

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**AMBERLYST 15 POLİMERİK REÇİNESİ KULLANILARAK METİLEN MAVİSİ
BOYASININ ATIK SULARDAN GİDERİM KOŞULLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE SARISOYLU NART

TEZ DANIŐMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ HÜLYA SİLAH

BİLECİK, 2024

10572396

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**AMBERLYST 15 POLİMERİK REÇİNESİ KULLANILARAK METİLEN MAVİSİ
BOYASININ ATIK SULARDAN GİDERİM KOŞULLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE SARISOYLU NART

TEZ DANIŐMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ HÜLYA SİLAH

BİLECİK, 2024

10572396

BEYAN

“Amberlyst 15 Polimerik Reçinesi Kullanılarak Metilen Mavisi Boyasının Atık Sulardan Giderim Koşullarının İncelenmesi” adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığımı, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	<input type="checkbox"/>	DESTEK ALINMAMIŞTIR	<input checked="" type="checkbox"/>
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/.....	

Ayşe SARISOYLU NART

Tarih

İmza

ÖN SÖZ

Eğitimim sırasında bilimsel ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan ve tez çalışmamı büyük özveri ile yürüten değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH'a teşekkürlerimi sunarım.

Hem ders aşamasında hem de tez yazım aşamasında benden desteğini esirgemeyen hocam sayın Prof. Dr. Bilge EREN'e, savunmam sırasında bile beni yüreklendiren hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a, laboratuvar çalışmalarımda bana her daim yardımcı olan sevgili Öznur DURSUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında olduğu gibi eğitimim sırasında da beni destekleyen, yolumu aan sevgili eşim Ali Kemal Nart'a, zihnimi her daim açık tutan kızlarım Asya ve Elif'e, azmimin sürekliliğini sağlayan anne ve babama, öğrenme güdümü sürekli kılan öğrencilerime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ayşe SARISOYLU NART

2024

ÖZET

AMBERLYST 15 POLİMERİK REÇİNESİ KULLANILARAK METİLEN MAVİSİ BOYASININ ATIK SULARDAN GİDERİM KOŞULLARININ İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında tekstil sektöründe sıklıkla kullanılan metilen mavisinin adsorbent olarak polimerik bir reçine olan Amberlyst 15 kullanılarak uygun adsorpsiyon şartlarında sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları pH, temas süresi, başlangıç boya derişimi, adsorbent miktarı ve sıcaklık gibi farklı deneysel şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile giderim çalışmalarında en yüksek giderim yüzdesi %98,90 (298K, pH:9, başlangıç metilen mavisi derişimi:100 ppm, adsorbent miktarı:1,0 g/L, temas süresi:90 dakika) olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Redlich-Peterson (R-P) izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiş ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen izoterm çalışmalarının Langmuir modeline uyumlu olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm eşitliğinden yararlanılarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi Amberlyst 15 için 178,57 mg/g'dır. Adsorpsiyon kinetik incelemeleri yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modeli ile değerlendirilmiştir. Amberlyst 15 için yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk belirlenmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler incelenmiş ve adsorpsiyondan sorumlu olan fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Boya, Adsorpsiyon, Amberlyst 15, Metilen Mavisi, Polimerik Reçine.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE REMOVAL CONDITIONS OF METHYLENE BLUE DYE FROM WASTEWATER USING POLYMERIC RESIN AMBERLYST 15

In this thesis study, the removal of methylene blue, which is frequently used in the textile industry, from aqueous solution under appropriate adsorption conditions using Amberlyst 15, a polymeric resin, as an adsorbent was investigated. Adsorption studies were carried out under different experimental conditions such as pH, contact time, initial dye concentration, amount of adsorbent and temperature. In studies on the removal of methylene blue with Amberlyst 15, the highest removal percentage was calculated as 98.90% (298K, pH=9, initial methylene blue concentration = 100 ppm, adsorbent amount = 1,0 g/L, contact time = 90 minutes). Adsorption isotherm data were analyzed using Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), and Redlich-Peterson (RP) isotherm models and isotherm constants were calculated. It was seen that it was compatible with the isothermal Langmuir model made for Amberlyst 15. While the maximum adsorption capacity calculated from Langmuir isotherm equations is 178.57 mg/g for Amberlyst 15. Adsorption kinetic investigation was evaluated by pseudo first order, pseudo second order, and intra-bulk diffusion model. A pseudo-second-order kinetic model was determined for Amberlyst 15. Also, the thermodynamic parameters were examined for and FTIR analysis was performed to determine the functional structure responsible for adsorption.

Keywords: Dye, Adsorption, Amberlyst 15, Methylene Blue, Polymeric Resin.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. BOYA ve BOYAR MADDE	5
2.1. Boya Tarihçesi	5
2.2. Boyaların Sınıflandırılması	6
2.2.1. Doğal ve Sentetik Boyalar	6
2.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyalar	6
2.2.3. Çözünürlüklerine Göre Boyalar	9
2.2.3.1. Katyonik Boyalar	10
2.2.3.2. Anyonik Boyalar	10
3. ADSORPSİYON	11
3.1. Adsorpsiyon Türleri	11
3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)	11
3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	11
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	13
3.2.1. Adsorbent	13
3.2.2. Adsorbat	14
3.2.3. Çözelti pH'ı.....	14
3.2.4. Sıcaklık	14
3.2.5. Başlangıç Boya Derişimi	14
3.2.6. Karıştırma Hızı	14
3.2.7. Temas Süresi.....	15
3.2.8. Adsorbent Miktarı.....	15
3.3. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	15
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği	16
3.4.1. Yalancı (Pseudo) Birinci Dereceden Kinetik Model	16
3.4.2. Yalancı (Pseudo) İkinci Dereceden Kinetik Model	16
3.4.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli	17

3.5. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	17
3.5.1. Langmuir İzoterm Modeli	18
3.5.2. Freundlich İzoterm Modeli.....	19
3.5.3. Temkin İzoterm Modeli	20
3.5.4.Dubini-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli.....	20
3.5.5.Redlich-Peterson İzoterm Modeli.....	21
3.6.Literatürde Yer Alan Çalışmalar.....	21
4. MATERYAL VE YÖNTEM	29
4.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amaçları	29
4.1.1. Amberlyst 15.....	29
4.1.2. Metilen Mavisi Çözeltilisinin Hazırlanması	30
4.1.3. Çözelti pH'larının Ayarlanması	31
4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	32
4.3. Deneysel Yöntem.....	34
5. DENEYSEL BULGULAR.....	38
5.1. Metilen Mavisi Giderimine pH ve Temas Süresinin Etkisi.....	38
5.2. Metilen Mavisi Giderimi Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi.....	42
5.3. Metilen Mavisi Giderimi Üzerine Boya Derişiminin Etkisi	43
5.4. Metilen Mavisi Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	45
5.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	47
5.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	54
5.7.Adsorpsiyon termodinamiği.....	56
5.8.FTIR Analizi Değerlendirilmesi.....	59
6. SONUÇLAR.....	63
KAYNAKÇA	65

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Tekstil Atık Sularına Uygulanabilecek Çeşitli Arıtma Yöntemleri.....	3
Çizelge 2.1. Bazı Boya Türleri, Örnekleri Ve Uygulamaları	7
Çizelge 3.1. Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyonun Temel Farklılıkları.....	12
Çizelge 3.2. Son Yıllarda Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Çalışmalarının Özeti.....	27
Çizelge 4.1. Amberlyst 15'in Fiziksel Özellikleri	30
Çizelge 4.2. Metilen Mavisinin Bazı Fiziksel Özellikleri	31
Çizelge 5.1. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimi Üzerine Çözelti pH'ının Etkisi.....	39
Çizelge 5.2. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 İle Giderimine Adsorbent Miktarının Etkisi...	42
Çizelge 5.3. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimi Üzerine Boya Derişiminin Etkisi	44
Çizelge 5.4. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 İle Giderimine Sıcaklığın Etkisi.....	45
Çizelge 5.5. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisi Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri Ve İzoterm Sabitleri	50
Çizelge 5.6. Amberlyst 15 İle Metilen Mavisi Giderimi İçin Farklı Başlangıç Derişimlerinde Hesaplanan R_L Değerleri	52
Çizelge 5.7. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 Yüzeyine Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Kinetik Eşitlikler ve Sabitleri.....	56
Çizelge 5.8. Farklı Sıcaklıklarda Amberlyst 15 İle Metilen Mavisinin Adsorpsiyonundan Elde Edilen Adsorpsiyon Denge Sabiti Değerleri.....	57
Çizelge 5.9. Amberlyst 15 Üzerine Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Termodinamik Parametreleri.....	58

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Çevresel Atık Sularda Yer Alan Bazı Kirletici Türleri.....	2
Şekil 2.1. Alizarin	6
Şekil 2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Bazı Kromofor Gruplar.....	7
Şekil 3.1. Yıllar İçinde Geliştirilen İzoterm Modelleri.....	18
Şekil 4.1. Amberlyst 15'in Moleküler Yapısı.....	29
Şekil 4.2. Metilen Mavisinin Moleküler Yapısı.....	30
Şekil 4.3. Tez Çalışmasında Kullanılan Hassas Terazî	32
Şekil 4.4. Tez Çalışmasında Kullanılan UV-Vis Spektrofotometre	32
Şekil 4.5. Tez Çalışmasında Kullanılan Manyetik Karıştırıcı.	33
Şekil 4.6. Tez Çalışmasında Kullanılan pH Metre.....	33
Şekil 4.7. Tez Çalışmasında Kullanılan Santrifüj Cihazı	33
Şekil 4.8. Tez Çalışmasında Kullanılan FTIR Spektrofotometre Cihazı.....	34
Şekil 5.1. Metilen Mavisi için UV-Vis Spektrumu.....	38
Şekil 5.2. Amberlyst 15 Adsorbentinin A)Adsorpsiyondan Önceki B)Metilen Mavisi Adsorpsiyonundan Sonraki Görünümü	39
Şekil 5.3. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimi Üzerine Çözelti pH'ının Etkisi.....	40
Şekil 5.4. Amberlyst 15 İle Metilen Mavisinin Olası Etkileşim Mekanizması	41
Şekil 5.5. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimine Adsorbent Miktarının Etkisi	42
Şekil 5.6. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 İle Giderimine Boya Derişiminin Etkisi.....	44
Şekil 5.7. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 İle Giderimine Sıcaklığın Etkisi.....	46
Şekil 5.8. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Langmuir İzoterm Eşitliği Ve Grafiği	47
Şekil 5.9. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Freundlich İzoterm Eşitliği Ve Grafiği	48

Şekil 5.10. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Temkin İzoterm Eşitliği Ve Grafiği	48
Şekil 5.11. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Dubinin-Radushkevich İzoterm Eşitliği Ve Grafiği.....	49
Şekil 5.12. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Redlich-Peterson İzoterm Eşitliği ve Grafiği.....	49
Şekil 5.13. Olası Adsorpsiyon Mekanizmaları.....	51
Şekil 5.14. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Grafiği Ve Eşitliği.....	54
Şekil 5.15. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Grafiği Ve Eşitliği.....	55
Şekil 5.16. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Partikül İçi Difüzyon Modeline Ait Grafiği Ve Eşitliği	55
Şekil 5.17. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonunun Termodinamik Grafiği.....	58
Şekil 5.18. Metilen mavisi boyasına ait FTIR spektrumu.....	60
Şekil 5.19. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Öncesi ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Sonrası Amberlyst 15'e Ait FTIR Spektrumları.....	61

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

A_T : Temkin izoterm denge bağlanma sabiti

A₀ : Başlangıç absorbanans değeri

A_e : Adsorpsiyon sonunda absorbanans değeri

Å : Ångström

b_T : Temkin izoterm sabiti

C : Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabit

°C : Santigrad derece

C₀ : Boya başlangıç derişimi (ppm, mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde miktarı (mg/L)

dk : Dakika

% G : Yüzde giderim

ΔG : Serbest enerji değışimi (Gibbs serbest enerjisi)

g : Gram

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : t zamanında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

ΔH : Entalpi değışimi

K : Kelvin

K_e : Adsorpsiyon denge sabiti

K_F : Freundlich izoterm sabiti

K_L : Langmuir izoterm sabiti

k₁ : Birinci dereceden hız sabiti

k₂ : İkinci dereceden hız sabiti

L : Litre

m : Adsorbent miktarı

mg : Miligram

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

nm : Nanometre

ppm : Toplam madde miktarının milyonda biri

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)

R_L : Boyutsuz ayırma faktörü

t : Süre

T : Mutlak Sıcaklık

ΔS : Entropi Değişimi

V : Çözelti hacmi

SKH : Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri

UV-Vis : UV-Görünür bölge

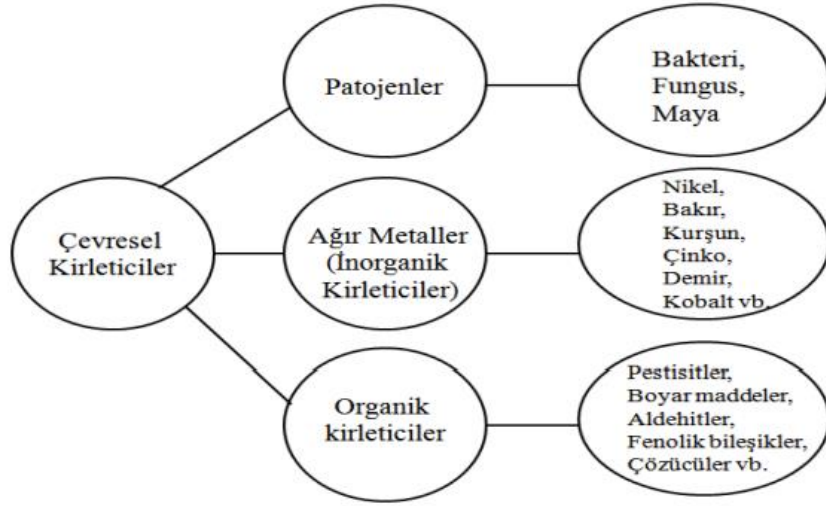
1. GİRİŞ

Su, insanın ve ekolojik sistemin varlığı için gerekli olan vazgeçilmez bir doğal kaynaktır. Evrende bol miktarda su kaynağı bulunmasına rağmen sınırsız ve bilinçsiz tüketim nedeniyle oluşan su kıtlığı ve kirliliği günümüzün en büyük sorunları arasında görülmektedir. Kullanılabilir su miktarındaki azalma, küresel boyutta önlemler almayı zorunlu kılmaktadır.

Günümüzde yer altı su kaynaklarının bilinçsiz kullanılması, tarım bölgelerinde tekniğe uygun sulamanın yapılmaması ve özellikle tarımsal ve sanayi faaliyetlerinden kaynaklanan boya, ağır metal, yüzey aktif madde, kişisel bakım ürünleri, tarım ilaçları ve farmasötikler gibi farklı kirletici türlerinin arıtma işlemine tabi tutulmadan deşarj edilmesi su kirliliğinin ve arıtımının küresel bir sorun olarak ortaya çıkmasına neden olmuştur (Güler ve Çobanoğlu, 1994: 15; Rashid vd., 2021: 9050).

Birleşmiş Milletler 2016 yılının Ocak ayında 193 ülkenin katılımıyla Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri (SKH) programını yayınlamıştır. Bir eylem planı şeklinde yayınlanan SKH, tüm dünyada insanların karşı karşıya kaldığı ana sorunları 2020-2030 yılları arasında çözümlenmeyi amaçlamaktadır. Toplam 17 ana hedeften oluşan SKH'nin en dikkat çeken maddesi ise "Temiz Su ve Sanitasyon" başlığını içeren 6. Hedefdir. Bu Hedef 2030 yılına kadar su kirliliğini azaltmak, su kirleticilerinin alıcı ortama salınımını düşürmek, arıtılmamış su oranını azaltmak, suyun arıtılarak tekrar kullanımını sağlamak olarak açıklanabilir. 6.Hedef kapsamında arıtım teknolojilerine verilecek maddi desteğin arttırılacağı vurgulanmıştır. Alınan bu kararlar göstermektedir ki su arıtımı gelecek için yapılacak en önemli yatırımlardan biri haline gelmiştir. Bu sebeple atık su arıtımı için ekonomik, çevrecil, geri dönüştürülebilir yöntemlerin uygulanabilirliğinin araştırılması son derece önemlidir (Sustainable Development Goals: 2024)

Günümüzde sanayileşme ve kentleşmedeki önü alınmaz şekilde devam eden büyüme ve gelişme tüm dünyada su kaynaklarına farklı türlerdeki atıkların salınımını arttırmaya ve kirlilikte artışa neden olmaktadır (Ariffin vd., 2017: 1023). Atık sularda pek çok kirletici madde bulunmaktadır. Atık sularda bulunan kirleticilerin türü evsel, tarımsal, endüstriyel faaliyetler ve klinik uygulamaların niteliğine göre değişmektedir. Çağımızda çevresel ortamlarda karşılaşılan kirleticiler arasında boyalar, pestisit sınıfında yer alan zirai ilaçlar, ağır metaller, deterjanlar, ilaç aktif maddeler, çözücüler, fenolik bileşikler, vb. gibi bileşenler sayılabilir (Şekil 1.1). Kirleticilerin bu kadar çeşitli olması arıtım tekniklerinin de çeşitli olmasına sebep olmaktadır (Gupta vd., 2012: 6380).



Şekil 1.1. Çevresel Atık Sularda Yer Alan Bazı Kirlenitçi Türleri

Kaynak: (Zaib vd., 2015: 896).

Tekstil sektörü en fazla atık su oluşturan endüstri dallarından biridir. Tekstil sektöründe boyama işlemi sırasında elyafın kendi ağırlığına eşit veya iki katı kadar su kullanılmaktadır. Boyama işlemi sırasında kullanılan boyanın %80’ni kumaşa nüfuz ederken kalan kısmı atık suya geçmektedir. Tesktil atık sularında yüksek miktarda boya bulunması görsel kirliliğin yanı sıra suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır (Kant, 2012: 23).

Tekstil sektörü yılda yaklaşık 700.000 ton boyama atık suyu oluştururken bunun 200.000 tonu uygun arıtma yapılmadan alıcı ortama salınmaktadır. Rakamlara bakıldığında tekstil atık suyunun toplam endüstriyel atık su miktarının yaklaşık %17-20’sini oluşturduğu görülmektedir. Tekstil boyalarının atık sularda bulunması güneş ışığının geçirgenliğinin düşmesine, buna bağlı olarak su bitkilerinin fotosentezinin azalmasına sebep olur. Böylece suyun yeniden oksijenlenmesi, kendi kendini temizlemesi ortadan kalkar. Ayrıca tekstil boyalarının sıklıkla cilt tahrişi, baş ağrısı, mide bulantısı, solunum rahatsızlıkları gibi hastalıklara sebep olduğu bilinmektedir (Zhang vd., 2021: 3516).

Tekstil atık sularının arıtımında birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu arıtma yöntemleri ön arıtma, birincil arıtma, ikincil arıtma ve üçüncül arıtma basamakları içerecek şekilde tasarlanabilir (Jayalekshmi vd., 2021: 1). Atık su arıtım işlemlerinde arıtılacak suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri, miktarı ve içeriği dikkate alınarak nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ileri oksidasyon, elektrokimyasal oksidasyon, fotoelektrokimyasal oksidasyon, biyosorpsiyon, adsorpsiyon, koagülasyon, flokülasyon, ozonlama, membran filtrasyon, vb.

gibi arıtma yöntemleri kullanılabilir (Çizelge 1.1). Arıtılmış atık su genellikle tarımsal araziler ile park ve bahçelerin sulanmasında, yeraltı suyu besleme işlemlerinde, araç yıkama işlemlerinde, yangınla mücadele ve bina inşaatı faaliyetleri gibi alanlarda kullanılmaktadır. Yine arıtılmış sular termik santrallerde soğutma amaçlı da kullanılabilir (Kesari vd., 2021: 2).

Çizelge 1.1. Tekstil Atık Sularına Uygulanabilecek Çeşitli Arıtma Yöntemleri

Fiziksel İşlemler	Kimyasal İşlemler	Biyolojik İşlemler	İleri Arıtma İşlemleri
Destilasyon	İyon Değişirme	Aerobik	Karbonizasyon
Çökeltme	Nötralizasyon	Anerobik	Kimyasal Arıtma
Izgara ve elekler	Kimyasal Arıtma		Aktif Çamur
Isıtma	Oksidasyon		Dezenfeksiyon
Membran	İleri oksidasyon		Adsorpsiyon
Filtrasyon	Elektrokimyasal oksidasyon		Demineralizasyon
Ultrafiltrasyon	Fotoelektrokimyasal		Azot Giderme
Nanofiltrasyon	oksidasyon		İyon Değişirme
Dondurma	Fenton reaksiyonu		
Adsorpsiyon	Ozonlama		

***Kaynak:** (Peker ve Kamışlı, 1992: 318; Adesanmi vd., 2022: 130-133)'den uyarlanmıştır.

Tüm bu arıtma yöntemleri içerisinde günümüzde en yaygın kullanılan yöntem adsorpsiyondur. Organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında çok yönlü oluşu, etkinliği, uygulama kolaylığı gibi sebepler diğer fizikokimyasal yöntemlere göre adsorpsiyon tekniğinin üstünlüğü olarak görülmektedir (Onu vd., 2022: 237). Ancak adsorpsiyon yönteminde kullanılan bazı adsorbent türleri yüksek maliyetli olabilmektedir. Bu durum adsorpsiyon yönteminin en büyük sınırlılıklarındandır.

Adsorpsiyon tekniğinin ekonomik sınırlılıklarını giderebilmek için alternatif adsorbent arayışları son yıllarda hız kazanmıştır. Çevrecil, toksik olmayan, geri dönüştürülebilir, tekrar kullanılabilir, ucuz ve kolay ulaşılabilen adsorbentlerin tekstil atık suyundan boya

gideriminde kullanılabilirliğine dair pek çok çalışma mevcuttur. Polimer temelli adsorbentler kirletici türüne göre modifiye edilebilmeleri, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, yüksek adsorpsiyon hızları ve rejenere edilerek tekrar kullanılabilirlikleri gibi bazı üstünlüklere sahiptirler. Polimerik adsorbentler organik ve inorganik birçok farklı kirletici türü ile kolaylıkla etkileşime girebilecek amin, karboksilik ve sülfonik asit gibi fonksiyonel grupları içerirler.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında tekstil uygulamalarında yaygın olarak kullanılan metilen mavisi boyasının adsorpsiyon tekniği ile giderilmesinde polimerik bir reçine olan Amberlyst 15'in uygulanabilirliği incelenmiştir. Konu ile ilgili yapılan literatür araştırmaları sonucunda metilen mavisinin adsorpsiyonu ile ilgili olarak Amberlyst 15 polimerik reçinesinin adsorbent olarak kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2. BOYA VE BOYAR MADDE

Herhangi bir renkli nesnenin rengi, absorbe etmediği ışıktan kaynaklanır. Saydam bir nesnenin renginin nedeni, malzemenin içinden geçebilen ışığın rengidir. Örneğin, bir bardak kırmızı şaraptan geçen beyaz ışık, şarap diğer renkleri absorbe edip kırmızı ışığın geçmesine izin verdiği için kırmızı olarak görünür. Farklı renklerdeki nesnelere, rejenere selülozdan yapılmış şeffaf bir tabaka olan selofan ile bakıldığında, kırmızı dışındaki tüm renklerin yok olduğu görülür. Bunun nedeni, selofanın kırmızı dışındaki tüm renkleri absorbe etmesidir. En güçlü absorbe edilen renk, malzemedен geçen rengin tamamlayıcısıdır (Shindy, 2016: 29).

