, *Journal of Environmental Management*, 223, 517–529.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 1, 47-55.
- Kurt, H., 2016, İnorganik malzemelerle jeopolimer sentezi ve pomza taşının jeopolimer üzerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 62 s.
- Kütük, N., 2013, İnorganik malzemeler kullanarak jeopolimer sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 76 s.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Lee, H., Shoda, M., 2008, Removal of COD and color from livestock wastewater by the fenton method, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1314–1319.
- Lertcumfu, N., Jaita, P., Rujjanagul, G., Tunkasiri, T., 2018, Characterization of metakaolin-based materials for dye adsorption from aqueous solution, *Solid State Phenomena*, 283, 88-94.
- Lewinsky, A.A., 2007, *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, New York, USA, p 375.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, L., Wang, S., Zhu, Z., 2006, Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 52–59.
- Luukkonen T., Sarkkinen, M., Kemppainen, K., Ramö, J., Lassi, U., 2016, Metakaolin geopolymer characterization and application for ammonium removal from model solution and landfill leachate, *Applied Clay, Science*, 119, 266-276.
- Mahamad, M. N., Zaini, M.A.A., Zakaria, Z.A., 2015, Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 274-280.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, I., Biçer. İ. Ö., 2002, Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth, *Journal of Fluorine Chemistry*, 115, 41-47.
- Maleki, A., Mohammad, M., Emdadi, Z., Asim, N., Azizi, M., Safaci, J., 2018, Adsorbent materials based on a geopolymer paste for dye removal from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, article in press, 1-9.
- Manav, E., 2014, Ürolitik karışık mikroorganizma kültürü ile reaktif boyar maddelerin biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 86 s.
- Mullai, P., Yogeswari, M.K., Vishali, S., Tejas Namboodiri, M.M., Gebrewold, B.D., Rene, E.R., Pakshirajan, K., 2017, *Current Development in Biotechnology and Bioengineering: Biological Treatment of Industrial Effluent*, Elsevier, Netherlands, p. 3-34.
- Moody, V., Needles, H.L., 2004, *Tufted Carpet: Textilefibers, Dyes, Finishes And Processes*, William Andrew Publishing, p.162-166.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Nematollahzadeh, A., Shojaei., Karimi, M., 2015, Chemically modified organic/inorganic nanoporous composite particles for the adsorption of reactive black 5 from aqueous solution, *Reactive & Functional Polymers*, 86, 7–15.
- Novais, R.M., Ascensao, G., Tobaldi, D.M., Seabra, M.P., Labrincha, J.A., 2018, Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters, *Journal of Cleaner Production*, 171, 783-794.
- Onutai, S., Kobayashi, T., Thavorniti, P., Jiemsiriles, S., 2019, Porous fly ash-based geopolymer composite fiber as an adsorbent for removal of heavy metal ions from wastewater, *Materials Letters*, 236, 30-33.
- Ooi Yiew, T., Yong Ling, E., Fadhil Md Din, M., Rezanias, S., Aminudin, E., Chelliapan, S., Rahman Abdul, A., Park, J., 2018, Optimization of aluminium recovery from water treatment sludge using Response Surface Methodology, *Journal of Environmental Management*, 228, 13–19.
- Orbak, İ., 2009, Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 227 s.
- Othman, M. A., 2018, Removal of pesticides from aqueous solution by electrochemical methods, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 218 s.
- Öçsoy, K., 2019, Bazı boyarmaddelerin bittim kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 167 s.
- Petrovic, J.T., Stojanovic, M.D., Milojkovic, J.V., Petrovic, M.S., Sostaric, T.D., Lausevic, M.D., Mihajlovic, M.L., 2016, Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb²⁺ from aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, 182, 292-300.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Saeong, P., Saisriyoot, M., Thanapimmetha, A., Srinophakun, P., 2017, The response surface optimization of steryl glucosides removal in palm biodiesel using silica adsorption, *Fuel*, 191, 1–9.
- Sahu, U.K., Mahapatra, S.S., Patel, R.K., Application of Box-Behnken Design in response surface methodology for adsorptive removal of arsenic from aqueous solution using CeO₂/Fe₂O₃/graphene nanocomposite, *Materials Chemistry and Physics*, 207, 233–242.
- Sargın, İ., 2015, Preparation of chitosan microcapsules and investigation of its metal adsorption properties, *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 91 s.
- Shahri Bagheban, F., Niazi, A., 2015, Synthesis of modified maghemite nanoparticles and its application for removal of Acridine Orange from aqueous solutions by using Box-Behnken design, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 396, 318–326.
- Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Khan, M. I., Rabat, N. E., Zulfiqar, M., Man, Z., Siame, J., Azizli, K. A., 2018, A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes, *Journal of Environmental Management*, 224, 327–339.
- Sun, L., Chen, D., Wan, S., Yu, Z., 2015, Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids, *Bioresource Technology*, 198, 300–308.
- Şahan, T., Erol, F., Yılmaz, Ş., 2018, Mercury(II) adsorption by a novel adsorbent mercapto-modified bentonite using ICP-OES and use of response surface methodology for optimization, *Microchemical Journal*, 138, 360–368.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tang, N., Deng, Z., Dai, J., Yang, K., Chen, C., Wang, Q., Geopolymer as an additive of warm mix asphalt: preparation and properties, *Journal of Cleaner Production*, 192, 906-915.
- Tanrıseven Altun, Y., 2013, Applicability of advanced oxidation processes for the decolorization of textile wastewater, Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 93 s.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., 1991, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, Newyork, USA, p.301.
- Tuzen, M., Sarı, A., 2010, Biosorption of selenium from aqueous solution by green algae (*Cladophora hutchinsiae*) biomass: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Chemical Engineering Journal*, 158, 200–206.
- Uslu, F. M., 2014, Akridin Oranj'ın *Ulva lactuca* ve *Lemna gibba* kullanılarak sıvı çözeltilerden adsorpsiyon ile uzaklaştırılması ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 71 s.
- Villaquiran-Caicedo, M. A., Mejia de Gutierrez, R., 2018, Synthesis of ceramic materials from ecofriendly geopolymer, *Materials Letters*, 230, 300–304.
- Vyavahare, G., Jadhav, P., Jadhav, J., Patil, R., Aware, C., Patil, D., Gophane, A., Yang, Y., Gurav, R., 2019, Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity, *Journal of Cleaner Production*, 207, 296-305.
- Wang, C., Gu, L., Liu, X., Zhang, X., Co, L., Hu, X., 2016, Sorption behavior of Cr(VI) on pineapple-peel-derived biochar and the influence of coexisting pyrene, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 111, 78-84.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wawrzkieicz, M., Hubicki, Z., Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of acidic dye by the gel anion exchanger, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 868–874.
- Weber, T. W. ,Chakravorti, R. K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE Journal*, 20, 228-238.
- Wu, Y., 2016, *Periphyton: Functions and Application in Environmental Remediation*, Elsevier, p. 434.
- Yıldızay, H., 2013, Şaphane alunitinden jeopolimer üretimi, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 132 s.
- Yılmaz, E., 2014, Maya endüstrisi atıksuyunun ses ötesi dalgalarla arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 121 s.