Derin renk veren organik moleküllerin ışık absorpsiyonu, moleküldeki π elektronlarının uyarılması ile meydana gelir. Konjugasyon dolayısıyla elektron konumlarının yarılması ortaya çıkar ve en yüksek dolu ile en düşük boş elektron seviyeleri arasındaki enerji farkı, daha küçük ve bunun sonucu olarak da absorplanmış ışık da daha uzun dalga boyuna sahip olur (batokromik etki). Konjuge zincir ne kadar uzunsa, bileşik o kadar renkli görünür (Akçamur, 1986: 21).

2.1. Boya Tarihçesi

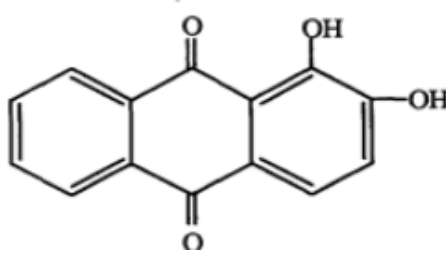
İnsanoğlu nesnelere öncelikle renkleri ve kokuları ile tanır, bu özelliklerinden yararlanarak nesnelere anlamlar yükler. Kimi zaman da doğadan elde ettikleri maddeler ile çevrelerindeki nesnelere renklendirir, bu sayede nesnelere yeni anlamlar kazanmalarını sağlarlar. İlk başlarda bu renklendirme işlemini korkularını azaltmak, sevinçlerini belirginleştirmek için gerçekleştirirler de sonraları estetik amaçlı renklendirmelere de yönlendikleri görülmektedir (Yılmaz, 1991: 1).

Tekstil boyamacılığının tarihi incelendiğinde, 19. Yüzyıldan önce doğal boyaların kullanıldığı görülmektedir. Bazı doğal boyalar elde edilmeleri zor ve pahalı olduğu için sadece zengin kişiler tarafından kullanılabilirdi. 1856 yılına gelindiğinde ise ilk sentetik boyanın sentezlenmesi tekstil sektörünü canlandırmış, bu yönde yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. Laboratuvarda ilk kez boyanın sentezlenmesi ise bir tesadüf sonucu gerçekleşmiştir. William Henry Perkin, sıtma hastalığının tedavisinde kullanılan kinin maddesini sentezlemeye çalışırken tesadüfen ilk organik sentetik boyayı elde etmiştir. Bu olay yeni bir endüstrinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur (İşmal, 2011: 23).

2.2. Boyaların Sınıflandırılması

2.2.1. Doğal ve Sentetik Boyalar

Doğal boyalar bitkilerden, hayvanlardan ve topraktan elde edilmektedir. Çok uzun yıllar bu boyaların eldesinde bitkilerin köklerinden, gövdelerinden, yapraklarından, çiçeklerinden, meyvelerinden ve bazı böceklerin kurutulmuş gövdelerinden faydalanılmıştır (Vankar, 2000: 73). Bilinen en eski boya indigofera bitkilerinden elde edilen alizarindir.



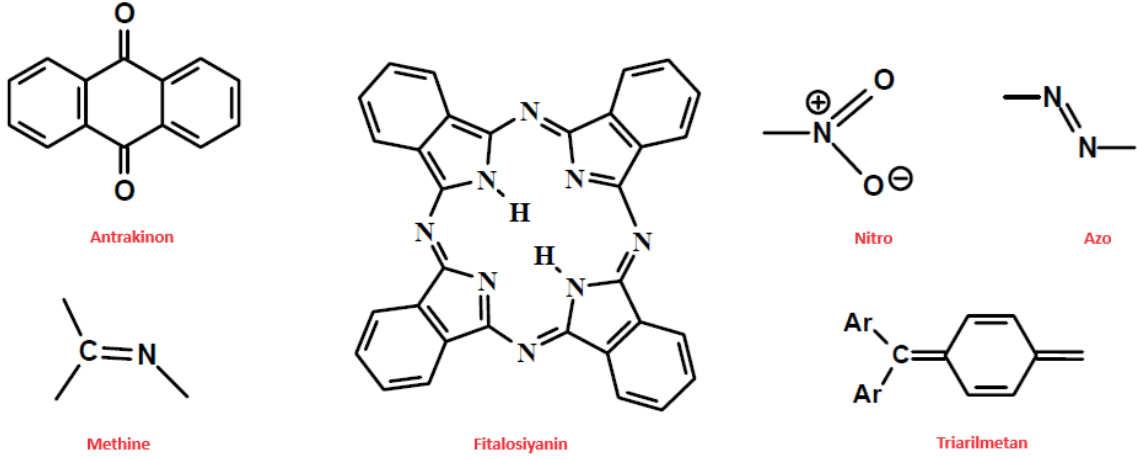
Şekil 2.1. Alizarin

1856 yılında Perkin tarafından ilk sentetik boyanın elde edilmesi ile sentetik boya üretimi hızlanmıştır. Günümüzde tekstil uygulamalarında ağırlıklı olarak sentetik boyalar kullanılıyor olsa da bazı özel üretimlerde halen doğal boyaların kullanıldığı bilinmektedir. Sentetik boyalar ışığa karşı daha dayanıklıdır. Bu nedenle renk şiddetini daha uzun süre muhafaza etmektedir.

2.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyalar

Boyalar genellikle iki ana bileşenden oluşmaktadır: ipliğe boyayı bağlayan fonksiyonel grup ve rengi veren kromofor grup (Kocaer ve Alkan, 2002: 48). Kromofor gruplar doymamış yapılardır. Bağlandıkları yapılara işlevsellik katarlar. Kromofor grupları taşıyan bileşiklere de kromojen denir. Başlıca kromofor gruplar Şekil 2.2’de verilmektedir. Çizelge 2.1’de ise kimyasal yapılarına göre boyaların genel bir sınıflandırılması verilmiştir.

Şekil 2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Bazı Kromofor Gruplar

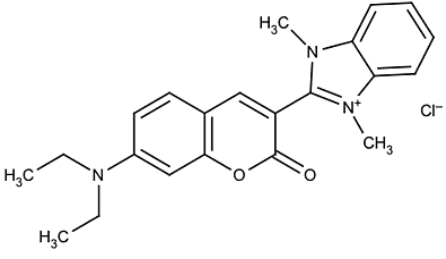
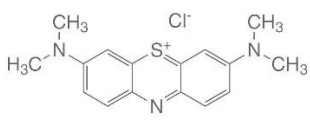
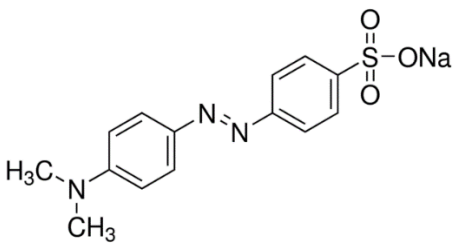
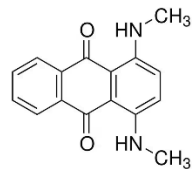
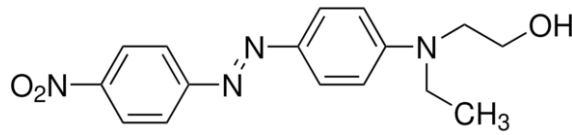


Kaynak: (IARC, 66)'dan uyarlanmıştır.

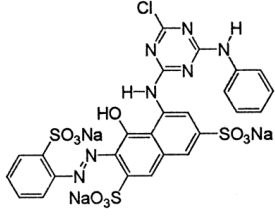
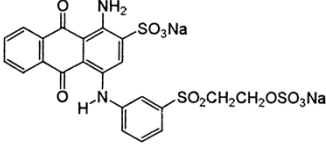
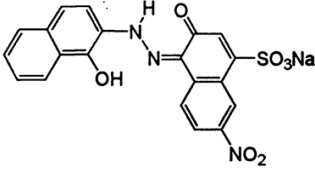
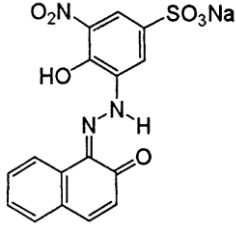
Çizelge 2.1. Bazı Boya Türleri, Örnekleri Ve Uygulamaları

Sınıf	Örnek	Uygulamaları
Asidik boyalar	<p>Acid Blue 45</p> <p>Acid Red 27</p>	Kozmetik, gıda, deri, naylon, kâğıt baskı mürekkebi, ipek, yün, poliamid elyaflar, akrilikler
Bazik boyalar	<p>Rhodamine</p>	Mürekkepler, ilaç, modifiye naylon, kâğıt, polyester, ipek, yün, ahşap, kâğıt, saman tanen mordan pamuk, deri

Çizelge 2.1. Çizelgenin Devamı

	 <p>Basic Yellow 40</p>	
Azo boyalar	 <p>Metilen mavisi</p>	Rayon, asetat, pamuk, polyester, plastik, boyalar, selülozik malzemeler, deterjanlar
	 <p>Methylene orange</p>	
Dispers boyalar	 <p>Disperse Blue</p>  <p>Disperse Red</p>	Asetat, akrilik elyaf, selüloz, naylon, poliamid, polyester, pamuk, plastik, polyester-pamuk ve plastik

Çizelge 2.1 Çizelgenin Devamı

<p>Reaktif boyalar</p>	 <p>Reactive Red 3</p>  <p>Reactive Blue 19</p>	<p>Selülozik, naylon, pamuk, yün, ipek, iplik, boyama, çok renkli baskı</p>
<p>Mordant boyalar</p>	 <p>Mordant Black 11</p>  <p>Mordant Black 17</p>	<p>Pamuk, eloksallı alüminyum, elyaf, deri, yün, kürk ve saç</p>

Kaynak: (IARC, 66)'dan uyarlanmıştır.

2.2.3. Çözünürlüklerine Göre Boyalar

Çözünürlüklerine göre boyalar iki grupta incelenir. İyonik boyalar suda çözünen boyalar olarak adlandırılırken, iyonik olmayan boyalar suda çözünmeyen boyalar olarak adlandırılır. Suda çözünebilen boyalara baktığımızda anyonik ve katyonik boyalar olmak üzere ikiye ayrılır. Suda çözünmeyen boyalar ise substratta çözünenler, organik çözücülerde çözünenler, geçici çözünürlüğü olanlar gibi farklı gruplara ayrılabilir (Taufiq vd., 2018: 154).

2.2.3.1. Katyonik Boyalar

Katyonik boyalar genellikle naylon, akrilik, yün ve ipek kumaşların boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyalar moleküllerinde pozitif yük taşır, suda çözündüğünde renkli katyonlar verir. Katyonik boyalar pozitif iyonla bağlı olan genellikle hidroklorür veya çinko klorür kompleksleridir. Tez çalışmasında adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenen metilen mavisi de katyonik bir boyadır (Hunger, 2007: 5).

2.2.3.2. Anyonik Boyalar

Anyonik boyalar ipek, yün, poliamid, modifiye akrilik ve polipropilen liflerin boyanmasında yaygın olarak kullanılır. Anyonik boyalar moleküllerinde negatif yük taşıdıkları için suda iyi çözünür. Asit kırmızısı, asit turkuaz mavisi gibi boyalar anyonik boyalara en güzel örneklerdir (Salleh vd., 2011: 3).

3. ADSORPSİYON

Her ne kadar adsorpsiyonla ilgili bazı olaylar eski çağlarda biliniyor olsa da ilk niceliksel gözlemler 1773'te Scheele tarafından gerçekleştirildi. Ardından 1777'de Fontana, kömür ve kil kullanarak gazların adsorpsiyonuna ilişkin bazı deneyler gerçekleştirdi. Adsorpsiyonun modern uygulaması Lowitz'in tartarik asit çözeltilerinin rengini gidermek için kömür kullandığı çalışmaları olarak görülmektedir. Saussure, 1814'te adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik olduğuna dikkat çeken ilk bilim insanı oldu. 1903'te adsorpsiyon tekniği ile çalışan Tswett "seçici adsorpsiyon" terimini ortaya koydu (Dabrowski, 2001: 142).

Adsorpsiyon; bir kimyasal türün katı yüzeyinde tutunmasıdır. Adsorpsiyon sırasında yüzeyinde tutunmanın gerçekleştiği katı maddeye adsorbent denir. Adsorbent yüzeyine tutunan maddeye ise adsorbat adı verilir. Desorpsiyon ise adsorbent yüzeyine tutunan maddenin yüzeyden ayrılmasıdır (Sarıkaya, 1993: 633).

Deneysel adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler yardımı ile entalpi değişimi (ΔH^0), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entropi değişimi (ΔS^0), adsorpsiyon potansiyeli (A), izosterik adsorpsiyon ısısı (ΔH_x), atlama sayısı (n), aktivasyon enerjisi (E_a), bağlanma olasılığı (S^*) ve adsorpsiyon yoğunluğu (q) gibi termodinamik parametreler hesaplanabilir (Saleh, 2022: 85).

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon süreci; adsorbe edilen tür olan adsorbat ile adsorbent arasında ortaya çıkacak çekim kuvvetlerine göre iki türde incelenir;

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon): Fiziksel adsorpsiyon süreci; zayıf bir katı-gaz etkileşiminin sonucudur. Spesifik olmayan, adsorbat ve adsorbent arasındaki nispeten zayıf Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanır ve adsorpsiyona eşlik eden enerji 8 ile 21 kJ/mol arasındadır. Fiziksel adsorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirmediğinden çok hızlı gerçekleşir ve tersinirdir. Sıcaklık ve basınç koşullarının uygun olması koşuluyla tüm yüzeylerde fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir. (Masschelein, 1992: 322; Webb, 2003: 1).

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Kimyasal adsorpsiyon sürecinde adsorbat molekülleri veya atomları genellikle kovalent bir bağ oluşumuyla adsorbent yüzeyine tutunurlar ve adsorbent yüzeyinde, en yüksek koordinasyon sayılarını ulaşacak yerler bulmaya çalışırlar. Kimyasal adsorpsiyon sürecinin entalpisi fiziksel adsorpsiyon sürecinden çok daha yüksektir ve karakteristik adsorpsiyon ısısı değerleri 200 kJ/mol civarındadır (Çalışkan, 2011: 5).

Kimyasal adsorpsiyon süreci oldukça seçicidir ve yalnızca belirli adsorbent ve adsorbat türler arasında ve yalnızca kimyasal olarak aktif yüzeyin önceden adsorbe edilmiş moleküllerden temizlenmesi durumunda meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü kuvvetlerin etkin olduğu bir adsorpsiyondur. Adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşim kimyasaldır ve genellikle bu bağ kovalenttir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmezdir, tek katmanlı gerçekleşir. Adsorpsiyon yüzeyindeki sorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşması adsorpsiyonun durmasına sebep olur. Adsorbe edilen molekül ancak yüksek sıcaklıklarda adsorbentten ayrılır. (Samadova, 2020: 4; Webb, 2003: 1). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun temel farklılıkları Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyonun Temel Farklılıkları

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Van der Waals kuvvetleri gözlenir.	Kovalent bağ oluşumu gözlenir.
Elektron transferi yoktur.	Elektron transferi gerçekleşir.
Aktivasyon enerjisi sıfır veya çok düşüktür.	Daha yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir.
Spesifik olmayan bir süreçtir.	Oldukça seçicidir ve yalnızca belirli adsorbent ve adsorbat türler arasında gerçekleşir.
Adsorplanan katman, adsorpsiyon sıcaklığında vakum uygulanarak çıkarılabilir.	Adsorplanan katman yalnızca vakum uygulanarak ve adsorpsiyon sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta ısıtılarak uzaklaştırılır.
Kritik sıcaklığın altında çok katmanlı oluşum gözlenir.	Tek tabaka oluşumu gözlenir.
Yalnızca kritik sıcaklığın altında gerçekleşir	Yüksek sıcaklıklarda da gerçekleşir.
Yavaş veya hızlı bir şekilde	Anlık olarak gerçekleşir.

gerçekleşebilir.	
------------------	--

Kaynak: (dos Santos vd., 2022: 4)

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon prosesini etkileyen deneysel parametreler aşağıdaki şekilde listelenebilir.

- a. Adsorbent türü
- b. Adsorplanan maddenin (adsorbat) türü
- c. Çözelti pH'ı
- d. Başlangıç adsorbat derişimi
- e. Sıcaklık
- f. Temas (dengeye gelme) süresi
- g. Adsorbent miktarı
- h. Karıştırma hızı
- i. Yüzey gerilimi
- j. Basınç
- k. Yüzey yapısı ve genişliği

3.2.1. Adsorbent

Adsorpsiyon tekniğı uzun yıllardır bilinmesine ve kullanılmasına rağmen kullanılan adsorbentlerin maliyetli oluşu nedeniyle son yıllarda alternatif adsorbentler için yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. Adsorbentler çeşitli kaynaklardan elde edilebilir ve elde edildiğı kaynağı göre sınıflandırılabilir; doğal ve yapay adsorbentler, organik ve inorganik adsorbentler gibi.

İyi bir adsorbentte aranan en önemli özellik, gözenekli yapıya yani yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır. Daha fazla yüzey alanına sahip, gözenekli adsorbentler daha fazla adsorbatı yüzeyde tutacağı için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olacak ve daha kısa sürede giderim sağlayacaktır (Gupta vd., 2009: 790). Aynı zamanda adsorbentler çevrecil, geri kazanılabilir, tekrar kullanılabilir, ucuz ve kolay elde edilebilir olmalıdır.

3.2.2. Adsorbat

Adsorbatın taşıdığı fonksiyonel grupların yanı sıra molekül kütlesi, molekül yapısı, molekül büyüklüğü, polaritesi gibi özellikleri de adsorpsiyon sürecini etkilemektedir (Derylo-Marczewska ve Marczewski, 2002: 264).

3.2.3. Çözelti pH'ı

Çözelti pH'ı adsorpsiyon mekanizmalarının önemli bir belirleyicisidir. pH adsorbent-adsorbat etkileşimlerini etkilerken aynı zamanda adsorbatın çözünürlüğünü de etkilemektedir. Özellikle boya adsorpsiyonu çalışmalarında pH hem boyanın hem de adsorbent yüzey yükünü etkiler. Genellikle yüksek pH'lı çözeltilerde katyonik boya adsorpsiyonu için boya giderim yüzdesi yüksek iken anyonik boya giderim yüzdesi düşüktür. Bu durum pH'ın adsorbent ile boya arasındaki etkileşimleri etkilediğini göstermektedir (Salleh vd., 2011: 4).

3.2.4. Sıcaklık

Adsorpsiyonun türünü belirlememizi sağlayan en önemli faktör sıcaklıktır. Genellikle fiziksel adsorpsiyon ekzotermik iken, kimyasal adsorpsiyon endotermik olarak gerçekleşir. Bu sebeple sıcaklık artışıyla artan adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyonu işaret ederken, sıcaklık artışıyla azalan adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyonu işaret eder (Zeraatkar vd., 2016: 820).

3.2.5. Başlangıç Boya Derişimi

Adsorpsiyon verimi boya derişiminden oldukça etkilenmektedir. Adsorbent belirli bir kütlesi, boyanın sabit bir miktarını adsorbe edebilir. Bu nedenle yüksek boya derişiminde giderim genellikle düşük olacaktır. Boya derişimi ile giderim yüzdesi arasında ters bir orantı vardır (Khattari ve Singh, 2009: 1090). Bunun sebebi adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Düşük boya derişiminde adsorbent yüzeyinde bulunan aktif bölgeler doygunluğa ulaşmamış olacağından giderim yüzdesi yüksek çıkacaktır. Yüksek boya derişimde ise aktif bölgeler yetersiz kalacak bunun sonucunda giderim yüzdesi düşük olacaktır.

3.2.6. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı ile adsorpsiyon hızı arasında genellikle doğru bir orantı vardır. Karıştırma hızı arttıkça adsorbent ile adsorbat arasında etkileşimler artacağından adsorpsiyon hızı da artar. Fakat belli bir karıştırma hızının üzerine çıkıldığında adsorpsiyon hızında azalma görülebilir. Dolayısı ile adsorpsiyon süreci optimum bir karıştırma hızında gerçekleşir ve bu karıştırma hızı her adsorbent-adsorbat için farklıdır (Zahoor, 2011: 307).

3.2.7. Temas Süresi

Temas süresi arttıkça adsorbat ile adsorbentın çarpışma sayısı artacak dolayısıyla adsorpsiyon da artmış olacaktır. Ancak bu artış adsorpsiyon denge anına kadar devam ederken, denge anına ulaşan sistemin yüzde giderimi durağanlaşmış olacaktır (Ahmad vd., 2005: 374).

3.2.8. Adsorbent Miktarı

Adsorbent miktarı arttıkça gözenek sayısı, yüzey alanı ve buna bağlı olarakta adsorbati bağlayacak aktif birimlerin sayısı artacağı için adsorpsiyon verimi de artacaktır. Adsorpsiyon yüzdesi ile adsorbent miktarı belli bir değere kadar orantılıdır (Yapar vd., 2005: 138).

3.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Bir adsorpsiyonun termodinamik değerlendirmeleri, sürecin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini belirler. Adsorpsiyon sırasındaki standart Gibbs serbest enerji değişimi, standart entropi değişimi ve standart entalpi değişimi hesaplanarak süreç yorumlanır. Standart Gibbs serbest enerji değişiminin negatif değer alması adsorpsiyonun sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir (Saha ve Chowdhury, 2011: 354). Standart Gibbs serbest enerjisi değişimi Eşitlik 3.2’de verilen formül yardımı ile hesaplanabilir.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (3.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte;

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerjisi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin) değerini göstermektedir.

Sistemin istemli (kendiliğinden gerçekleşebilme) olabilmesi için ΔG° değerinin negatif olması gerekmektedir. Eşitlikte yer alan Standart Gibbs serbest enerji değerinin hesaplanabilmesi için öncelikle sürece ait bir denge sabitinin hesaplanması gerekir. Van’t Hoff eşitliği olarak da bilinen Eşitlik 3.3 kullanılarak $1/T$ değerine karşılık $\ln K_L$ değeri grafiğe geçirildiğinde grafiğin eğim değerinden ΔH° ve kesim noktası değerinden ise ΔS° değeri hesaplanır (Bello, 2013: 38).

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_c^{\circ} \quad (3.2)$$

$$\ln K_c^{\circ} = (\Delta S^{\circ}/R) - [(\Delta H^{\circ}/R).(1/T)] \quad (3.3)$$

R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)

ΔH° değerinin negatif çıkması sürecin ekzotermik olduğunu, pozitif çıkması ise sürecin endotermik olduğunu gösterir.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon mekanizmasını tam olarak anlayabilmek için kinetik verilerini incelemek gereklidir. Kinetik veriler, toplu ölçekli bir adsorpsiyon prosesi için optimum çalışma koşullarının seçilmesine yardımcı olur. Adsorpsiyon çalışmaları için tasarlanmış çeşitli yarı ampirik, ampirik ve mekanizma tabanlı modeller vardır. Bu modellerden en çok kullanılanları yalancı (pseudo) birinci dereceden, yalancı (pseudo) ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleridir (Afolabi vd., 2020: 104053).

3.4.1. Yalancı (Pseudo) Birinci Dereceden Kinetik Model

Adsorbe edilen adsorbat miktarına dayalı olan bu kinetik modeli sıvı-katı sorpsiyon kinetiğini karakterize etmek için geliştirilen ilk hız denklemdir ve aynı zamanda “Lagergren Eşitliği” olarak da bilinir (Lagergren, 1898: 38; Bensalah, 2023: 3).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.4)$$

Bu eşitliğin integrali alınır ise;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3.5)$$

Yukarıda verilen matematiksel eşitliklerde k_1 terimi yalancı birinci dereceden hız sabitini ($1/dk$), q_e (mg/g) ve q_t (mg/g) ise sırası ile denge ve herhangi bir t anında birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarını ifade etmektedir (Yuh-Shan, 2004: 173).

3.4.2. Yalancı (Pseudo) İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı (pseudo) ikinci dereceden kinetik model Ho ve McKay tarafından türetilmiştir. Katı fazın (adsorbentin) adsorplama kapasitesini belirlemek için kullanılmaktadır ve ayrıca kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için faydalı bir kinetik modeldir (Ho ve McKay, 1999: 461).

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3.6)$$

Bu denklemde;

Yukarıda verilen matematiksel eşitlikte; k_2 yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir ($g \text{ mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$); q_e ve q_t sırasıyla dengede ve t zamanında gram adsorbent başına

adsorbe edilen madde miktarlarını (mg g^{-1}) ifade eder (dos Santos vd., 2022: 5). Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanmasında zamana (t) karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilir ve elde edilen doğrunun eğim değerinden adsorpsiyon denge kapasitesi (q_e) ve kesim noktası değerinden yararlanılarak ise k_2 adsorpsiyon hız sabiti hesaplanır.

3.4.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Difüzyon mekanizması yalancı birinci ve ikinci derece denklemler tarafından net olarak açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılır. Bu model ilk olarak 1963 yılında Weber ve Moris tarafından türetilmiştir. Parçacık içi difüzyon modelinin eşitliği;

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (3.7)$$

C: Adsorpsiyon prdosesindeki sınır tabakasının kalınlığının bir ölçüsüdür. C değeri arttıkça, sınır tabakanın etkisi de o kadar artar.

k_i : Parçacık içi düfüzyon sabiti (mg/g dk^2)

t: Süre (dk)

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

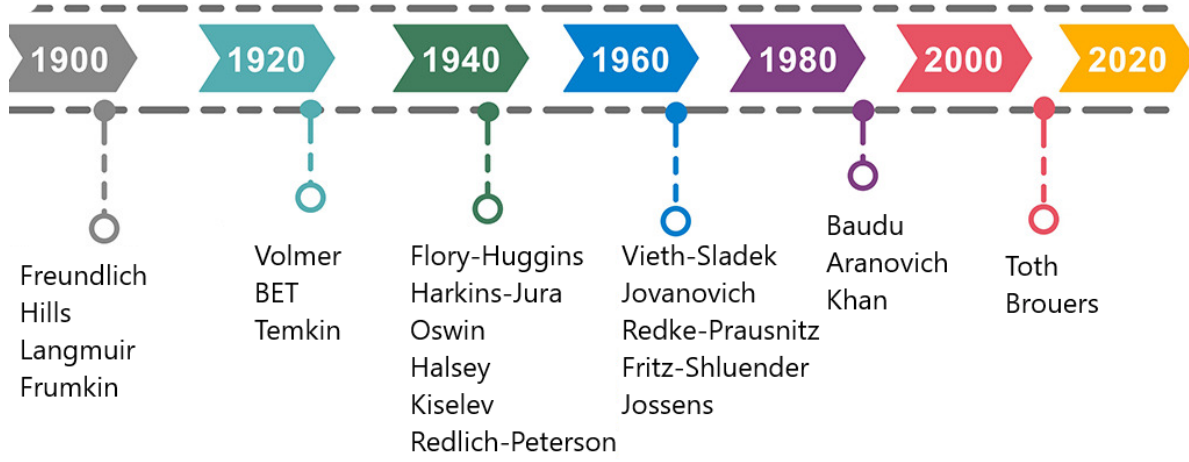
Yukarıdaki eşitlik kullanılarak $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiği çizilir. Oluşan doğrunun eğiminden k_i değeri, kesim noktası yardımı ile de C değeri hesaplanır (Weber ve Moris, 1963: 33).

3.5. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon çalışmalarında ilk büyük zorluk, esas olarak verimlilik ve düşük maliyet açısından en uygun adsorbenti seçmektir. Bir sonraki zorluk ise adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması, özellikle adsorbent-adsorbat arayüzünde meydana gelen etkileşimleri açıkça tanımlamaktır. Bu etkileşimleri açıklayabilmek için adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapılır. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları adsorpsiyon özelliklerini, denge verilerini, kirleticilerin adsorbentle nasıl etkileşime girdiğini açıklar. Böylece adsorbent kullanımının optimize edilmesini sağlar (Crini ve Badot, 2008: 400).

Adsorpsiyon prosesinin önemi, yıllar içerisinde adsorpsiyon izotermelerinin modellenmesi için çok büyük çabaların sarf edilmesine neden olmuş, bu nedenle sayısız araştırma yapılmıştır. Yıllar içinde geliştirilen adsorpsiyon izotermeleri aşağıda Şekil 3.1'de gösterilmiştir (Majd vd., 2022: 151334).

ADSORPSİYON İZOTERMLERİ



Şekil 3.1. Yıllar İçinde Geliştirilen İzoterm Modelleri

Kaynak: (Majd vd., 2022:151334'den uyarlanmıştır).

Bu çalışmada en yaygın kullanılan izoterm modellerinden Langmuir (bilimsel olarak türetilen ilk izoterm denklemi), Freundlich (ampirik sonuçlara dayalı olarak önerilen ilk izoterm denklemi), Temkin, Redlich-Peterson (R-P) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılmıştır.

3.5.1. Langmuir İzoterm Modeli

Bilimsel temelli bir adsorpsiyon izoterminin türetilmesi ilk olarak Langmuir (1918) tarafından gerçekleştirildi. Irving Langmuir 1932 yılında yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı Nobel Ödülü almaya hak kazandı. Langmuir izotermi uzun yıllar önce ortaya konmasına rağmen hala en yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm denklemi olmaya devam etmektedir. Bu başarısı kuşkusuz çok çeşitli adsorpsiyon verilerini oldukça iyi bir şekilde açıklayabilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca izoterm denkleminin basitliği, ayarlanabilir parametrelerinin tahmin edilebilme kolaylığı hala yaygın olarak kullanılabilirliğinin sebeplerindedir (Czepirski vd., 2000: 1099).

Langmuir'e göre; gaz tabakası katı üzerine adsorplandığında monomoleküler bir tabaka oluşturur. Adsorbent yüzeyi homojendir, tüm yüzey alanı aynı özelliktedir. Adsorbe edilmiş adsorbat molekülleri arasında etkileşim yoktur. Sürecin başında adsorbent yüzeyine çarpan tüm adsorbat molekülleri adsorbent yüzeyinde tutulabilir. Bu tutulmanın sebebi zayıf etkileşimlerdir. Adsorpsiyon ilerledikçe adsorbentin boşta kalan yüzeyine çarpan moleküller

adsorplanabilir. Adsorpsiyonun tamamı aynı mekanizmayla oluşur (Langmuir, 1918: 1401). Langmuir izotermi şu şekilde ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3.8)$$

q_e ; birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e ; adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (ppm, mg/L)

K_L ; Langmuir izoterm sabiti

q_m ; maksimum sorpsiyon kapasitesi (tek tabaka kapasitesi)

Langmuir izotermi ile ilgili hesaplamalarda C_e değerlerine karşı C_e/q_e grafiğı çizilir ve bir doğru denklemi elde edilir. Doğrunun eğim değeri ve kesim noktasından q_m ve K_L bulunur. Langmuir izoterminden hesaplanan K_L değeri $R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0)$ eşitliğinde yerine konularak R_L değeri hesaplanabilir. R_L değeri boyutsuz ayırma faktörü olarak isimlendirilir ve adsorbentın elverişliliğini açıklamak için kullanılır. R_L değerleri izotermin türü hakkında bilgi vermektedir. Eğer hesaplanan R_L değeri; $R_L=1$ ise izotermin doğrusal, $R_L=0$ ise izotermin tersinmez, $0 < R_L < 1$ ise izotermin elverişli ve $R_L > 1$ ise izotermin elverişsiz olduğunu gösterir (Saruchi ve Kumar, 2019: 326).

3.5.2. Freundlich İzoterm Modeli

Ampirik sonuçlara dayalı olarak önerilen Freundlich izoterm modeli; heterojen yüzeyde adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için kullanılır. Freundlich izoterm modeline göre, adsorbentın yüzeyindeki sorpsiyon bölgeleri heterojendir (Proctor ve Toro-Vazquez, 1996: 1627). Freundlich izoterm eşitliğı aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3.9)$$

Yukarıdaki eşitlikte C_e terimi adsorpsiyon süreci sonunda çözültide kalan adsorbat derişimini (mg g^{-1}), q_e terimi adsorbentın birim kütlesi başına adsorbe edilen adsorbat miktarını (mg g^{-1}), K_F terimi Freundlich izoterm sabitini ve n terimi ise adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir.

Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmış hali ile $\log C_e$ değerine karşı $\log q_e$ değeri grafiğı geçirilir. Oluşan doğrunun eğimi $1/n$ değerini, kesim noktası ise $\log K_F$ değerini verir. $1/n$ değeri heterojenite faktörü olarak adlandırılır ve 0-1 arasında değer alır. $1/n$ değerinin sıfıra yakın olması yüzeyin heterojen olduğunun göstergesidir (Freundlich, 1906: 1107).

3.5.3. Temkin İzoterm Modeli

Temkin izotermine göre adsorbent ile adsorbatın etkileşimi nedeniyle adsorpsiyon ısısı doğrusal bir şekilde azalır (Musah vd., 2022: 25). Aşağıda verilen eşitlikte b_T terimi Temkin izoterm sabitini ve A_T terimi ise Temkin izoterm denge bağlanma sabitini ifade etmektedir.

$$qe = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (3.10)$$

Eşitliğin doğrusallaştırılmış hali ile $\ln C_e$ değerine karşı q_e değeri grafiğe geçirilir. Oluşan doğrunun eğimi B sabitini, kesim noktası ise $B \ln A_T$ değerini verir (Temkin, 1940: 356).

3.5.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli

Dubinin-Radushkevich denklemi, Polanyi potansiyel adsorpsiyon teorisinin bir uyarlaması olarak geliştirilmiştir. Mikro gözenekli katılar için bu denklem Dubinin ve meslektaşları tarafından tasarlanmıştır. Gazların katılar üzerine adsorpsiyonunu tanımlayan ampirik bir izoterm olduğu varsayılmıştır (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Genellikle hem homojen hem de heterojen yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyon sürecini ifade etmek için uygulanır. En önemlisi de adsorpsiyon sürecinin fiziksel mi yoksa kimyasal iyon değişimi mi olduğunu belirlemek için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinden faydalanılır (Tunçeli vd., 2022:197).

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, belirli bir adsorbat-adsorbent kombinasyonu için adsorpsiyon denge ilişkisinin, adsorpsiyon potansiyeli (ϵ) kullanılarak sıcaklıktan bağımsız olarak ifade edilebileceğini dikkate alır. Adsorpsiyon potansiyeli (ϵ) değeri Eşitlik 3.12'de verilen matematiksel ifade ile hesaplanabilir (Piccin vd., 2011: 297). Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin matematiksel ifadesi ise Eşitlik 3.13'te verilmektedir.

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.11)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (3.12)$$

Verilen eşitliklerde;

β : Adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilgili aktivite katsayısı (mol^2/J^2)

ϵ : Dengede maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Polanyi potansiyeli

T: Sıcaklık (K)

R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (ppm, mg/L)

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin incelenmesi için ϵ^2 değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğru denkleminin eğiminden β değeri hesaplanırken kesim noktası değerinden q_m hesaplanır. Bununla birlikte adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel yada kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi veren ortalama serbest enerji değeri (E) Dubinin-Radushkevich izoterm eşitliğinden yararlanılarak hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (3.13)$$

Hesaplanan E değerleri; 8 kJ/mol $\leq E \leq$ 16 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyon prosesinin kimyasal bir iyon değişimi ile gerçekleştiği ve eğer $E < 8$ kJ/mol değerinden daha düşük ise adsorpsiyon sürecinin fiziksel temelli olduğu söylenebilir (Puccia ve Avena, 2021: 2).

3.5.5 Redlich-Peterson İzoterm Modeli

Redlich-Peterson (R-P) izoterm modeli, geniş bir derişim aralığında adsorpsiyon dengesini temsil etmek için kullanılır ve çok yönlülüğü nedeniyle homojen veya heterojen sistemlerde uygulanabilir (Redlich ve Peterson, 1959: 1024). Bu izoterm modeli, Langmuir ve Freundlich denklemlerini birleştirir ve adsorpsiyon mekanizması hibrit bir mekanizmadır (Allen vd., 2004: 325). Redlich-Peterson (R-P) izoterm modeli Eşitlik 3.15'te verilen matematiksel ifade ile incelenir.

$$\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = B \ln C_e + \ln A \quad (3.14)$$

Verilen eşitlikte A: Redlich-Peterson sabitini, B ise Redlich-Peterson parametresini ifade etmektedir.

3.6. Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Boyaların sulu ortamdan arıtımı için kullanılan adsorpsiyon tekniğinin en büyük sınırlılığı adsorbent maliyetleridir. Bu sebeple son yıllarda alternatif, ekonomik, çevrecil adsorbent araştırmaları hız kazanmıştır. Tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan metilen mavisinin giderimi için yapılmış alternatif adsorbent çalışmaları ve adsorpsiyon

araştırmalarında son yıllarda adsorbent olarak kullanımı gözlenen Amberlyst ile ilgili bazı çalışmalar aşağıda verilmektedir.

Jawad ve çalışma grubu, 2020 yılında gerçekleştirdikleri araştırmada sülfirik asitle aktive edilmiş hindistan cevizi kabuğunun metilen mavisinin arındırılmasında uygun bir adsorbent olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada adsorpsiyon sürecine etki eden adsorbent miktarı, çözelti pH'ı, temas süresi, boya derişimi parametreleri incelenip optimum adsorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Yapılan çalışmada maksimum giderimin 200 ppm derişimli metilen mavisi çözeltisinin, pH 8'de; 0,1 g/100 mL adsorbent miktarı için 60 dakika temas süresinde elde edildiği vurgulanmış, optimize edilen deneysel şartlar altında maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 50,6 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile ve adsorpsiyon izoterminin ise Freundlich izoterm modeline uyumlu olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisinin hindistan cevizi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda elektrostatik çekim kuvvetinin ve hidrojen bağlarının etkin olduğu belirtilmiştir (Jawad vd., 2020: 305).

Jawad ve arkadaşları tarafından 2021 yılında metilen mavisinin sulu ortamdan giderimi için bu kez alternatif adsorbent olarak ejder meyvesi kabuğunun adsorbent olarak uygunluğunu incelemişler ve benzer deneyleri tekrarlamışlardır. Ejder meyvesi kabuğunu kurutup toz haline getirdikten sonra KOH ile aktive etmişlerdir. Hazırlanan adsorbentin yüksek yüzey alanına sahip gözenekli bir yapısının olduğunu ($756,3 \text{ m}^2/\text{g}$) bu durumun adsorpsiyon verimini arttırdığını belirtmişlerdir. Maksimum giderimin $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, pH 10'da, 0,08g/100 mL adsorbent miktarı için elde edildiğini ve bu deneysel koşullarda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 195,2 mg/g olduğunu hesaplamışlardır. Ayrıca metilen mavisinin ejder meyvesi kabuğuna adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeliyle, kinetik çalışmaların ise yalancı birinci dereceden kinetik modeliyle uyumlu olduğunu vurgulamışlardır (Jawad vd., 2021: 281).

2020 yılında Ghosh ve arkadaşları mürdümük (bir baklagil türü) olarak bilinen *Lathyrus sativus* bitkisinin kabuklarının metilen mavisinin arıtılmasında uygunluğunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada işlenmemiş kabuk, H_2SO_4 ile aktive edilmiş kabuk ve H_3PO_4 ile aktive edilmiş kabuk olmak üzere üç adsorbent hazırlayıp sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de maksimum adsorpsiyon kapasitesini işlenmemiş kabuk için 98,33 mg/g, H_2SO_4 ile aktive edilmiş kabuk için 104,28 mg/g ve H_3PO_4 ile aktive edilmiş kabuk için 113,25 mg/g olarak hesaplamışlardır. Langmuir ve

Temkin izoterm modellerinin hazırlanan tüm adsorbentler için uygun olduğunu, kinetik çalışmaların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmanın sonucunda adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini vurgulamışlardır (Ghosh vd., 2021: 345).

Uddin ve Nasar yaptıkları çalışmada metilen mavisinin atık sulardan arındırılması için ceviz kabuğunun iyi bir adsorbent olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Ceviz kabuklarını HCl ile aktive ederek gerçekleştirdikleri metilen mavisi adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyonun pH 8'de, 30 °C'de 50 ppm derişimde 0,5 g adsorbent miktarı için elde edildiğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen istemli ve ekzotermik olduğunu, kinetik verilerin yalancı ikinci derecedene ve adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu vurgulamışlardır (Uddin ve Nasar, 2020: 7983).

Öden ve arkadaşları farklı mantar türlerini bir hafta boyunca kurutup, öğütüp; metilen mavisi gideriminde adsorbent olarak kullanmışlardır. 90 dakikalık temas süresi sonunda, 500 mg/50 mL adsorbent dozunda yaklaşık %80'nin üzerinde giderim elde etmişlerdir (Öden vd., 2019: 151).

Onay ve Özdemir ise metilen mavisi adsorpsiyonunda fasulye kabuğunun adsorbent olarak kullanımının uygunluğunu incelediler. Fasulye kabuklarını kurutup, öğütüp 0,25 mm tanecik boyutuna getirip herhangi bir aktivasyon işlemi yapmadan adsorpsiyon çalışmaları yürütmüşlerdir. Deneysel sonuçlardan yararlanarak optimum adsorbent dozunun 1.0 g, dengeye gelme süresinin 60 dakika, en uygun sıcaklığın ise 25°C olduğunu belirlemişler ve metilen mavisi adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli ve kinetik sonuçların ise yalancı ikinci derecedene uyumlu olduğunu belirtmişlerdir (Onay ve Özdemir, 2023: 61).

Paçacı ise tarımsal atık olan kuşburnu (*Rosacacina*) çekirdeklerinin metilen mavisinin gideriminde uygunluğunu incelediği çalışmada, kuşburnu çekirdeklerinin geniş pH aralığında metilen mavisinin giderimi için kullanılabileceğini belirtmiştir. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir izoterm modeline, kinetiğinin ise yalancı birinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğunu, bu durumun kimyasal adsorpsiyona işaret ettiğini vurgulamıştır (Paçacı, 2017: 89).

Polimerik reçinelerin adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları da son yıllarda dikkat çeken çalışmalardandır. Ozturk ve Silah gerçekleştirmiş oldukları bir araştırmada Remazol Brilliant Blue R boyasının adsorpsiyon için polimerik bir reçine olan

Amberlyst A21'i adsorbent olarak kullanmışlardır. Gerçekleştirilen çalışma kapsamında 150 dakikalık temas süresi sonunda %89,23'lük bir boya giderimi elde edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi 208,33 mg/g olarak hesaplanmıştır (Ozturk ve Silah, 2020: 1).

Başar ve Silah; Amberlyst A21 polimerik reçinesini adsorbent olarak kullanarak sulu çözeltilerden Reactive Orange 16'nın giderimini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada ortam pH'ı, başlangıç Reactive Orange 16 derişimi, dengeye gelme süresi ve Amberlyst A21 miktarının boya giderimi üzerine etkileri incelenmiş ve 3,0 saatlik dengeye gelme süresi sonunda pH 2.0'da %90,58'lik oldukça yüksek bir giderim elde edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada Amberlyst A21'in adsorpsiyondan önce ve sonra FTIR spektrumları analiz edilmiştir. Reactive Orange 16 adsorpsiyonunun Amberlyst A21 yüzeye kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon sürecinin sırası ile yalancı birinci dereceden kinetik model ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 175,13 mg/g olarak hesaplanmıştır (Başar ve Silah, 2020: 22).

Razzaq ve arkadaşları ise Amberlyst 15 polimerik reçinesini Cd²⁺ iyonunun sulu ortamdan giderimi için kullanmışlardır. En yüksek giderim yüzdesi pH 3'te 30 dakikalık temas süresi sonunda %99,95 olarak hesaplanmıştır. Amberlyst 15 yüzeyindeki adsorpsiyon sürecinin endotermik olarak Langmuir izoterm modeli ile uyumlu gerçekleştiği ve kinetik çalışması sonuçlarının ise yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu belirtmiştir (Razzaq vd., 2020: 13).

Nandoost ve çalışma grubu yürüttükleri bir araştırmada Amberlyst 15'i adsorbent olarak kullanmışlardır. Amberlyst 15'in malahit yeşili boyasının sulu ortamdan giderim koşullarını inceledikleri bu çalışmada en yüksek giderimin pH 3'te 240 dakikalık temas süresi sonunda %98,27 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik incelemelerinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Termodinamik incelemelerde ΔG° değeri negatif, ΔS ise pozitif olarak hesaplanmıştır (Nandoost vd., 2022: 1).

Yener ve arkadaşları, Amberlite QAD-4 ve klinoptilolit kullanarak sulu çözeltiden Basic Yellow 28 boyasının giderimini araştırmışlardır. Bu çalışmada artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı, adsorpsiyon davranışının Langmuir ve Freundlich modelleri ile tanımlanabileceği, kinetik verilere göre Basic Yellow 28 boyasının Amberlite ve klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik verilere uyduğu vurgulandı (Yener vd., 2006: 255).

Reis ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada Malachite Green ve Methyl Green boyalarının adsorpsiyonunu bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren çözelti ortamında Amberlite XAD-2 ve XAD-4 reçineleri adsorbent olarak kullanarak araştırmışlardır. Çalışmada SDS derişiminin adsorpsiyon verimini etkilemediği ancak adsorpsiyon hızını etkilediği vurgulanmıştır (Reis vd., 2011: 532).

Guimaraes ve Leao sülfat iyonunun sulu çözelti ortamından gideriminde Amberlyst A21 reçinesinin adsorbent olarak kullanımının uygunluğunu araştırmışlardır. Yapılan çalışmada asidik ortamda giderimin yüksek olduğu, temas süresinin 45 dakika olduğu, izoterm verilerinin Langmuir modeline, kinetik verilerin ise yalancı ikinci derecedene uyduğu vurgulanmıştır (Guimaraes ve Leao, 2014: 209).

Wawrzkievicz 2012 yılında yaptığı çalışmada Direct Blue 71, Reactive Black 5 ve Acid Orange 7 boyalarının giderimini Amberlite IRA 478RF reçinesini kullanarak kesikli yöntem ile araştırmıştır. Adsorpsiyon kinetik verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele, adsorpsiyon izoterm verilerinin ise Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Wawrzkievicz yaptığı hesaplamalarda Acid Orange 7, Direct Blue 71 ve Reactive Black 5 boyaları için maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 1279,2; 41,8 ve 150,5 mg/g olarak elde etmiştir (Wawrzkievicz, 2012: 8069).

Wawrzkievicz ve diğerleri gerçekleştirdikleri çalışmada, farklı çapraz bağlayıcı monomerlerle birlikte metil metakrilat (MMA) kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu yoluyla polimerik adsorbanların sentezlenmesi amaçlamıştır. Divinilbenzen (DVB) ve alifatik monomerler olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) veya ilave amid grupları içeren N,N'-metilenbisakrilamid (NN) kullanmışlardır. Hazırlanan kopolimerlerin (MMA-NN, MMA-EGDMA, MMA-DVB) Asit Kırmızı 18 ve Asit Yeşil 16, Basic Yellow 2, Basic Blue 3, Basic Red 46 gibi toksik boya bileşiklerin ve atık sulardan fenolün gideriminde adsorbent olarak kullanımını değerlendirildi. Polimerler tarafından asit tipi boyalar veya fenol ile karşılaştırıldığında bazik tip boyaların tercihli adsorpsiyonu gözlenmiştir (Wawrzkievicz vd., 2023: 1).

Akazdam ve arkadaşları Amberlite FPA-98 reçinesi kullanarak sulu çözülden Acid Orange 7 boyasının giderim koşullarını incelemiştir. Çalışmalarını çözelti pH'ı, dengeye gelme süresi, adsorbent miktarı, başlangıç Acid Orange 7 derişimi ve sıcaklık gibi farklı deneysel koşullarda gerçekleştirerek maksimum giderim koşullarını araştırmışlardır. Çalışmalarında denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile, kinetik verilerinin ise yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Langmuir eşitliği yardımı ile

hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 200 mg/g olarak bulunmuştur (Akazdam vd., 2017: 2993).

Everzol Black boyasının giderimi amacı ile Silah ve Gül 2018 yılında Amberlyst A21 polimerik reçinesinin kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Değişik parametrelerin boya adsorpsiyonu üzerine etkilerini inceleyerek maksimum adsorpsiyon koşullarını belirlemişlerdir. Çalışma sonuçlarına göre 100 ppm'lik Everzol Black başlangıç derişiminde en yüksek giderim yüzdesi pH 2'de, 1440 dakikalık dengeye gelme süresi sonunda, 1,0 g/L'lik Amberlyst A21 varlığında %94,53 olarak elde edilmiş ve çalışma sonuçlarının Langmuir izoterm modeli ve yalancı birinciden kinetik model ile uyumlu olduğu vurgulanmıştır (Silah ve Gül, 2018: 1063).

Bir tarım atığı olarak görülen filtre kahve atıklarının adsorbent olarak kullanımı birçok çalışmada incelenmiştir. Filtre kahve atığının adsorbent olarak kullanıldığı bir çalışma Wong ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Reaktif Siyah 5 ve Kongo Kırmızısı'nın filtre kahve atığı ile giderimini inceledikleri çalışmada en yüksek giderim pH 3'de elde edilmiş, temas süresi ise Reaktif Siyah 5 için 50 dk, Kongo Kırmızısı için ise 106 dakika olarak hesaplanmıştır. Her iki boya içinde elde edilen denge verileri Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu bulunmuştur (Wong vd., 2020: 2928)

Altıntığ ve arkadaşları; ZnCl₂ ile aktive edilmiş meşe palamadu kabuğunun metilen mavisi gideriminde kullanım koşullarını araştırdıkları bir çalışma gerçekleştirdiler. Bu çalışmada adsorbent dozajı (0,05-0,2 g/100 mL), sıcaklık (298-318 K), başlangıç çözelti pH'ı (3,0 - 9,0), başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu (50-250 mg/L) ve temas süresi (5 - 60 dakika) değişkenlerinin adsorpsiyona etkisi incelendi. En yüksek giderimin pH 4'de ve temas süresinin 30 dakika olduğu vurgulandı. İzoterm incelemelerinin Langmuir modeli ile uyumlu olduğu belirlendi. Termodinamik veriler sistemin endotermik gerçekleştiğini göstermiştir (Altıntığ vd., 2017: 151).

Altıntığ ve arkadaşları 2020 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada ise metilen mavisinin atık sulardan giderimini nanomanyetik kaplı yabani kestane kabuğu kullanarak araştırmışlardır. En yüksek giderimin pH 7'de, 298 K sıcaklıkta, 240 dakika sonunda, adsorbent miktarı 0,1 g/100 mL olarak ayarlandığında elde edildiğini belirlediler. Denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile, kinetik verilerinin ise yalancı ikinci dereceden kinetik modelle uyumlu olduğunu vurguladılar (Altıntığ vd., 2020: 398)

Eren ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada kristal menekşenin sulu çözeltiden manganez oksit kaplı bir yüzeye adsorpsiyon davranışını incelediler. Termodinamik verilere göre $\Delta G > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$ sonuçlarına ulaşmışlardır. Adsorpsiyon hız sınırlayıcı adımın kimyasal olarak kontrol edildiğini, Langmuir tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesinin 319 mg/g olduğunu vurguladılar (Eren vd., 2010: 88)

Geies ve çalışma grubu sülfat iyonlarının içme suyu kaynaklarından uzaklaştırılması için Amberlyst A21 anyon değiştirici reçineyi kullanmışlardır. Karakterizasyon çalışmaları termal gravimetrik analiz, diferansiyel termal analiz, X ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, anyon değiştirici reçinenin (Amberlyst A21), sülfat iyonunun uzaklaştırılmasına karşı iyi bir afiniteye sahip olduğunu göstermektedir. Sülfat iyonları için Langmuir sabitleri modeli adsorpsiyon izotermine iyi bir şekilde uymaktadır (Geies vd., 2018: 273).

Literatür incelemelerinden elde edilen bulgular Çizelge 3.2’de tarih sıralaması ile özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Son Yıllarda Yapılan Adsorpsiyon Çalışmalarının Özeti

Adsorbat	Adsorbent	pH	Temas Süresi (dk)	%Giderim/ q_{max}	İzoterm Modeli	Kinetik Model	Referans
Metilen Mavisi	Hindistan cevizi kabuğu	8	80	%98,64 giderim	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden	Khuluk vd., 2019
Reaktif Orange 16	Amberlyst A21	2	180	175,13 mg/g	Langmuir	Yalancı birinci dereceden	Başar ve Silah, 2019
Cr^{6+}	Kahve atığı	2	180	87,72 mg/g	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden	Cherdchoo vd., 2019
Metilen mavisi	Yeşil zeytin çekirdeği	10	1440	%93,5 giderim	Langmuir	-	Ghouthi, 2020

Çizelge 3.2 Çizelgenin Devamı

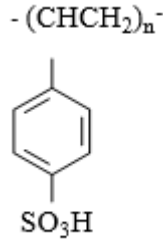
Metilen Mavisi	Hindistan cevizi kabuğu	8	60	%83 giderim	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden	Jawad, 2020
Cd ²⁺	Amberlyst 15	3	30	2,01 mmol/g	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden	Razzaq vd., 2020
Remazol Brilliant Blue R	Amberlyst A21	2	150	%89,23	Langmuir	Yalancı birinci dereceden	Öztürk ve Silah, 2020
Metilen mavisi	Yeşil bezelye sapı	12	240	167 mg/g	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden	Holliday vd., 2022
Malahit Yeşili	Amberlyst 15	3	240	% 98,27 giderim	Langmuir ve Freundlich	Yalancı ikinci dereceden	Nandoost vd., 2022
Oleik Asit	Amberlyst A21	-	480	188,68 mg/g	Langmuir ve Freundlich	Yalancı birinci dereceden	İlgen ve Tümkor, 2023
Metilen Mavisi	Nanomanyetik kaplı yabani kestane kabuğu	7	240	140,84 mg/g	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden	Altıntığ vd., 2020

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amaçları

4.1.1. Amberlyst 15

Tez çalışmasında adsorbent olarak kullanılan Amberlyst 15, Aldrich marka kahverengi-gri renkli bir katıdır. Parçacık boyutu 0,600 – 0,850 mm, ortalama gözenek çapı 300 Å, toplam gözenek hacmi 0,40 mL/g olan iyon değiştirici polimerik bir reçinedir.



Şekil 4.1. Amberlyst 15'in Moleküler Yapısı

Son yıllarda yapılan çalışmalar Amberlyst 15'e ilginin arttığını göstermektedir. Amberlyst 15 çapraz bağlı stiren divinilbenzen kopolimer yapısına sahiptir. Güçlü sülfonik asit fonksiyonel grupları (-SO₃H) (Şekil 4.1), iyonik H⁺ yapısı ve pH 0–14 aralığında kullanılabilir olması üstünlükleri arasında belirtilebilir (Tunçeli vd., 2022: 194). Ayrıca çevreye duyarlı karakteri, ticari bulunabilirliğinin yanı sıra hafif ve son derece seçici olması diğer avantajlarıdır (Pal vd., 2012: 572). Literatür çalışmalarında Amberlyst 15'in alkollerin eterleştirilmesinde, biodizel üretiminde, furfuril alkolün lipid etanolde etil levulinata dönüştürülmesinde katalizör olarak kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmada ise atık sulardan metilen mavisinin gideriminde adsorbent olarak kullanılmasının uygunluğu deneysel yöntemlerle araştırılmıştır. Amberlyst 15'in fiziksel özellikleri aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir.

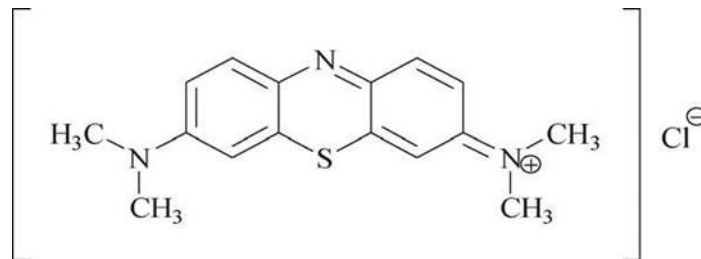
Çizelge 4.1. Amberlyst 15'in Fiziksel Özellikleri

Aktif bölgelerin derişimi	$\geq 1,7$ eq/L; $\geq 4,7$ eq/kg
Toplam gözenek hacmi	0,40 mL/g
Nem tutma kapasitesi	% 52 - 57 (H ⁺ form)
Ortalama gözenek çapı	300Å
Toplam gözenek hacmi	0,40 mL/g
Maksimum çalışma sıcaklığı:	120 °C (393 K)
Parçacık boyutu	0,600 – 0,850 mm

Kaynak: (Pal vd., 2012: 572)'den uyarlanmıştır.

4.1.2. Metilen Mavisi Çözeltisinin Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında giderimi incelenen boya Sigma marka metilen mavidir. Metilen mavisi molekül kütlesi $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ olan aromatik heterosiklik bazik bir boyadır. Metilen mavisi $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ moleküler formülüne sahip, iyi bilinen katyonik bir tiyazin boyasıdır. Metilen mavisi suda yüksek oranda çözünen, polimetin boya sınıfına giren ve pozitif yüklü bir bileşiktir. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre kimyasal adı [3,7-bis(dimetilamino) fenotiazin klorür tetra metiltiyonin klorür]'dür ve renk indeksi (CI) 52015'dir (Khan vd., 2022: 2). Metilen mavisinin iki boyutlu yapısı Şekil 4.2'de verilirken, fiziksel özellikleri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Metilen Mavisi'nin Moleküler Yapısı

Çizelge 4.2. Metilen Mavisi Boyasının Bazı Fiziksel Özellikleri

Kimyasal ismi	Metilen mavisi
Molekül formülü	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Renk indeksi	52015
Molekül kütlesi	319,851 g/mol
CAS numarası	61-73-4
Maksimum dalga boyu (nm)	660
Suda çözünürlüğü	35,5 g/L
Görünümü	Koyu mavi-yeşil
Erime noktası	100-110 °C
Türü	Bazik boya, katyonik
Koku	Hafif kokulu
20°C'de sudaki çözünürlük	40 g/L
Buhar basıncı	25°C de $1,30 \times 10^{-7}$ mm Hg

Kaynak: (Hünür, 2019: 4; Sivashankar vd., 2015: 55)

Stok Metilen Mavisi Çözelti (10000 ppm): 1,0 gram metilen mavisi üzerine saf su eklenerek 100 mL'ye tamamlanmıştır. 500 rpm hızla manyetik karıştırıcıda karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra stok çözeltilerden seyreltme yolu ile istenilen derişimde metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. Stok metilen mavisi çözeltisi karanlıkta, kapalı bir şekilde muhafaza edilmiştir.

4.1.3. Çözelti pH'larının Ayarlanması

Çözelti pH'larının ayarlanmasında 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılmıştır.

4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Hassas Terazi: Deneysel çalışmalarda metilen mavisi ve Amberlyst 15 tartımında kullanılan hassas terazi 0,0001 duyarlılıkta olan Denver Instrument TP-214'tür (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Tez Çalışmasında Kullanılan Hassas Terazi

UV-Vis Spektrofotometre: Deneysel çalışmalarda çözeltilerde yer alan metilen mavisinin miktarının belirlenmesinde kullanılan spektrofotometre T80 UV/VIS Spectrometer PG Instruments markadır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Tez Çalışmasında Kullanılan UV-Vis Spektrofotometre

Manyetik Karıştırıcı: Daihan Scientific MS-MP8 marka çoklu manyetik karıştırıcı 8 noktalıdır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Tez Çalışmasında Kullanılan Manyetik Karıştırıcı.

pH Metre: Çözeltilerin pH ölçümleri ve ayarlamaları Mettler Toledo sevencompact model dijital pH metre (Şekil 4.6) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.6. Tez Çalışmasında Kullanılan pH Metre

Santrifüj: Tez çalışmasında çözeltide askıda kalan adsorbentlerin çöktürülmesi amacıyla Nüve NF 400 model santrifüj kullanılmıştır (Şekil 4.7)



Şekil 4.7. Tez Çalışmasında Kullanılan Santrifüj Cihazı

FTIR Spektrofotometre: Adsorpsiyondan sorumlu olan fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizi Perkin Elmer Frontier marka cihazla yapılmıştır.



Şekil 4.8. Tez Çalışmasında Kullanılan FTIR Spektrofotometre Cihazı

4.3. Deneysel Yöntem

Metilen mavisinin giderim çalışmaları 10000 ppm derişimli stok boya çözeltilerinden seyreltme yolu ile hazırlanan belirli derişimlerde gerçekleştirildi. Öncelikle pH ve temas süresinin metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine etkisi çalışıldı. Bunun için çözeltiler pH'ı 2, 3, 4, 5, 6, 8, 7, 9, 10 ve 11'e ayarlanarak farklı pH değerlerinde adsorbent olarak Amberlyst 15 kullanılarak belirli temas sürelerinde numuneler alındı ve 662 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçüldü. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası absorbans değerleri üzerinden yüzde giderim değerleri hesaplandı. Optimum pH değeri ve temas (dengeye gelme) süresi belirlendikten sonra adsorbent olarak kullanılan Amberlyst 15 miktarının metilen mavisi giderimi üzerine etkisi incelendi. Deneysel çalışmanın bu aşamasında 0,0125 g ile 0,1 g arasında değişen farklı değerlerde adsorbent miktarı 50 mL'lik metilen mavisi çözeltilerine eklenerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Adsorpsiyon çalışmaları için en uygun adsorbent miktarı da belirlendikten sonra, Metilen mavisi başlangıç derişiminin giderim üzerine etkisini incelemek amacıyla 50 ppm; 100 ppm; 150 ppm; 200 ppm ve 250 ppm derişimlerinde metilen mavisi çözeltilerinde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Adsorpsiyon verilerinin izoterm ve kinetik modellerine uygunluğu, metilen mavisi başlangıç derişimi ve temas süresi çalışmalarından elde edilen ve hesaplanan veriler yardımıyla araştırıldı. Elde edilen verilerden yola çıkarak adsorpsiyon termodinamiği araştırıldı. Sıcaklığın etkisini incelemek için ise 293K, 298K, 308K ve 318 K'de giderim çalışmaları yürütüldü. Her bir çalışmada yüzde giderim değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Yüzde Giderim (\%G)} = \frac{(A_0 - A_e)}{A_0} \times 100 \quad (4.1)$$

A_0 = Adsorpsiyon öncesi çözeltilerin absorbans değeri

A_e = Adsorpsiyon sonunda çözeltilerin absorbans değeri

Çalışma kapsamında metilen mavisinin gideriminde adsorbent olarak kullanılan Amberlyst 15'e ait adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını açıklamak için izoterm çalışmaları

gerçekleştirilmiştir. Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich-Peterson (R-P) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) gibi izoterm modelleri kullanılmıştır. Amberlyst 15 kullanılarak Metilen mavisinin adsorpsiyon ile giderimine ait adsorpsiyon izoterm incelemeleri 298 K sıcaklıkta, pH 9'da 50, 100, 150, 200 ve 250 ppm'lik başlangıç metilen mavisini derişimleri ile elde edilen adsorpsiyon çalışmalarına ait veriler kullanılarak araştırılmıştır.

İlk olarak Langmuir izoterm modeli incelenmiş ve elde edilen verilerden eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Verilen Langmuir eşitliğine göre C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir izotermine ait doğru grafiği elde edilmiştir. Langmuir izotermi için elde edilen doğru denkleminde yararlanılarak; eğim değerinden q_m değeri, kesim noktası değerinden ise $1/q_m K_L$ değeri hesaplanmış ve K_L değerine geçilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (4.2)$$

Langmuir eşitliğinde;

q_e ; Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e ; Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L, ppm)

K_L ; Langmuir izoterm sabiti'dir.

İkinci aşamada Freundlich izoterm modeline uygunluk incelenmiş ve gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen bulgular eşitlik 4.3 kullanılarak araştırılmıştır. $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek Freundlich izoterm modeline ait doğru grafiği elde edilmiştir. Doğru denkleminin eğim değerinden $1/n$ değerine; kesim noktası değerinden ise K_F değeri hesaplanmıştır.

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (4.3)$$

Fredundlich eşitliğindeki;

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

K_F : Adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarında araştırılan diğer bir izoterm modeli Temkin izoterm modelidir. Temkin izoterm modeline uygunluk incelemeleri 4.4 eşitliğinden yararlanılarak yapılmıştır.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln A + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln C_e \quad (4.4)$$

Verilen eşitlikte;

A = Temkin izotermi denge bağlama sabiti (L / g)

b = Temkin izoterm sabiti

R = İdeal gaz sabiti (8,314 J / mol K)

T = Sıcaklık 298K'de.

B = RT/b Adsorpsiyon ısısına bağlı sabit (J / mol)

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin matematiksel ifadesi aşağıda verilmektedir.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (4.5)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$$

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin incelenmesi için ε^2 değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğru denkleminin eğiminden β değeri hesaplanırken kesim noktası değerinden q_m hesaplanır. Bununla birlikte adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel yada kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi veren ortalama serbest enerji değeri (E) Dubinin-Radushkevich izoterm eşitliğinden yararlanılarak hesaplanabilir.

$$E = 1/\sqrt{-2\beta} \quad (4.6)$$

Bu çalışmada metilen mavisinin Amberlyst 15 adsorpsiyonuna ait kinetik çalışmalar yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine göre incelenmiştir.

Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile adsorpsiyonu için ; eşitlik 4.7'den yararlanılarak 100 ppm'lik metilen mavisi derişimi için farklı sürelerde gerçekleştirilen deney sonuçları kullanılmış ve zamana (dakika) karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilerek yalancı birinci dereceden kinetik model incelemesi yapılmıştır.

$$\log(q_e - q_t) = -k_1/2,303t + \log q_e \quad (4.7)$$

Metilen mavisi boyasının Amberlyst 15 ile adsorpsiyonunda eşitlik 4.8'den yararlanılarak yalancı ikinci dereceden kinetik model uygunluğu incelenmiştir. 100 ppm metilen mavisi derişimi için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafik ve eşitliklerden kinetik sabitleri hesaplanmıştır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.8)$$

Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeline göre incelenmesi amacıyla eşitlik 4.9 kullanılmış ve $t^{1/2}$ verilerine karşı q_t verileri grafiğe geçirilmiştir.

$$q_t = k_1 t^{1/2} + C \quad (4.9)$$

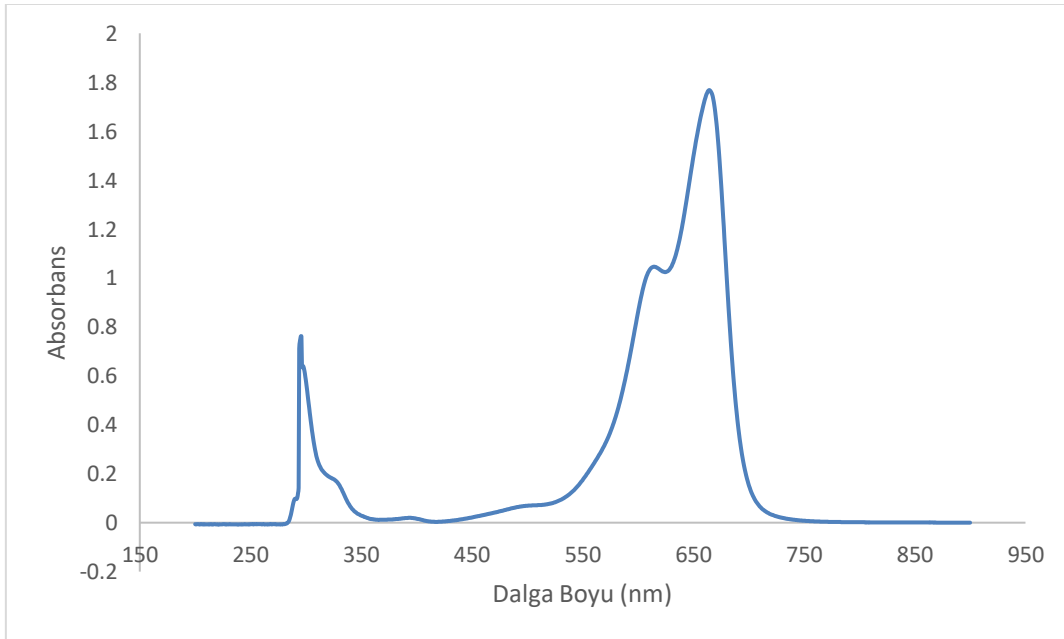
5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Metilen Mavisi Giderimine pH ve Temas Süresinin Etkisi

Sulu bir ortamın pH'ı, giderimi etkileyebilecek en önemli deneysel faktördür. Adsorbentin ve adsorbatın özellikleri pH ile değişebilir (Yasin vd., 2007: 403). Bu nedenle tez çalışmasının ilk basamağında Amberlyst 15 kullanılarak metilen mavisi gideriminde çözelti pH'ının etkisi araştırılmıştır.

Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile giderimine ait çalışmalarda pH etkisini incelemek için pH'sı 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 olan 10 adet 50 mL, derişimi 100 ppm olan metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden örnekler alınarak adsorpsiyon öncesi başlangıç absorbans değerleri 662 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Ardından, bu çözeltilerin üzerine 0,05 g Amberlyst 15 ilave edilerek manyetik karıştırıcıya bırakılmıştır. Süre sonunda numunelerden örnekler alınarak adsorpsiyon sonrası absorbans değerleri ölçülmüş ve yüzde giderim değerleri hesaplanmıştır.

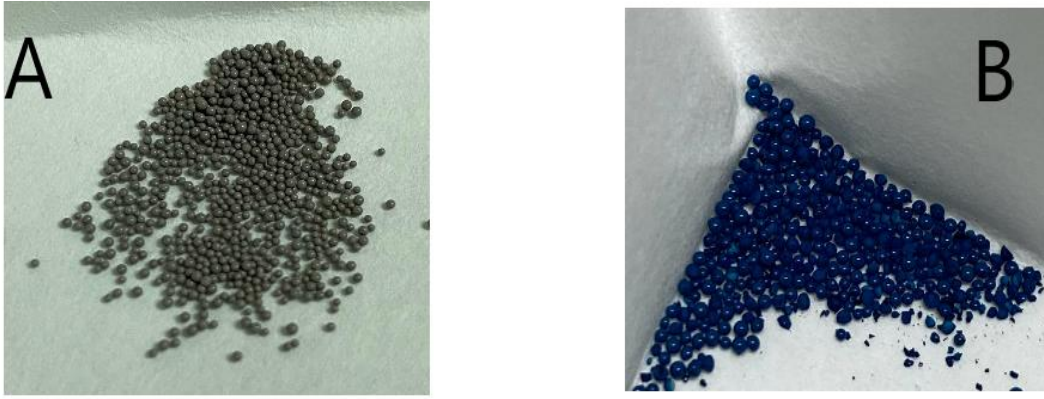
Metilen mavisi çözeltilerinin derişimlerini belirlemek için spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. UV-Vis spektrofotometrede metilen mavisi için 200-900 nm arasında dalga boyu taraması gerçekleştirilmiş ve maksimum absorbans değeri Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi 662 nm olarak belirlenmiştir. Çalışma boyunca tüm çözeltilerde metilen mavisi ölçümü 662 nm'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Metilen mavisi için UV-Vis spektrumu

Adsorpsiyon üzerine çözelti pH'nın etkisi incelenirken Amberlyst 15 için en uygun temas süresi de araştırılmıştır. Metilen mavisinin adsorpsiyonuna temas (dengeye gelme) süresinin etkisini incelemek için farklı sürelerde (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120. dakikalarda) numuneler alınarak absorbans değerleri ölçülmüş ve yüzde giderim değerleri hesaplanmıştır.

Tez çalışmasında adsorbent olarak kullanılan ve polimerik bir iyon değiştirici reçine olan Amberlyst 15 gri küresel boncuklar halinde bir görünüme sahipken, metilen mavisinin adsorpsiyonu sonucunda mavi küresel boncuk görünümü oluşmuştur (Şekil 5.2)



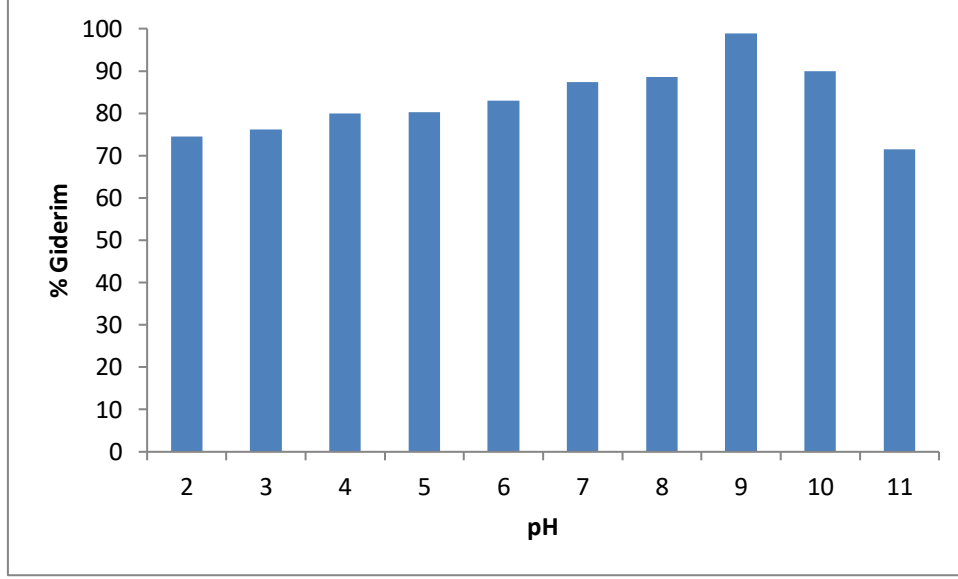
Şekil 5.2. Adsorbent olarak kullanılan Amberlyst 15'in A) Metilen mavisini adsorpsiyonundan önceki ve B) Metilen Mavisini Adsorpsiyonundan Sonraki Görünümü

Amberlyst 15 çalışmalarında çözelti pH'nın metilen mavisini adsorpsiyonu üzerine etkisi pH 2 ile 11 arasında incelenmiş ve pH etkisi çalışması 3 kez tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak Çizelge 5.1 ve Şekil 5.3'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimi Üzerine Çözelti pH'nın Etkisi
(C₀:100 ppm, m:0,05g, V:0,05 L, T:298 K, Temas süresi:90 dk)

pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
% Giderim*	74,48	76,17	79,90	80,26	83,03	87,30	88,55	98,90	89,95	71,44

*3 Deneysel Ölçümün Ortalaması



Şekil 5.3. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimi Üzerine Çözelti pH'ının Etkisi
(C₀:100 ppm, m:0,05g, V:0,05 L, T:298 K, Temas süresi:90 dk)

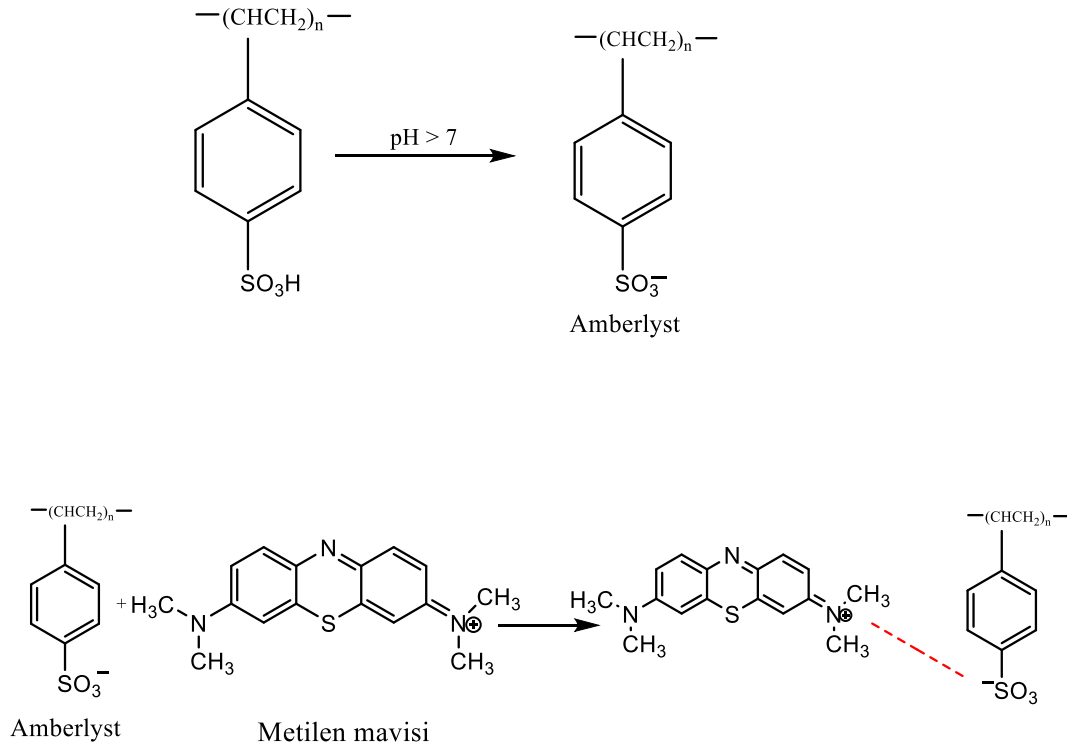
DeneySEL çalışmalarına göre Amberlyst 15 kullanılarak metilen mavisinin tüm pH değerlerinde %70'in üzerinde olduğu görülmektedir. Şekil 5.3 ve Çizelge 5.1'den de görüldüğü gibi en yüksek yüzde giderimin 90 dakikalık temas süresi sonunda pH 9'da (% 98,90) elde edildiği görülmektedir. En düşük yüzde giderim değeri ise pH 11'de (% 71,44) elde edilmiştir.

Amberlyst 15 kullanılarak metilen mavisinin sulu çözeltiden giderimi için yürütülen çalışmalarda temas süresinin % giderim değerlerine etkisini incelemek amacıyla 5 ila 120 dakika aralığında farklı sürelerde numuneler alınmış ve % giderim değerleri hesaplanarak dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde metilen mavisinin adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. 90 dakikadan daha uzun temas sürelerinde ise metilen mavisinin yüzde giderim değerlerinin çok fazla değişmediği görülmüştür. Amberlyst 15 ile gerçekleştirilen çalışmalarda en uygun pH:9, temas süresi ise 90 dakika olarak belirlenerek deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

Amberlyst 15 kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar bazik çözeltilerde metilen mavisinin gideriminin yüksek, asidik çözeltilerde ise daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu durum metilen mavisinin katyonik yapıda olması ile ilgilidir. Metilen mavisinin için pKa değeri 3,8'dir. Bu nedenle yüksek pH değerlerinde çözeltide metilen mavisinin katyonik formu daha baskındır (Sen, 2023: 2). Adsorpsiyon çalışmalarında pH arttıkça yüzde giderim değerlerinin artışı; yüksek pH değerlerine sahip çözeltilerde Amberlyst 15 yüzeyinin negatif yük ile yüklenmesi ve de katyonik metilen mavisinin molekülü ile negatif

yüklü Amberlyst 15 yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinden dolayı metilen mavisinin adsorpsiyonunun artması ile açıklanabilir. Düşük pH değerlerine sahip çözeltilerde ise, Amberlyst 15 yüzeyinin pozitif yük ile yüklenmesi sebebiyle katyonik metilen mavisini molekülü ve katyonik Amberlyst 15 yüzeyi arasındaki elektrostatik itme kuvvetinden dolayı metilen mavisini adsorpsiyonu daha düşük değerlere sahiptir (Kuang vd., 2020: 587). Ayrıca düşük pH değerlerinde metilen mavisinin daha düşük adsorpsiyonu muhtemelen ortamdaki H^+ 'nin varlığından kaynaklanmaktadır. Asidik çözelti ortamında pozitif yüklü metilen mavisini molekülleri ile pozitif yüklü H_3O^+ iyonları arasında adsorpsiyon süreci açısından bir rekabet yaşanacak ve bunun sonucu olarak metilen mavisini adsorpsiyonu daha düşük değerlerde kalacaktır (Yasin vd., 2007: 403).

Elde edilen deneysel verilerin, literatürde yer alan metilen mavisinin adsorpsiyon yolu ile giderimi üzerine gerçekleştirilen çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmektedir. Al-Ghouti ve arkadaşları 2020 yılında yaptıkları bir çalışmada metilen mavisinin zeytin çekirdeğinden elde edilen adsorbent ile adsorpsiyonunun en yüksek giderimin pH 10'da gerçekleştiğini vurgulamışlardır (Al-Ghouti vd., 2020: 10). Aynı yıl Jawad ve arkadaşları metilen mavisinin giderimi için bu kez hindistan cevizi kabuğunun adsorbent olarak kullanılabilirliğini araştırmışlar ve en yüksek giderimin pH 8'de gerçekleştiğini göstermişlerdir (Jawad vd., 2020: 308).



Şekil 5.4. Amberlyst 15 İle Metilen Mavisinin Olası Etkileşim Mekanizması

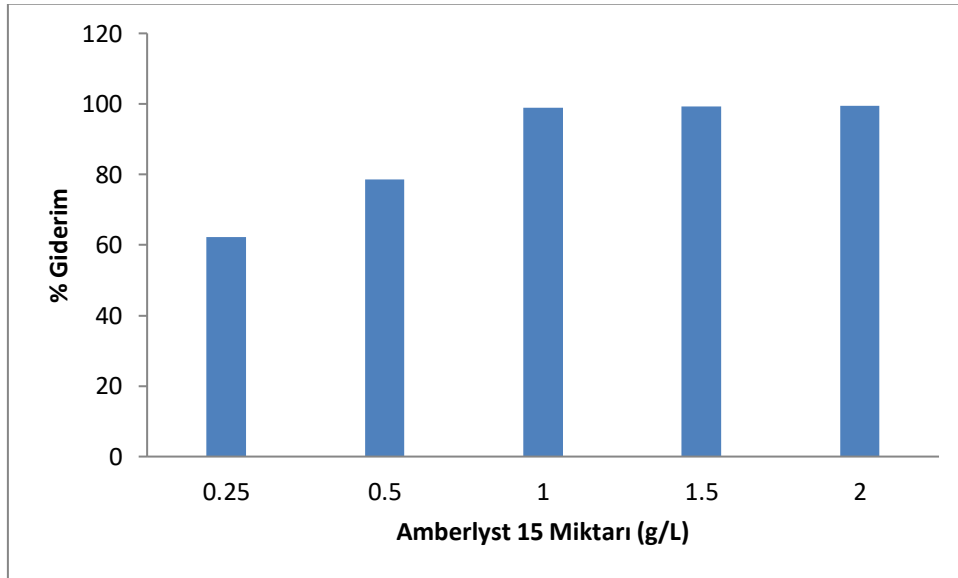
5.2. Metilen Mavisi Giderimi Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi

Atık sulardan renk giderimi çalışmalarında adsorbent miktarı; incelenmesi ve optimize edilmesi gereken diğer bir önemli proses parametresidir. Bu çalışmalardan elde edilen verilerle çözelti birimi başına adsorbent maliyeti tahmin edilebilir (Foo vd., 2010: 261). Bu nedenle adsorpsiyon sisteminin önemli bir parametresi olan adsorbent miktarının yüzde giderim değerleri üzerine etkisi Amberlyst 15 için araştırılmıştır.

Amberlyst 15 miktarının metilen mavisinin yüzde giderimine etkisinin incelendiği çalışmalarda, 50 mL hacimli, pH'sı 9'a ayarlı, 100 ppm derişimli 5 adet metilen mavisi çözeltileri hazırlanmış ve sırasıyla üzerlerine 0,0125 g; 0,025 g; 0,05 g; 0,075 g; ve 0,1 g Amberlyst 15 ilave edilmiştir. 90 dakika süreyle manyetik karıştırıcıya bırakılarak adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda absorbans değerleri ölçülerek yüzde giderim değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.2 ve Şekil 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimine Adsorbent Miktarının Etkisi
(pH:9, C₀:100 ppm, V:0,05 L, T:298 K, Temas süresi:90 dk)

Amberlyst 15 miktarı (g/L)	0,25 g/L	0,5 g/L	1,0 g/L	1,5 g/L	2,0 g/L
% Giderim	62,19	78,62	98,90	99,35	99,52



Şekil 5.5. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimine Adsorbent Miktarının Etkisi (pH:9, C₀:100 ppm, V:0,05 L, T:298 K, Temas süresi:90 dk)

Adsorbent miktarının adsorpsiyon verimine etkisinin incelendiği çalışmalarda artan Amberlyst 15 miktarı ile metilen mavisinin giderim yüzdesinin belli bir değere kadar arttığı görülmektedir. Çizelge 5.2 ve Şekil 5.5 incelendiğinde adsorbent miktarı 0,25 g/L'den 1,0 g/L ye çıkarıldığında yüzde giderim değerleri %62,9'dan %98,90'a yükseldiği belirtilmektedir. Bu durum adsorbent miktarı ile birlikte artan sorpsiyon birimlerinin sayısı ile açıklanabilir. Adsorbent miktarının arttıkça aktif bölgelerin sayısı artacağı için genellikle adsorbent miktarının artması ile yüzde giderim de artmaktadır (Anastopoulos vd., 2017: 555). Ancak Amberlyst 15'in miktarı 1.0 g/L'nin üzerine çıktığında metilen mavisinin yüzde giderim değerlerinde önemli bir değişim görülmektedir. Çünkü sabit boya derişiminde adsorbent miktarının artması adsorbent yüzeyindeki boyayı bağlayacak yüksek miktarda serbest aktif bölge varlığına sebep olacak ve yüzde giderim değerlerindeki artış azalacaktır. Ayrıca, Şekil 5.5 incelendiğinde adsorbent miktarı 1,0 g/L'nin üzerine çıkarıldığında yüzde giderim değerlerinde herhangi bir azalma da görülmemektedir. Elde edilen bu sonuç adsorbent miktarının artması ile birlikte Amberlyst 15'in çözelti ortamında agregasyona uğramadığının bir göstergesi olarak belirtilebilir (Machrouhi vd., 2017: 52). Deneysel çalışmalar sonucunda Amberlyst 15 miktarı 1,0 g/L olarak seçilmiş ve kullanılmıştır.

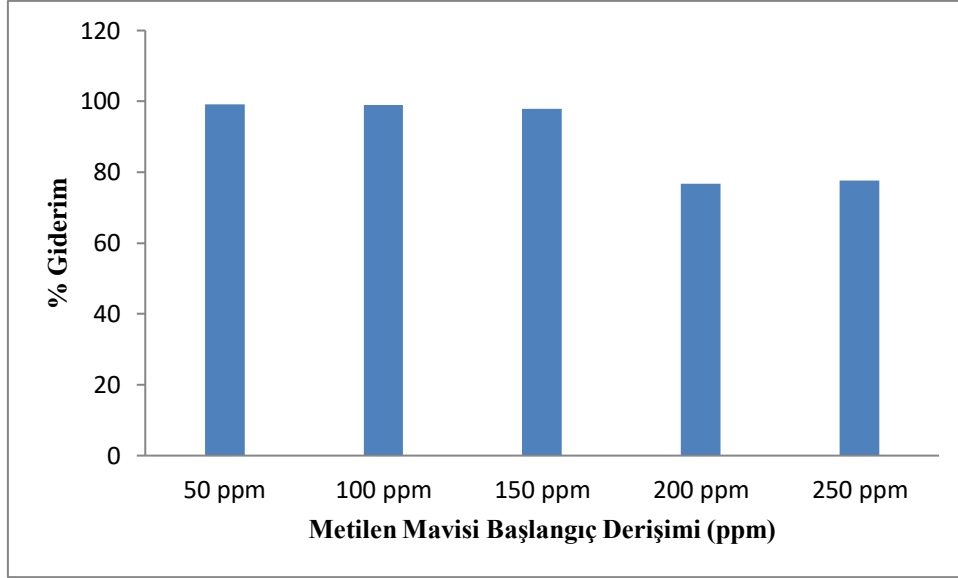
Literatür incelemesinde benzer sonuçlar rapor edilmiştir. Yagup ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları adsorpsiyonun endüstriyel uygulamalarına ilişkin derleme çalışmasında genellikle boya giderme yüzdesinin artan adsorbent miktarı ile arttığını, bu durumun adsorbent yüzeyindeki sorpsiyon bölgelerinin artması ile açıklanabileceğini vurgulamışlardır (Yagup vd., 2014: 176).

5.3. Metilen Mavisi Giderimi Üzerine Boya Derişiminin Etkisi

Boya çözeltisinin başlangıç derişimi adsorpsiyon sürecine etki eden önemli bir deneysel faktördür. Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile giderimine boya derişiminin etkisinin incelendiği çalışmada pH'sı 9'a ayarlı, 50 mL hacimli, derişimi 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm ve 250 ppm olan 5 adet metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözeltiliye 0,05 g Amberlyst 15 ilave edilip 90 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süre sonunda alınan numunelerin 662 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüş ve yüzde giderim değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3 ve Şekil 5.6'da verilmektedir. Ayrıca, başlangıç boya derişimi etkisinin incelendiği bu deneysel çalışmalardan elde edilen veriler adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için izoterm çalışmalarında da kullanılmıştır.

Çizelge 5.3. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimi Üzerine Boya Derişiminin Etkisi
(pH:9, m:0,05 g, V:0,05 L, T:298 K, Temas süresi:90 dk)

Metilen Mavisi Başlangıç Derişimi	50 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm	250 ppm
% Giderim	99,13	98,90	97,95	76,69	77,59



Şekil 5.6. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimine Boya Derişiminin Etkisi (pH:9, m:0,1 g, V:0,05 L, T:298 K, Temas süresi:90 dk)

Çizelge 5.3 ve Şekil 5.6 incelendiğinde metilen mavisinin artan derişimi ile yüzde giderim değerlerinin giderek düştüğü görülmektedir. Başlangıç metilen mavisini derişimi 50 ppm'den 250 ppm'ye yükseldiğinde % giderim değerleri de %99,13'den %77,59'a düşmektedir. Metilen mavisinin başlangıç derişiminin artması ile yüzde giderim değerlerinin azalması; Amberlyst 15 yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması ve van der Waals itme kuvvetlerinin Amberlyst 15 yüzeyindeki adsorpsiyondan sorumlu aktif bölgelere metilen mavisinin kütle taşınımını yenememesi ile açıklanabilir (Rapo vd., 2021: 14; Soltani vd., 2020: 4). Elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Lawal ve Abdulsalam 2024 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada portakal kabuklarını adsorbent olarak kullanarak metil oranj boyasının giderimini araştırmışlar ve artan metil oranj derişimi (300 mg/L'den 1000 mg/L'ye) ile birlikte % giderim değerlerinin azaldığını (% 40,0'dan %16'ya) göstermişlerdir (Lawal ve Abdulsalam, 2024: 43). Literatürde yer alan diğer bir çalışmada ise Sen çam ağacı yaprağı atıklarını adsorbent olarak kullanmış ve metilen mavisinin giderimini araştırmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada metilen mavisini başlangıç

derişimini 5 mg/L'den 40 mg/L'ye çıkarıldığında % giderim deęerleri de % 94,34'den %48,72'ye dūřmūřtūr (Sen, 2023:8).

5.4. Metilen Mavisinin Giderimi Őzerine Sıcaklığın Etkisi

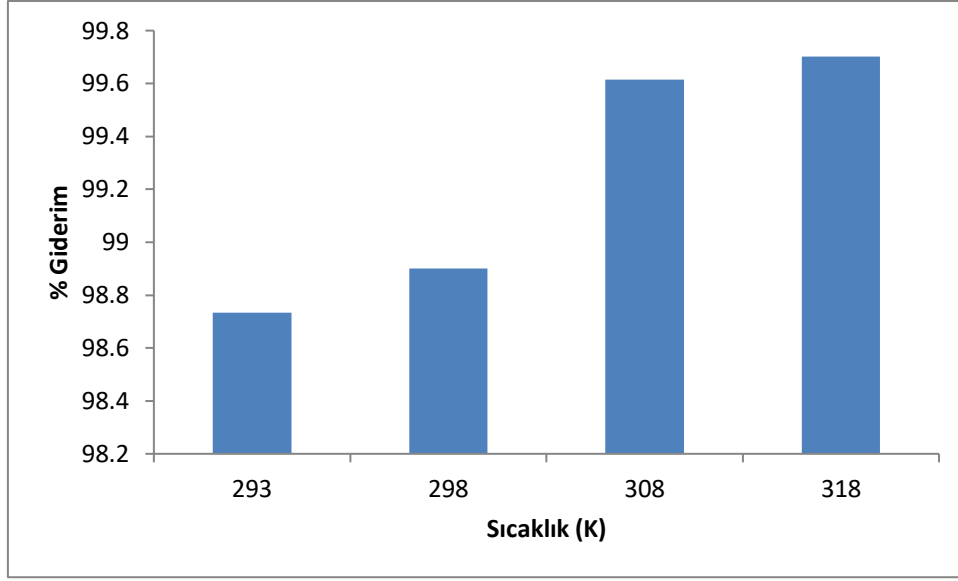
Sıcaklık biręok adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli bir faktördür ve adsorpsiyon doğasının gōstergesidir. Adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla artıyor ise sūreę endotermik, adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla azalıyor ise sūreę ekzotermiktir (Amrhar vd., 2015: 3063).

Geręekleřtirilen tez ęalıřmasında sıcaklığın metilen mavisinin adsorpsiyonu Őzerine etkisini incelemek için 293K, 298K, 308K ve 318 K'de giderim ęalıřmaları yŐrŐtŐlmŐřtŐr. Giderim verimi Őzerine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı ęalıřmalardan elde edilen veriler adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Amberlyst 15 ile geręekleřtirilen metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için yukarıda belirtilen farklı sıcaklıklarda pH'sı 9 olan 100 ppm derişimli 50 mL metilen mavisi ęōzeltilerine 0,05 g Amberlyst eklenmiş ve 90 dakika boyunca manyetik karıştırıcıya bırakılmıştır. İşlem sonunda yŐzde giderim değerleri hesaplanarak ęizelge 5.4 elde edilmiştir.

ęizelge 5.4. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimine Sıcaklığın Etkisi (pH:9, C₀:100 ppm, m:0,05g, V:0,05 L, Temas SŐresi:90 dk)

Sıcaklık (K)	293	298	308	318
% Giderim	98,73	98,90	99,62	99,70



Şekil 5.7. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 ile Giderimine Sıcaklığın Etkisi (pH:9, Co:100 ppm, m:0,05 g, V:0,05 L, Temas Süresi:90 dk)

Çizelge 5.4 incelendiğinde Amberlyst 15 ile gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonunun en yüksek olduğu sıcaklığın 318 K olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler grafiğe geçirildiğinde Şekil 5.7 elde edilmiştir. Sıcaklık etkisi için hazırlanan grafiklerden de anlaşılacağı üzere yüzde giderim değerleri sıcaklığın artışı ile artmaktadır. Bu durum adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Elde edilen veriler geçmiş çalışmalarla uyumludur. Al-Ghouti ve arkadaşlarının zeytin çekirdeklerinin adsorbent olarak kullanıldığı metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmasında adsorpsiyon mekanizmasının endotermik olduğunu vurgulamışlardır (Al-Ghouti vd., 2020: 11)

5.5. Adsorpsiyon İzotermi

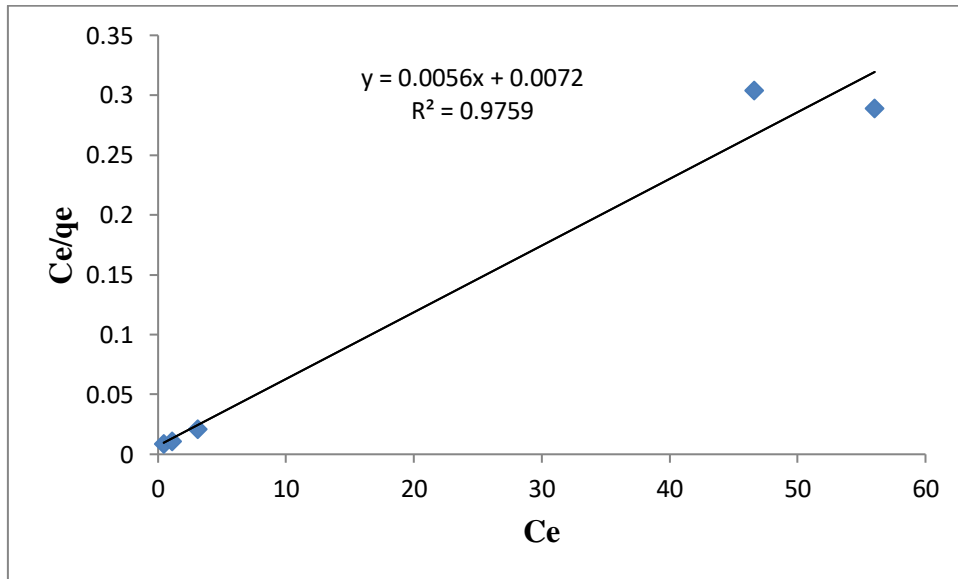
Adsorpsiyon sürecinin doğru anlaşılması için en önemli bilgi adsorpsiyon denge bilgisidir. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları; adsorpsiyon mekanizması basamaklarının optimize edilmesi, adsorbent kapasitesinin tayin edilmesi, adsorbentin yüzeyinin homojen/heterojen olup olmadığının belirlenmesi, daha etkin adsorpsiyon süreçlerinin geliştirilmesi açısından elzemdir (Anastopoulos vd., 2017: 556). Bu nedenle izoterm çalışmaları adsorpsiyon mekanizmasının genel olarak iyileştirilmesi ve adsorpsiyonun etkili tasarımı için kritik öneme sahiptir (Ayawei vd., 2017: 1).

Çalışma kapsamında metilen mavisinin gideriminde adsorbent olarak kullanılan Amberlyst 15'e ait adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için izoterm incelemeleri yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermi; Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich

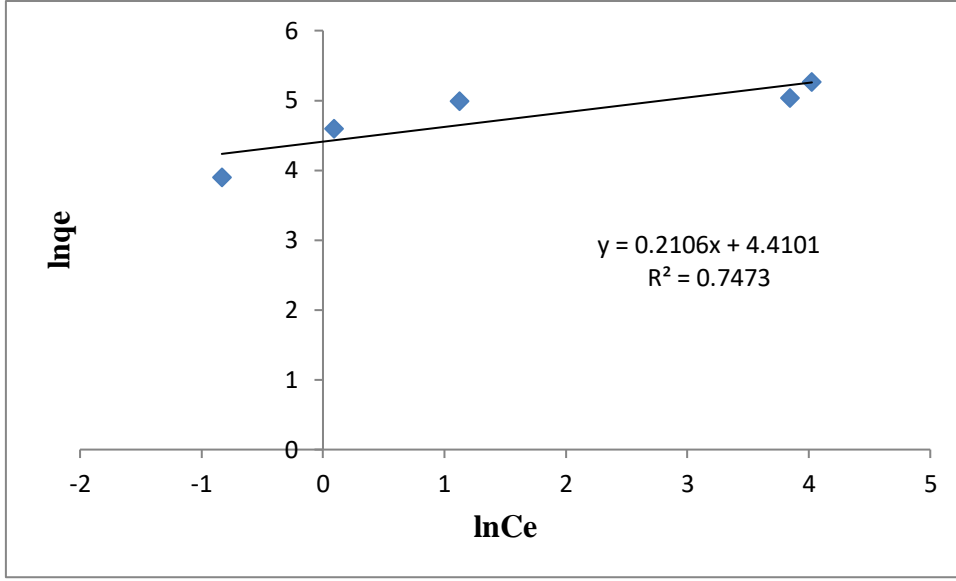
(D-R) ve Redlich-Peterson (R-P) izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir. Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile giderimine ait adsorpsiyon izoterm incelemeleri 298 K sıcaklıkta, pH 9'da 50, 100, 150, 200 ve 250 ppm'lik başlangıç derişimleri ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait veriler kullanılarak araştırılmıştır. İlk olarak Langmuir izoterm modeli incelenmiş ve elde edilen veriler 4.2 eşitliği kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Verilen Langmuir eşitliğine göre C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir izoterminin ait doğru grafiği elde edilmiştir. Langmuir izotermi için elde edilen doğru denkleminin yararlanılarak; eğim değerinden q_m değeri, kesim noktası değerinden ise $1/q_m K_L$ değeri hesaplanmış ve K_L değerine geçilmiştir.

İkinci aşamada Freundlich izoterm modeline uygunluk incelenmiş ve gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen bulgular 4.3 eşitliği ile kullanılarak araştırılmıştır. $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek Freundlich izoterm modeline ait doğru grafiği elde edilmiştir. Doğru denkleminin eğim değerinden $1/n$ değerine; kesim noktası değerinden ise K_F değeri hesaplanmıştır.

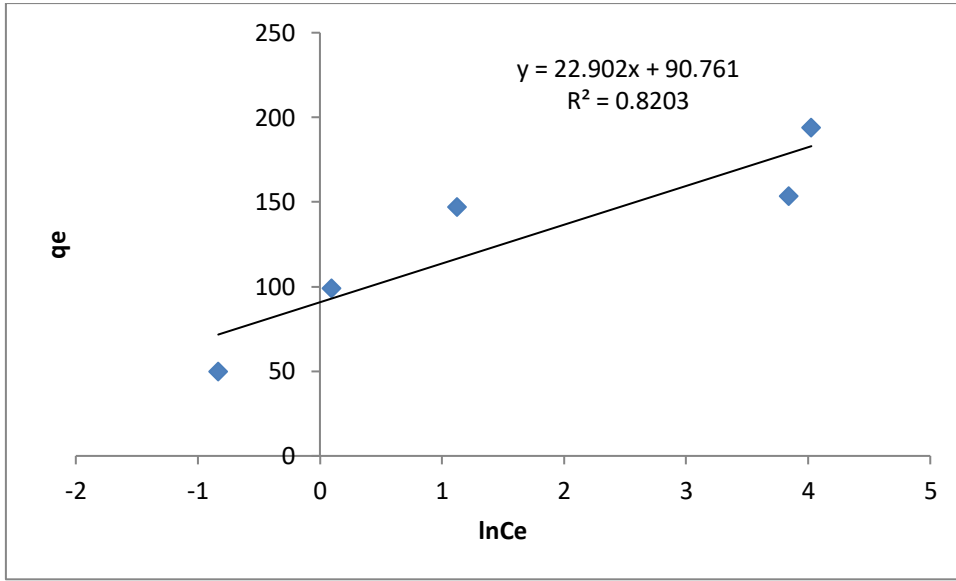
Adsorpsiyon çalışmalarında araştırılan diğer bir izoterm modeli Temkin izoterm modelidir. Temkin izoterm modeline uygunluk incelemeleri 4.4 eşitliğinden yararlanılarak yapılmıştır.



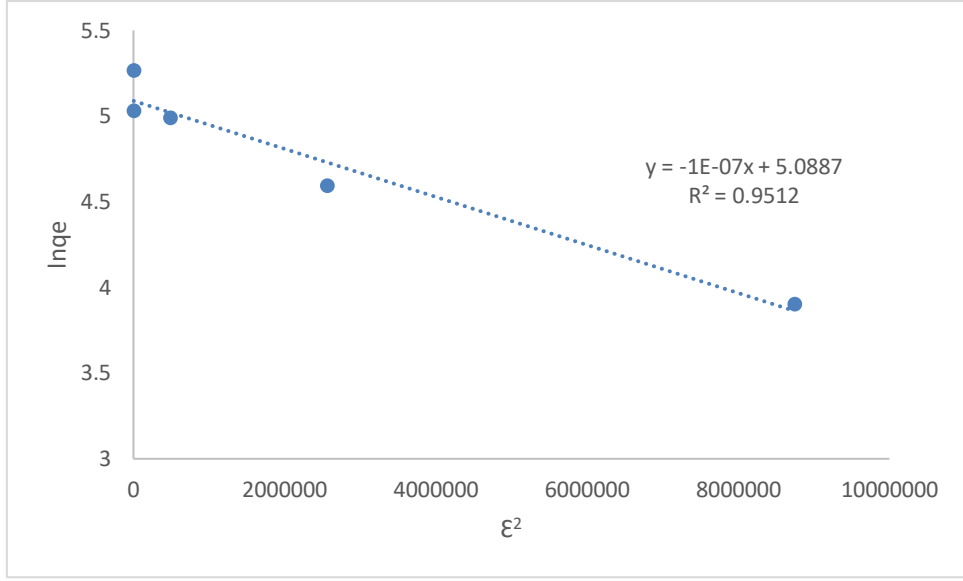
Şekil 5.8. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Langmuir İzoterm Eşitliği Ve Grafiği



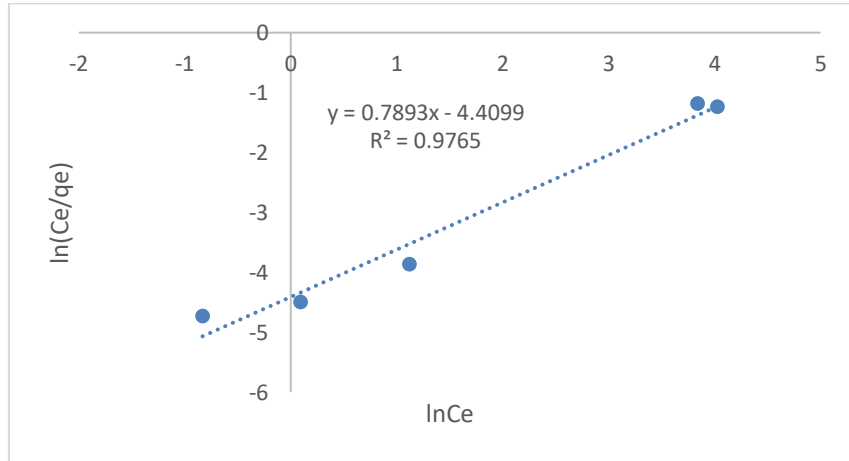
Şekil 5.9. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Freundlich İzoterm Eşitliği Ve Grafiği



Şekil 5.10. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Temkin İzoterm Eşitliği ve Grafiği



Şekil 5.11. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Dubinin-Radushkevich İzoterm Eşitliği ve Grafiği



Şekil 5.12. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Redlich-Peterson İzoterm Eşitliği ve Grafiği

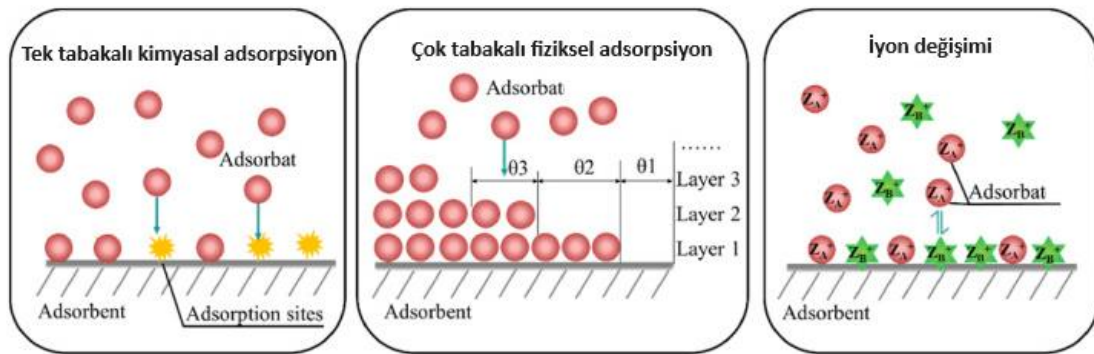
Amberlyst 15'in adsorbent olarak kullanıldığı metilen mavisinin adsorpsiyon ile giderimine yönelik çalışmalarda incelenen tüm izotermelere ait eşitlikler, korelasyon katsayıları ve bu eşitliklerden elde edilen izoterm terimleri Çizelge 5.5'de verilmektedir.

Çizelge 5.5. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde edilen İzoterm Eşitlikleri ve İzoterm Sabitleri

Langmuir İzoterm Eşitliği	R²	K_L	q_m (mg/g)	
$y = 0,0056x + 0,0072$	0,9759	0,777	178,57	
Freundlich İzoterm Eşitliği	R²	K_F	1/n	
$y = 0,2106x + 4,4101$	0,7473	82,278	0,2106	4,748
Temkin İzoterm Eşitliği	R²	B	A_T	
$y = 22,902x + 90,761$	0,8203	22,902	52,615	
Dubinin-Radushkevich İzoterm Eşitliği	R²	β	q_m (mg/g)	
$y = -1 \times 10^{-7}x + 5,0887$	0,9512	1×10^{-7}	162,179	
Redlich-Peterson İzoterm Eşitliği	R²	B	A	
$y = 0,7893x - 4,4099$	0,9765	0,7893	0,0122	

Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile adsorpsiyonuna ait izoterm eşitlikleri ve sabitleri Çizelge 5.5’de verilmiştir. Elde edilen verilere göre Langmuir, Temkin ve Freundlich izoterm modellerine ait korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, en yüksek korelasyon katsayısı (R²) değerinin Langmuir izotermine ait olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm eşitliğinden elde edilen korelasyon katsayısı 0,9759’dur. Bu nedenle Amberlyst 15 ile gerçekleştirilen metilen mavisini adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygun olduğu söylenebilir. Langmuir izoterm eşitliğinden yararlanılarak, izoterm modelinin matematiksel eşitliğindeki eğim değerinden hesaplanan ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini gösteren q_m değeri 178,57 mg/g’dır. Bu değer metilen mavisinin Amberlyst 15 ile gideriminin son derece yüksek olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterm grafiğinin kesim noktasından yararlanılarak K_L değeri 0,777 L/mg olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm modelinden elde edilen sonuçlar, metilen mavisinin Amberlyst 15 yüzeyine tek tabaka halinde bağlandığını ve bu bağlanmanın fiziksel kuvvetlerle gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, Amberlyst 15 ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olması aşağıdaki hipotezlerin göstergesidir (Gimbert vd, 2008: 39).

- Adsorpsiyon tek tabakalıdır (Şekil 5.13’de gösterildiği gibi adsorbent yüzeyinde adsorplanan molekül tek bir katman halindedir).
- Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyindeki belirli homojen bölgelerde gerçekleşir.
- Bir boya molekülü adsorpsiyondan sorumlu fonksiyonel bölgeyi işgal ettiğinde süreç tamamlanana kadar o bölgede daha fazla adsorpsiyon gerçekleşemez.
- Adsorpsiyon enerjisi sabittir ve adsorbentin adsorpsiyondan sorumlu aktif merkezlerinin işgal derecesine bağlı değildir.
- Moleküller arası çekim kuvvetlerinin gücünün mesafe arttıkça hızla düştüğü kabul edilmektedir.
- Adsorbentin boya için sınırlı bir kapasitesi vardır (dengede, daha fazla adsorpsiyonun gerçekleşemeyeceği bir doyma noktasına ulaşılır).
- Tüm aktif birimler aynı ve enerji açısından eşdeğerdir.
- Adsorbent yapısal olarak homojendir.
- Komşu bölgelerde adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim yoktur.



Şekil 5.13. Olası Adsorpsiyon Mekanizmaları (Wang ve Guo, 2020;2)

Saheed ve arkadaşları hint bademi kullanarak elde ettikleri aktif karbon ile metilen mavisi giderimini incelediklerinde, adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir modeline uyumlu olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin 37,84 mg/g olarak hesaplandığını belirttiler (Saheed vd., 2017: 375). Nandoost ve arkadaşları 2022 yılında malahit yeşilinin giderimi için Amberlyst 15’in adsorbent olarak uygunluğunu inceledikleri bir çalışma gerçekleştirdiler. Bu çalışmada izoterm incelemeleri sonucunda Langmuir izoterm eşitliğinden elde ettikleri korelasyon katsayısının 0,9880, Freundlich izoterm eşitliğinden elde ettikleri korelasyon

katsayısının ise 0,9360 olarak hesapladıklarını vurguladılar (Nandoost vd., 2022: 3) Literatür çalışmaları dikkate alındığında Amberlyst 15 ile gerçekleştirilen metilen mavisinin adsorpsiyon izoterm çalışmalarının literatürle uyumlu olduğu görülür.

Langmuir izoterminden hesaplanan K_L değeri $R_L = 1/(1 + K_L.C_0)$ eşitliğinde yerine konularak R_L değeri hesaplanabilir. R_L değeri boyutsuz ayırma faktörü olarak isimlendirilir ve adsorbent elverişliliğini açıklamak için kullanılır. Verilen eşitlikte C_0 ; başlangıç boya derişimini ve K_L değeri ise Langmuir izoterm modelinden hesaplanan sabiti göstermektedir. R_L değerleri izoterm türü hakkında bilgi vermektedir. Eğer hesaplanan R_L değeri; $R_L=1$ ise izoterm doğrusal, $R_L=0$ ise izoterm tersinmez, $0 < R_L < 1$ ise izoterm elverişli ve $R_L > 1$ ise izoterm elverişsiz olduğunu gösterir (Saruchi ve Kumar, 2019: 326). Amberlyst 15 için tüm derişimlerde hesaplanan R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorbent adsorpsiyon çalışmaları için elverişli olduğunu göstermektedir. Amberlyst 15 ile metilen mavisi giderimi için farklı başlangıç derişimlerinde hesaplanan R_L değerleri Çizelge 5.6'da verilmektedir.

Çizelge 5.6. Amberlyst 15 ile Metilen Mavisini Giderimi İçin Farklı Başlangıç Derişimlerinde Hesaplanan R_L değerleri

Metilen Mavisinin Başlangıç Derişimi (ppm)	R_L
50	0,025
100	0,013
150	0,009
200	0,006
250	0,005

Çizelge 5.6'da görüldüğü üzere metilen mavisinin başlangıç derişimi arttıkça R_L değeri azalmaktadır. Bu durum yüksek derişimlerde dahi Amberlyst 15'in kullanılabilceği şeklinde yorumlanabilir. Metilen mavisinin farklı başlangıç derişimleri için hesaplanan R_L değerlerinin 0-1 arasında değişmesi Amberlyst 15'in metilen mavisinin giderimi için uygun bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon sürecinin fiziksel mi yoksa kimyasal iyon değişimi ile mi olduğunu belirlemek için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinden faydalanılır (Tunçeli vd., 2022:197). Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin matematiksel hesaplamaları eşitlik 4.5 kullanılarak yapılmıştır.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin incelenmesi için ϵ^2 değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğru denkleminin eğiminden β değeri hesaplanırken kesim noktası değerinden q_m hesaplanır. Bununla birlikte adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi veren ortalama serbest enerji değeri (E) eşitlik 4.6. yararlanılarak hesaplanabilir.

Hesaplanan E değerleri; $8 \text{ kJ/mol} \leq E \leq 16 \text{ kJ/mol}$ aralığında ise adsorpsiyon prosesinin kimyasal bir iyon değişimi ile gerçekleştiği ve eğer $E < 8 \text{ kJ/mol}$ değerinden daha düşük ise adsorpsiyon sürecinin fiziksel temelli olduğu ifade edilir (Puccia ve Avena, 2021: 2). Amberlyst 15 yüzeyinde metilen mavisini adsorpsiyona ait Dubinin-Radushkevich eşitliğinden hesaplanan β değeri -1×10^{-7} 'dir. Bu değer $E = 1/\sqrt{-2\beta}$ eşitliğinde yerine konduğunda adsorpsiyon süreci için E değeri $2,236 \text{ kJ/mol}$ 'dür. Elde edilen E değeri 8 kJ/mol 'den daha düşük olduğu için adsorpsiyon sürecinin fiziksel temelli olduğu söylenebilir. Yine elde edilen doğru denkleminin kesim noktası değerinden q_m değeri hesaplanır. Bu deneysel çalışma için q_m değeri $162,179$ olarak elde edilmiştir.

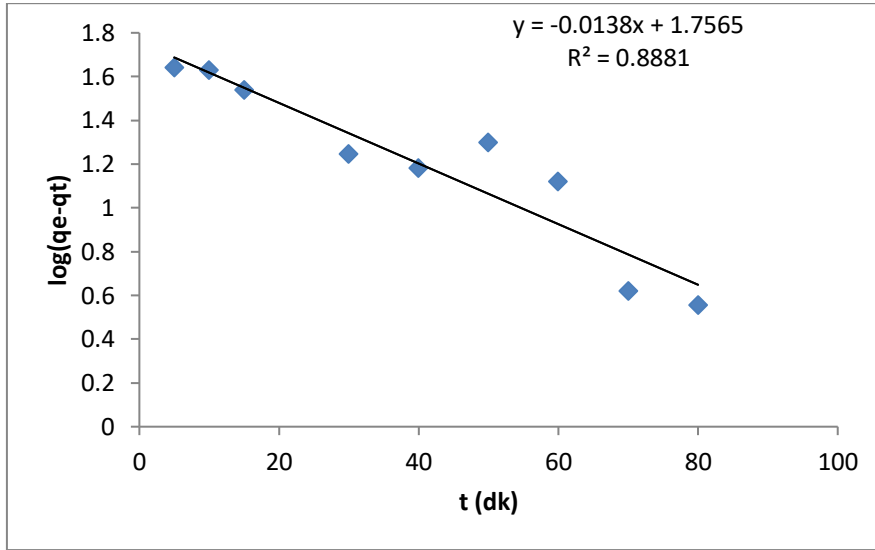
Tez çalışması kapsamında Amberlyst 15 için yürütülen izoterm çalışmalarının literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Öztürk ve Silah Remazol Brilliant Blue R boyasının giderimi için polimerik bir reçine olan Amberlyst A21'i adsorbent olarak kullandıkları bir çalışmada adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Langmuir izoterm modeli yardımı ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesini Remazol Brilliant Blue R için $208,33 \text{ mg/g}$ olarak elde etmişlerdir (Öztürk ve Silah, 2020: 487).

Datta ve çalışma arkadaşları Malachite green boyasının giderimi için adsorbent olarak Amberlite IRA67'i kullandıkları bir çalışmada adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerini kullanmışlardır. İzoterm modellerine ait korelasyon katsayıları incelendiğinde en büyük R^2 değerinin Langmuir izotermine sahip olduğunu dolayısı ile Malachite green boyasının Amberlite IRA67 yüzeyindeki adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir (Datta vd, 2021: 344).

5.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon sisteminin mekanizmasının aydınlatılması için kinetik çalışmalar büyük öneme sahiptir. Kinetik çalışmalarda; adsorpsiyonun tamamlanması için gereken süre tahmin edilir. Bu çalışmada metilen mavisinin Amberlyst 15 adsorpsiyonuna ait kinetik çalışmalar yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine göre incelenmiştir.

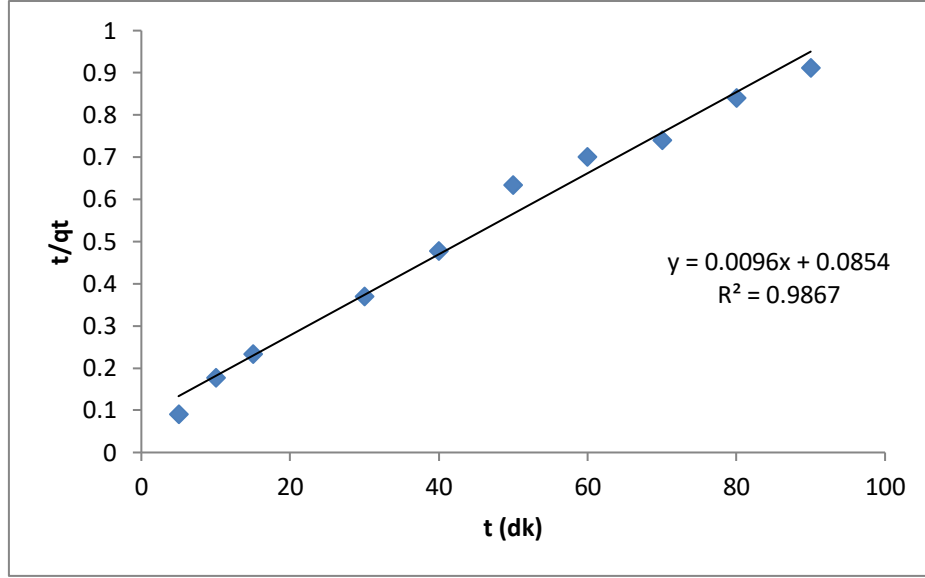
Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile adsorpsiyonu için; eşitlik 4.7'den yararlanılarak 100 ppm'lik metilen mavisi derişimi için farklı sürelerde gerçekleştirilen deney sonuçları kullanılmış ve zamana (dakika) karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilerek yalancı birinci dereceden kinetik model incelemesi yapılmıştır (Şekil 5.14).



Şekil 5.14. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Grafik ve Eşitliği

Yalancı birinci derecedene ait eşitliklerin eğim değerinden k_1 hız sabiti ve kesim noktasından q_e değeri hesaplanıp elde edilen değerler Çizelge 5.7'de verilmiştir.

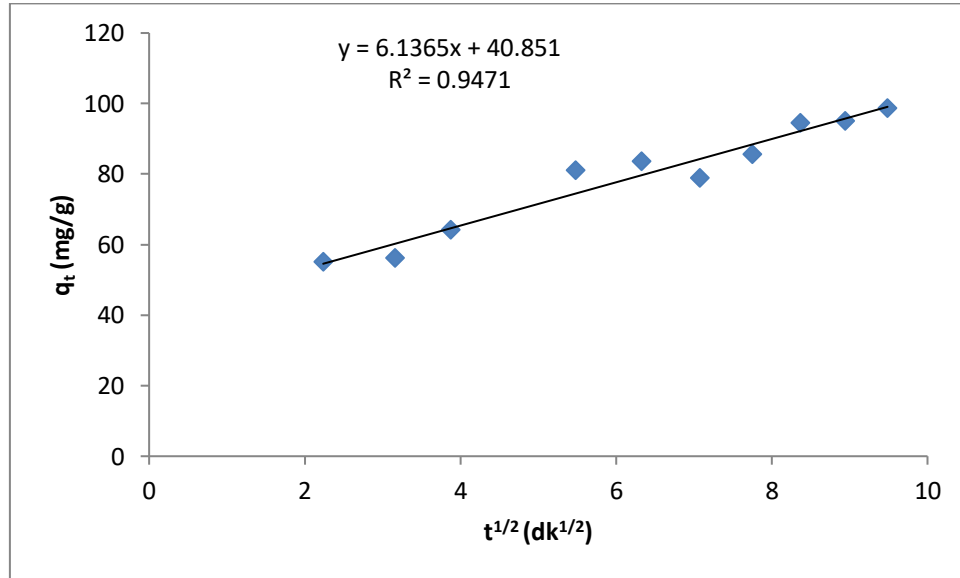
Metilen mavisi boyasının Amberlyst 15 ile adsorpsiyonunda eşitlik 4.8'den yararlanılarak yalancı ikinci dereceden kinetik model uygunluğu incelenmiştir. 100 ppm metilen mavisi derişimi için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafik ve eşitliklerden kinetik sabitleri hesaplanmıştır (Şekil 5.15).



Şekil 5.15. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Grafiği ve Eşitliği

Yalancı ikinci dereceden elde edilen eşitliklerden yararlanılarak hesaplanan k_2 ve q_e değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeline göre incelenmesi amacıyla eşitlik 4.9 kullanılmış ve $t^{1/2}$ verilerine karşı q_t verileri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 5.16’da ve hesaplanan değerlerde Çizelge 5.7’ de verilmiştir.



Şekil 5.16. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Partikül İçi Difüzyon Modeli Grafikleri

Amberlyst 15 ile gerçekleştirilen metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modelinden elde edilen sabitler Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Metilen Mavisinin Amberlyst 15 Yüzeyine Adsorpsiyonu için Elde Edilen Kinetik Eşitlikler ve Sabitleri (C_0 :100 ppm, pH:9, m:0,05 g, V=0,05 L)

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Eşitliği	R^2	k_1	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)
$y = -0,0138x + 1,7565$	0,8881	0,032	57,08	98,90
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Eşitliği	R^2	k_2	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)
$y = 0,0096x + 0,0854$	0,9867	$1,079 \cdot 10^{-3}$	104,17	98,90
Partikül İçi Difüzyon Modeli Eşitliği	R^2	K_i	C	
$y = 6,1365x + 40,851$	0,9471	6,137	40,851	

Çizelge 5.7’de kinetik eşitliklere ait hesaplamalardan elde edilen değerler verilmiştir. Buna göre, yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modellere ait teorik q_e değerleri sırası ile 57,08 mg/g ve 104,17 mg/g olarak hesaplanmıştır. Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile adsorpsiyonuna ait deneysel q_e değeri ise 98,90 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel ve teorik q_e değerleri kıyaslandığında yalancı ikinci dereceden verilerinin birbirlerine daha yakın olduğu görülür. Bu durumda Amberlyst 15 ile metilen mavisinin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu söylenebilir. Bu bulgu literatür ile uyumludur. Razzaq ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada Amberlyst 15 ile Cd^{2+} iyonlarının giderimini incelemişler ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğunu vurgulamışlardır (Razzaq, vd., 2020: 10). Adsorbent olarak Amberlyst 15’in kullanıldığı bir diğer çalışma ise Nandoost ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada malahit yeşilinin Amberlyst 15 yüzeyine adsorpsiyonunun yalancı ikinci derecedene uyumlu olduğu belirtilmiştir (Nandoost vd., 2022: 6).

5.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile adsorpsiyonuna ait termodinamik incelemeler için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. 293 K, 298 K, 308 K ve 318 K’de 200

ppm'lik metilen mavisi çözeltisi için 90 dakika boyunca gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçları termodinamik hesaplamalar için kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge sabiti (K_c) değerleri aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen K_c değerleri Çizelge 5.8'de sunulmuştur.

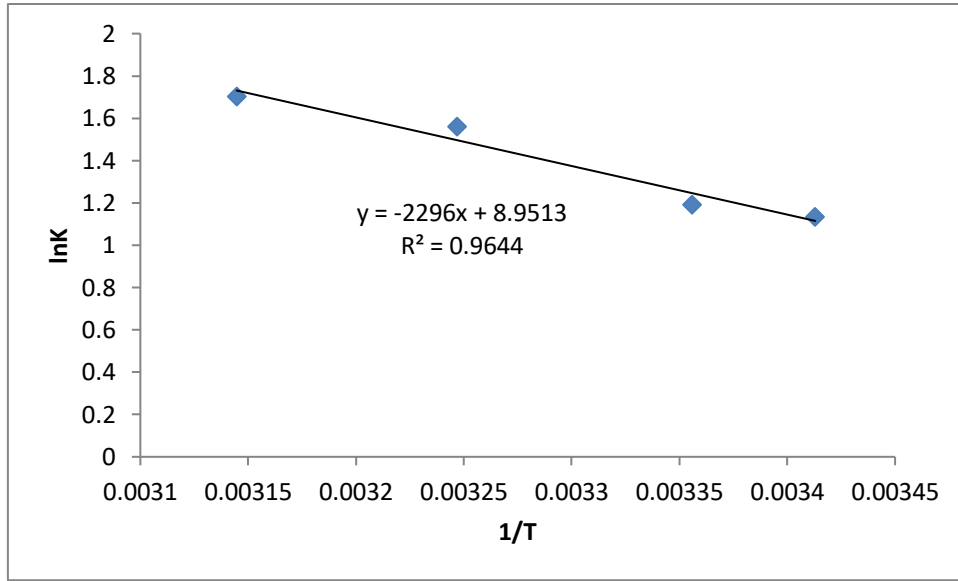
Çizelge 5.8. Farklı Sıcaklıklarda Amberlyst 15 İle Metilen Mavisinin Adsorpsiyonundan Elde Edilen Adsorpsiyon Denge Sabiti Değerleri

Sıcaklık (K)	293	298	308	318
K_c	3,1100	3,2900	4,7594	5,4939

Amberlyst 15 yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait termodinamik hesaplamaları gerçekleştirmek için $1/T$ değerlerine karşı $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve aşağıda verilen eşitlik yardımı ile termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Yukarıda verilen eşitliğe göre $1/T$ değerlerine karşı $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim değerinden ΔH değeri kesim noktasından ise ΔS değeri hesaplanır. Çizelge 5.8'den yararlanılarak elde edilen grafik ve matematiksel eşitlik Şekil 5.17'de verilmektedir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanan ΔH° , ΔG° , ve ΔS° değerleri Çizelge 5.9 da verilmiştir.



Şekil 5.17. Amberlyst 15 Yüzeyine Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Termodinamik Grafiği
(pH:9, m:0,05 g, V = 0,05 L)

Çizelge 5.9. Amberlyst 15 Üzerine Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Termodinamik Parametreleri

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
293	-2,71	0,0744	19,089
298	-3,08		
308	-3,83		
318	-4,57		

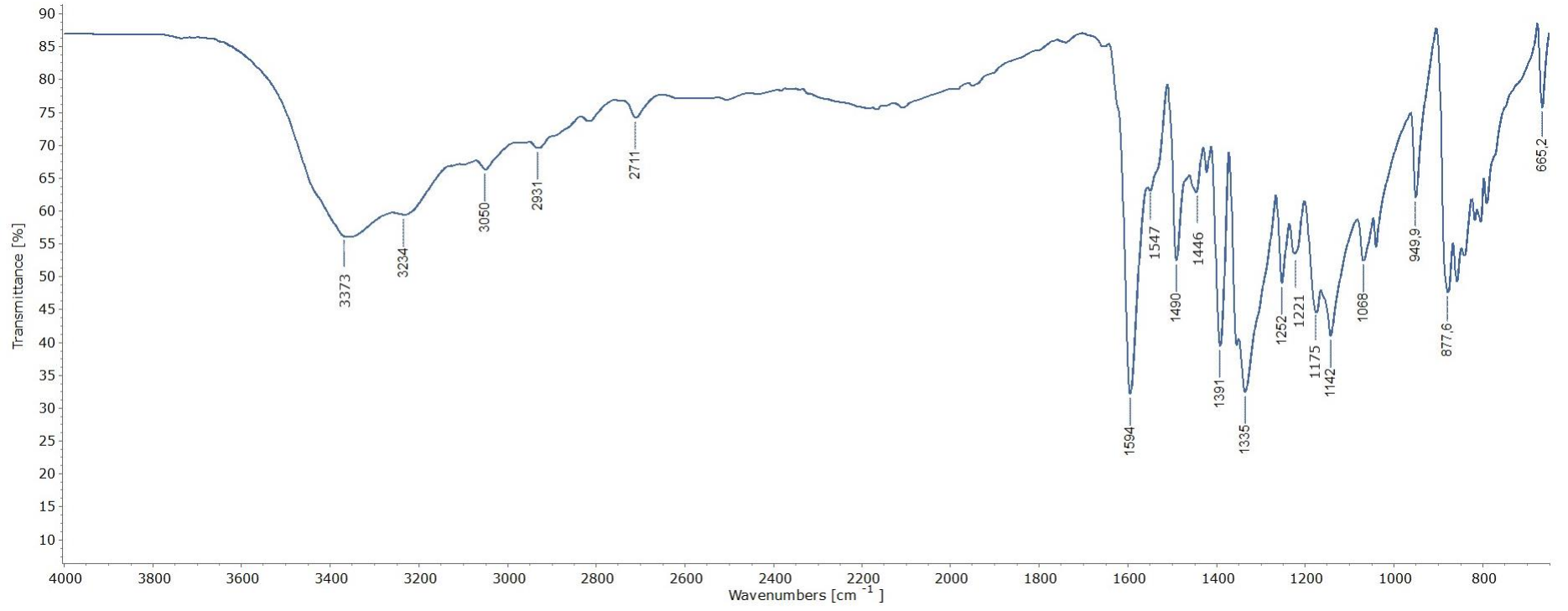
Çizelge 5.9'dan da görüldüğü gibi Amberlyst 15 yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri tüm sıcaklıklarda negatif olarak bulunmuştur. Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin negatif olması Amberlyst 15 yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu (istemli) ve termodinamik açıdan uygun olduğunu göstermektedir. Amberlyst 15 yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonu için hesaplanan ΔH° değeri 19,089 kJ/mol'dür. ΔH° değerinin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik (ısı alan) bir karakterde olduğunu göstergesidir. Serbest entropi (ΔS°) değerinin pozitif 0,0744 kJ/mol K) olması, adsorpsiyon prosesi esnasında katı adsorbent yüzeyi-adsorbatı içeren çözelti ara yüzeyinde rastgelelik olasılığında bir artışa işaret etmektedir (Fan vd., 2016: 439).

Benzer sonuçları malahit yeşilinin giderimi için Amberlyst 15 ile çalışan Nandoost ve arkadaşları da elde etmiştir. Yaptıkları çalışmada adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve ΔS° 'nin pozitif bulunduğunu belirtmişlerdir (Nandoost vd., 2022: 6).

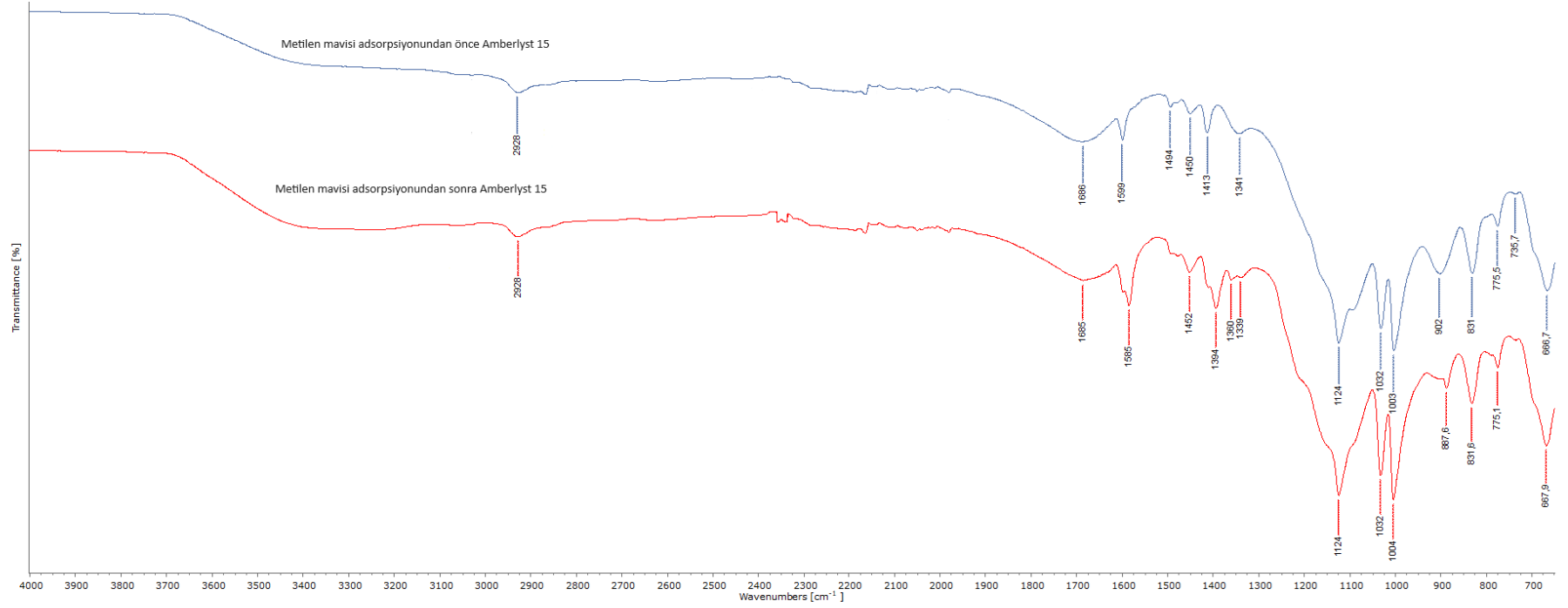
5.8. FT-IR Analizleri

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) organik moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların tanımlanması ve böylece olası adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi elde edilmesini sağlar (Bagchi ve Ray, 2015).

Deneysel çalışmalarda ilk olarak metilen mavisinin FTIR spektrumu (Şekil 5.18) kaydedilmiş ve analiz edilmiştir. Metilen mavisine için elde edilen FTIR spektrumu incelendiğinde 3358 cm^{-1} dalga sayısında -NH bağına ait gerilme titreşimi, 3050 cm^{-1} 'de heterohalkanın C-H bağına ait gerilme titreşimleri ve 2931 cm^{-1} 'de -CH₂ grubuna ait C-H bağının simetrik gerilmesine ait bantlar görülmektedir. 2711 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf bant ise N(CH₃)₂ gruplarında yer alan C-H bağlarına ait gerilme titreşimi iken 1446 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise bu bağlara ait asimetrik deformasyon titreşimidir. 1594 cm^{-1} 'de yer alan kuvvetli bant merkezi halkada yer alan C=N çift bağına ait gerilme titreşimini, 1546 ve 1221 cm^{-1} 'de yer alan bantlar ise C-N bağına ait gerilme titreşimi ve 1142 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise heterosiklik C-N bağının deformasyon titreşimini ifade eder. 1490 cm^{-1} ve 1355 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar ise heterosiklik halkada yer alan C=S grubuna ait gerilme titreşimleridir. Şekil 5.18'de verilen FTIR spektrumundaki önemli bantlardan biri de 1068 cm^{-1} 'de yer alan C-S-C bağlarına ait titreşim bandıdır (Khan vd., 2022: 4; Ovchinnikov vd., 2016: 186; Ederer vd., 2022: 11).



Şekil 5.18. Metilen mavisi boyasına ait FTIR spektrumu



Şekil 5.19. Metilen mavisi adsorpsiyonundan önce ve sonra Amberlyst 15'e ait FTIR spektrumları

Metilen mavisi adsorpsiyonu öncesi ve metilen mavisi adsorpsiyonu sonrası Amberlyst 15'e ait IR spektrumları Şekil 5.19'da verilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası Amberlyst 15'e ait IR spektrumlarında yaklaşık 3388 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan bant O-H gruplarını, 2928 cm^{-1} 'deki pik ise C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelen ve alkil zincirlerinin varlığını gösteren karakteristik bantlardır. Yine, Amberlyst 15 polimerik reçinesinin metilen mavisi adsorpsiyonundan önceki IR spektrumu incelendiğinde; $1413\text{--}1686$ ve $666\text{--}902\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki tepe noktaları, sırasıyla benzen halkası iskeletinin titreşimlerinin ve ikame edilmiş benzen stiren halkasındaki C tek bağ H gruplarının düzlem dışı bükülme titreşimlerine ait bantlar gözlenmektedir. 1124 ve 1032 cm^{-1} 'deki bantlar ise sırası ile tekli SO_3^- gruplarının simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerine aittir. Metilen mavisi adsorpsiyonundan sonra ise IR spektrumları incelendiğinde özellikle 1585 , 1394 , 1360 ve $887,6\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni ve belirgin bantlar gözlenmektedir. Bu bantlar Şekil 5.18'de verilen metilen mavisine ait FTIR spektrumunda da net olarak görülmektedir. Adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumunda metilen mavisine ait bu bantların ortaya çıkması Amberlyst 15 yüzeyine metilen mavisinin adsorbe olduğunu göstermektedir. FTIR spektrumundaki gözlenen değişiklikler Şekil 5.4'de verilen adsorpsiyon mekanizması ile uyumlu görünmekte

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında metilen mavisinin atık sulardan gideriminde adsorbent olarak Amberlyst 15 polimerik reçinesinin uygunluğu araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında sıcaklık, pH, adsorbent miktarı, temas süresi ve boya derişimi değişiminin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalarla kıyaslanmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır.

- Metilen mavisinin sulu çözeltiden Amberlyst 15 ile giderimi için yapılan çalışmalar incelendiğinde en yüksek giderimin sağlandığı pH değerinin 9 olduğu gözlenmiştir. En yüksek giderimin bazik pH'da sağlandığı söylenebilir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde yorumlanmıştır; bazik çözelti pH'larında adsorbent yüzeyi negatif yüklenir. Böylece katyonik boya olan metilen mavisi ile adsorbent arasında elektrostatik çekim oluşur. Oluşan bu elektrostatik çekim boyanın adsorpsiyonunu gerçekleştirir.
- Temas süresinin incelendiği çalışmalarda, temas süresi arttıkça yüzde giderim değerlerinin arttığı görölmektedir. Amberlyst 15 ile gerçekleştirilen deneylerde 90 dakikadan sonra yüzde giderim değerlerinde önemli bir artış olmadığı görölmektedir. Bu durum 90. dakikada adsorpsiyon dengesinin kurulmasıyla açıklanmıştır. Temas süresi çalışmalarından elde edilen veriler adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde kullanılmıştır.
- Adsorpsiyon prosesine etki eden bir diğer faktör de adsorbent miktarıdır. Yapılan çalışmalarda kullanılan adsorbent miktarının artması ile metilen mavisinin giderim yüzdesinin arttığı da görölmektedir. Bu durumun temel sebebi; artan adsorbent miktarı ile beraber sorpsiyon birimlerinin de artmasıdır. Adsorbent miktarı arttıkça; adsorbent yüzeyinde adsorpsiyona elverişli, aktif bölge sayısı artar bu durum yüzde giderim değerlerini de attırır. Sabit boya derişimi ile yapılan çalışmalarda adsorbent miktarının 1 g/L'nin üzerine çıktığında yüzde giderim değerlerinde önemli bir artış olmadığı görölmüştür. Sabit boya derişiminde adsorbent miktarının fazlaca arttırılması boşta bulunan aktif bölgelere sebep olacaktır. Bu sebeple yüzde giderim değerlerinde önemli artışların yaşanmaması beklenir.
- Amberlyst 15 kullanılarak başlangıç metilen mavisinin derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde başlangıç derişimi ile yüzde giderim arasında ters orantı olduğu görülür. Sulu çözeltide yer alan metilen mavisi

derişiminin artması ile yüzde giderimindeki azalma, adsorbent yüzeyindeki sorpsiyon bölgelerinin yeterli olmamasından kaynaklanır.

- Metilen mavisinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için Amberlyst 15 polimerik reçinesinin kullanıldığı tüm deney sonuçları kullanılarak denge verileri incelenmiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich ve Redlich Peterson izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir. Modellere ait grafiklerden eşitlikler ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır.
- Amberlyst 15 ile gerçekleştirilen metilen mavisini adsorpsiyonu için beş farklı izoterm modeli incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerine ait korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9759, 0,7473 ve 0,8203 olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayıları kıyaslandığında 1'e en yakın korelasyon katsayısının Langmuir izoterm modelinden elde edildiği görülür. Bu nedenle Amberlyst 15 yüzeyine metilen mavisini adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu söylenebilir. Langmuir izoterm modelinden elde edilen veriler metilen mavisinin Amberlyst 15 yüzeyine adsorpsiyonunun tek tabaka halinde gerçekleştiği, fiziksel kuvvetlerin etkin olduğu sonucunu doğurmuştur. Langmuir izoterm eşitliğine göre q_m değeri 178,57 mg/g ve K_L değeri 0,777 L/mg olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre metilen mavisinin Amberlyst 15 yüzeyine maksimum adsorpsiyon kapasitesi 178,57 mg/g'dır. Langmuir izoterm eşitliğinden elde edilen K_L değeri kullanılarak tüm derişimler için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) hesaplanmıştır. R_L değerlerinin tümünün 0-1 arasında olması Amberlyst 15'in metilen mavisinin giderimi için uygun bir adsorbent olduğunu gösterir.
- Metilen mavisinin Amberlyst 15 ile adsorpsiyonunun kinetik incelemeleri yalnızca birinci dereceden, yalnızca ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine göre yapılmıştır. Bu modellerden elde edilen eşitlikler ve sabitler incelenmiş, deneysel ve teorik olarak hesaplanan q_e değerleri kıyaslanmıştır.
- Amberlyst 15 ile gerçekleştirilen metilen mavisini adsorpsiyon çalışmalarında yalnızca ikinci dereceden kinetik model ile elde edilen deneysel q_e ile teorik q_e nin birbirine yakın olduğu görülür. Kinetik çalışmalardan elde edilen bu bulgulara göre mekanizmanın yalnızca ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülür.
- Amberlyst 15 ile metilen mavisini gideriminin termodinamik incelemelerinde ΔG° 'nin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, ΔH° 'ın pozitif çıkması ise adsorpsiyon sırasında dışarıdan enerji alındığını göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Adesanmi, B. M., Hung, Y. T., Paul, H., & Huhnke, C.** (2022). Comparison of dye wastewater treatment methods: A review. *GSC Advanced Research and Reviews*, 10(2), 10(2), 126.
- Afolabi, I. C., Popoola, S. I., & Bello, O. S.** (2020). Modeling pseudo-second-order kinetics of orange peel-paracetamol adsorption process using artificial neural network. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 203, 104053.
- Ahmad, A. L., Bhatia, S., Ibrahim, N., & Sumathi, S.** (2005). Adsorption of residual oil from palm oil mill effluent using rubber powder. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22, 371-379.
- Akazdam S., Chafi M., Yassine W., Gourich B.** (2017). Removal of Acid Orange 7 Dye from Aqueous Solution Using the Exchange Resin Amberlite FPA-98 as an Efficient Adsorbent: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics Study. *JMES*, 8: 2993- 3012.
- Akçamur, Y.** (1986). Boyarmadde Kimyasında Yeni Gelişmeler. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 2(1986), 21-30.
- Al-Ghouti, M. A., & Al-Absi, R. S.** (2020). Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Scientific Reports*, 10(1), 15928.
- Allen, S. J., Mckay, G., & Porter, J. F.** (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 322-333.
- Altıntig, E., Altundag, H., Tuzen, M., & Sarı, A.** (2017). Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 122, 151-163.
- Altıntig, E., Daglar, M., & Altundag, H.** (2020). Removal of methylene blue with nanomagnetic coated wild chestnut shells: thermodynamic, kinetic, isotherm, and mechanism studies. *Water Treat*, 207, 398-409.
- Amrhar, O., Nassali, H., & Elyoubi, M. S.** (2015). Adsorption of a cationic dye, methylene blue, onto moroccan illitic clay. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(11), 3054.

Anastopoulos, L., Karamesouti M., Athanasios C. Mitropoulos, A. C., Kyzas G. Z.(2017). A review for coffee adsorbents, *Journal of Molecular Liquids*, 229: 555–565

Ariffin, N., Mohd Mustafa Al Bakri Abdullah, M.A.B., Zainol, M.R.R.M.A., Mohd Fared Murshed, M.F., Hariz-Zain, Faris, M.H. & Bayuaji R., (2017). Review on Adsorption of Heavy Metal in Wastewater by Using Geopolymer, *MATEC Web of Conferences*, 97: 01023.

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 1-12

Başar, M., & Silah, H. (2020). Adsorption of Reactive Orange 16 by using a macroporous polystyrene resin: Isotherm and kinetic studies. *Turkish Journal of Analytical Chemistry*, 2(1), 22-28.

Bello, O. S. (2013). Adsorptive removal of malachite green with activated carbon prepared from oil palm fruit fibre by KOH activation and CO₂ gasification. *South African Journal of Chemistry*, 66, 32-41.

Bensalah, J. (2023). Removal of the textile dyes by a resin adsorbent polymeric: Insight into optimization, kinetics and isotherms adsorption phenomenally. *Inorganic Chemistry Communications*, 111975.

Cherdchoo, W., Nithettham, S., & Charoenpanich, J. (2019). Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea. *Chemosphere*, 221, 758-767.

Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447.

Czepirski, L., Balys, M. R., & Komorowska-Czepirska, E. (2000). Some generalization of Langmuir adsorption isotherm. *Internet Journal of Chemistry*, 3(14), 1099-8292.

Çalışkan, E. (2011). *Bazı İlaç Etkin Maddelerinin Sulu Ortamda Ve Yüzey Aktif Maddeler Varlığında Adsorpsiyonunun İncelenmesi.* (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224.

- Datta, D., Gedhlot, G., Singh, G., Bhardwaj, A. & Kumar, D.** (2021). Removal of malachite green, a cationic textile dye using Amberlite polymeric resins. *Indian Chemical Engineer*, 63(4), 339-348.
- Deryło-Marczewska, A., & Marczewski, A. W.** (2002). Effect of adsorbate structure on adsorption from solutions. *Applied Surface Science*, 196, 264-272.
- dos Santos, F. K. F., de Rezende, C. M., & da Veiga Júnior, V. F.** (2022). Macroporous polymeric resins as a tool to obtain bioactive compounds in food and food-waste: A review. *Journal of Food Composition and Analysis*, 114, 104703.
- Ederer, J., Ecorchard, P., Slušná, M. Š., Tolasz, J., Smržová, D., Lupínková, S., ... & Kooh, M. R. R.** (2022). A study of methylene blue dye interaction and adsorption by monolayer graphene oxide. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 1-16.
- Eren, E., Çubuk, O., Ciftci, H., Eren, B., & Caglar, B.** (2010). Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Desalination*, 252(1-3), 88-96.
- Fan, S., Tang, J., Wang, Y., Li, H., Zhang, H., Tang, J., ... & Li, X.** (2016). Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 432-441.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H.** (2010). An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalination and Water Treatment*, 19(1-3), 255-274.
- Freundlich, H. M. F.** (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57(385471), 1100-1107.
- Geies, A. A., Abdul-Moneim, M., & Farghaly, S. O.** (2018). Utilization of Anion Exchange Resins: Amberlyst A21 for Sulfate Reduction in Drinking Ground Water and its Characterization. In *The International Conference on Chemical and Environmental Engineering*, 9, 273-294.
- Ghosh, I., Kar, S., Chatterjee, T., Bar, N., & Das, S. K.** (2021). Removal of methylene blue from aqueous solution using Lathyrus sativus husk: adsorption study, MPR and ANN modelling. *Process Safety and Environmental Protection*, 149, 345-361.

- Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P. M., & Crini, G.** (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), 34-46.
- Guimarães, D. & Leão, V. A.** (2014). Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. *Journal Of Hazardous Materials*, 280:209-215.
- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A., & Agarwal, S.** (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *Rsc Advances*, 2(16), 6380-6388.
- Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L., & Suhas.** (2009). Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(10), 783-842.
- Güler, Ç., & Çobanoğlu, Z.** (1994). *Su kirliliği*. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, 12(1)
- Ho, Y. S., & McKay, G.** (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Holliday, M. C., Parsons, D. R., & Zein, S. H.** (2022). Agricultural pea waste as a low-cost pollutant biosorbent for methylene blue removal: adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-15.
- Hunger, K.** (Ed.). (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.
- Hünür, S.** (2019). *Metilen Mavisinin Sulu Çözeltiden Klorit İçeren Killerle Uzaklaştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi) Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır:
- İlgen, O., & Tümkor, E.** (2023). Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies on Removal of Oleic Acid from Sunflower Oil onto Amberlyst A21. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 67(3), 407-415.
- İşmal, Ö. E.** (2011). Boyarmadde Endüstrisinin Öncüsü: bir bilim adamı ve entelektüel olarak Sir WILLIAM HENRY PERKIN. *Yedi*, (6), 23-30.
- Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., & Mastuli, M. S.** (2020). Acid-fractionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study. *Journal of Taibah University for Science*, 14(1), 305-313.

- Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Wilson, L. D., Syed-Hassan, S. S. A., ALOthman, Z. A., & Khan, M. R.** (2021). High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32, 281-290.
- Jayalekshmi, S. J., Biju, M., Somarajan, J., Muhammad Ajas, P. E., & Sunny, D.** (2021). Wastewater treatment technologies: A review. *International Journal of Engineering Research & Technology*, ICART–2021, 9(09).
- Kant, R.** (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science* (4) 22-26
- Kesari, K. K., Soni, R., Jamal, Q. M. S., Tripathi, P., Lal, J. A., Jha, N. K., ... & Ruokolainen, J.** (2021). Wastewater treatment and reuse: a review of its applications and health implications. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 1-28.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., ... & Khan, I.** (2022). Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14(2), 242.
- Khattari, S. D., & Singh, M. K.** (2009). Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 1089-1094.
- Khuluk, R. H., & Rahmat, A.** (2019). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon from coconut shell (*Cocous Nucifera L.*). *Indonesian Journal of Science & Technology*, 4(2), 229-240.
- Kocaer, F. O., & Alkan, U.** (2002). Boyarmadde içeren tekstil atıksularinin aritim alternatifleri. *Uludag Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Kuang, Y., Zhang, X., & Zhou, S.** (2020). Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water*, 12(2), 587.
- Lagergren, S. K.** (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I.** (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40(9): 1361-1403
- Lawal, A., & Abdulsalam, A.** (2024) Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution Using Orange Peel as a Low Cost Adsorbent. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 11(1), 39-46.

- Machrouhi, A., Elhalil, A., Mahjoubi, F. Z., TOUNSADI, H., Sadiq, M. H., & Abdennouri, M.** (2017). Adsorption behavior of methylene blue onto powdered Ziziphus lotus fruit peels and Avocado kernels seeds. *Journal of Applied Surfaces and Interfaces*, 1(1-3), 49-56.
- Majd, M. M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M.** (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334.
- Masschelein, W.J.** (1992). *Unit processes in drinking water treatment*. New York: Marcel Dekker, p. 322.
- Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J. T., Umar, M. T., Abdulhamid, Z., & Muhammad, A. I.** (2022). Adsorption kinetics and isotherm models: a review. *CaJoST*, 4(1), 20-26.
- Nandoost, A., Bahramifar, N., Moghadamnia, A. A., & Kazemi, S.** (2022). Adsorption of Malachite Green (MG) as a Cationic Dye on Amberlyst 15, an Ion-Exchange Resin. *Journal of Environmental and Public Health*, 2022
- Onay, M., & Özdemir, Ç. S.** (2023). Tarımsal Atıgın Boyar Madde Giderimindeki Etkisinin İncelenmesi. *Firat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 35(1), 61-70.
- Onu, C. E., Ohale, P. E., Obiora-Okafo, I. A., Asadu, C. O., Okoye, C. C., Ojukwu, E. V., & Ezennajiego, E. E.** (2022). Application of Rice Husk-Based Biomaterial in Textile Wastewater Treatment. *Textile Wastewater Treatment*, 231-250
- Ovchinnikov, O. V., Evtukhova, A. V., Kondratenko, T. S., Smirnov, M. S., Khokhlov, V. Y., & Erina, O. V.** (2016). Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules. *Vibrational Spectroscopy*, 86, 181-189.
- Ozturk, G., & Silah, H.** (2020). Adsorptive Removal of Remazol Brilliant Blue R from water by using a macroporous polystyrene resin: Isotherm and kinetic studies. *Environmental Processes*, 7, 479-492.
- Öden, M. K., Alkan, S., & Kaşık, G.** (2019). Farklı Mantar Türleri Kullanılarak Sentetik Atıksudan Adsorpsiyon Prosesi ile Boya Giderimi. *Mantar Dergisi*, 10(2), 151-158.
- Paçacı, T.** (2017). *Aktive edilmiş doğal adsorbanlar ile sulu çözeltilerden boyar maddelerin giderilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.

- Pal, R., Sarkar, T., & Khasnobis, S.** (2012). Amberlyst-15 in organic synthesis. *Arkivoc*, (1), 570-609.
- Peker, İ., & Kamışlı, F.** (1992). Tekstil Atık Sularının Kirlilik Kaynakları ve Arıtımını. *Tekstil ve Mühendis*, 6(36), 315-321.
- Piccin, J. S., Dotto, G. L. & Pinto, L. L. A.** (2011). Adsorption Isotherms And Thermochemical Data Of Fd&C Red N° 40 Binding By Chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(2), 295-304.
- Proctor, A. U. O. A., & Toro-Vazquez, J. F.** (1996). The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, 1627-1633.
- Puccia, V. & Avena, M. J.** (2021). On the use of the Dubinin-Radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface. *Colloid and Interface Science Communications*, 41, 100376.
- Rápó, E., & Tonk, S.** (2021). Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules*, 26(17), 5419.
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M.** (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 9050-9066.
- Razzaq, R., Shah, K. H., Fahad, M., Naeem, A., & Sherazi, T. A.** (2020). Adsorption potential of macroporous Amberlyst-15 for Cd (II) removal from aqueous solutions. *Materials Research Express*, 7(2), 025509.
- Redlich, O. & Peterson, D.L.** (1959) A Useful Adsorption Isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1024-1024. <http://dx.doi.org/10.1021/j150576a611>
- Reis, L.G.T., Robaina N. F., Pacheco W. F., & Cassella R. J.** (2011). Separation of Malachite Green and Methyl Green cationic dyes from aqueous medium by adsorption on Amberlite XAD-2 and XAD-4 resins using sodium dodecylsulfate as carrier. *Chemical Engineering Journal*, 171: 532–540
- Saha, P., & Chowdhury, S.** (2011). Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics*, 16, 349-364.

- Saheed, I. O., Adekola, F. A., & Olatunji, G. A.** (2017). Sorption study of methylene blue on activated carbon prepared from *Jatropha curcas* and *Terminalia catappa* seed coats. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 4(1), 375-394.
- Saleh, T. A.** (2022). Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: classification. In *Interface Science and Technology*, 34, 65-97
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A.** (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280, 1-13.
- Samadova, A.** (2020). *Biyosorban Olarak Muz Kabuğu Kullanılarak Boyar Maddenin Atık Sudan Uzaklaştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- Sarıkaya, Y.** (1993). *Fizikokimya*. Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Saruchi&Kumar, V.** (2019). Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(3), 316-329.
- Sen, T. K.** (2023). Adsorptive Removal of Dye (Methylene Blue) Organic Pollutant from Water by Pine Tree Leaf Biomass Adsorbent. *Processes*, 11(7), 1877.
- Shah, K.H.; Shah, N.S.; Khan, G.A.; Sarfraz, S.; Iqbal, J.; Batool, A.; Jwuiyad, A.; Shahida, S.; Han, C.; Wawrzkiwicz, M.** (2023). The Cr(III) Exchange Mechanism of Macroporous Resins: The Effect of Functionality and Chemical Matrix, and the Statistical Verification of Ion Exchange Data. *Water*, 15, 3655.
- Shindy, H.** (2016). Basics in colors, dyes and pigments chemistry: A review. *Chem. Int*, 2(29), 29-36
- Silah H. & Gül.** (2018). Amberlyst A21 İle Everzol Black Boyasının Adsorpsiyonu: İzoterm ve Kinetik Çalışmalar. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 22(3): 1063-1070
- Sivashankar, R., Susheeba, O. K., & Sivasubramanian, V.** (2015). Adsorption of organic dye on to novel magnetic biocomposite: kinetics and equilibrium studies. *Res. J. Chem. Env*, 19, 48-57.

Soltani, R., Marjani, A., Soltani, R., & Shirazian, S. (2020). Hierarchical multi-shell hollow micro–meso–macroporous silica for Cr (VI) adsorption. *Scientific Reports*, *10*(1), 9788.

Sustainable Development Goals. 2024. [Erişim: 20.01.2024
<https://unstats.un.org/sdgs/report/2016/>]

Taufiq, A., Hidayat, P., & Hidayat, A. (2018). Modified coal fly ash as low cost adsorbent for removal reactive dyes from batik industry. In *MATEC Web of Conferences*, *154*, 01037

Temkin, M. I. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS*, *12*, 327-356.

Tunçeli, A., Ulaş, A., Acar, O., & Türker, A. R. (2022). Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic studies on cadmium and lead ions from water solutions using Amberlyst 15 resin. *Turkish Journal of Chemistry*, *46*(1), 197.

Uddin, M. K., & Nasar, A. (2020). Walnut shell powder as a low-cost adsorbent for methylene blue dye: isotherm, kinetics, thermodynamic, desorption and response surface methodology examinations. *Scientific Reports*, *10*(1), 7983.

Vankar, P. S. (2000). Chemistry of natural dyes. *Resonance*, *5*(10), 73-80.

Wawrzkiwicz M., (2012). Comparison of the Efficiency of Amberlite IRA 478RF for Acid, Reactive, and Direct Dyes Removal from Aqueous Media and Wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *51*(23): 8069-8078

Wawrzkiwicz, M., Frynas, S., & Podkościelna, B. (2023). Synthesis and Characterization of Phosphorus-Containing Sorbent for Basic Dye Removal. *Molecules*, *28*(18), 6731.

Webb, P. A. (2003). Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis. *Micromeritics Instrument Corp. Technical Publications*, 1-12.

Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, *89*(2), 31-59.

Wong, S., Ghafar, N. A., Ngadi, N., Razmi, F. A., Inuwa, I. M., Mat, R., & Amin, N. A. S. (2020). Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. *Scientific Reports*, *10*(1), 2928.

- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M.** (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- Yapar, S., Özbudak, V., Dias, A., & Lopes, A.** (2005). Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1-3), 135-139.
- Yasin, Y., Hussein, M. Z., & Ahmad, F. H.** (2007). Adsorption of methylene blue onto treated activated carbon. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 11(2), 400-406.
- Yener, J., Kopac T., Doğu G. & Doğu T.** (2006). Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294: 255–264
- Yılmaz, Ü.** (1991). *Renk psikolojisi* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.
- Yuh-Shan, H.** (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.
- Zahoor, M.** (2011). Effect of agitation speed on adsorption of imidacloprid on activated carbon. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 33(6), 305.
- Zaib, M., Athar, M. M., Saeed, A. & Farooq, U.,** (2015). Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic-A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 74: 895-908
- Zeraatkar, A. K., Ahmadzadeh, H., Talebi, A. F., Moheimani, N. R., & McHenry, M. P.** (2016). Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. *Journal of Environmental Management*, 181, 817-831.
- Zhang, Y., Shaad, K., Vollmer, D., & Ma, C.** (2021). Treatment of textile wastewater using advanced oxidation processes—a critical review. *Water*, 13(24), 3515.