

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

**MANYETİK Fe₃O₄ MODİFİYE AKTİF KARBON KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF BOYALARIN GİDERİMİ; İZOTERM VE KİNETİK
İNCELEMELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UMUT ALTINKILIÇ

TEZ DANIŐMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ HÜLYA SİLÂH

BİLECİK, 2025

10694361

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

**MANYETİK Fe₃O₄ MODİFİYE AKTİF KARBON KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF BOYALARIN GİDERİMİ; İZOTERM VE KİNETİK
İNCELEMELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UMUT ALTINKILIÇ

TEZ DANIŐMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ HÜLYA SİLÂH

BİLECİK, 2025

10694361

BEYAN

“Manyetik Fe₃O₄ Modifiye Aktif Karbon Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyaların Giderimi; İzoterm ve Kinetik İncelemeleri” 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		DESTEK ALINMAMIŞTIR	✓
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:	/.....	

Umut ALTINKILIÇ

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.

Hayatımın her anında olduğu gibi eğitimim sırasında da beni destekleyen, yolumu açan, zihnimi her daim açık tutan, azmimin sürekliliğini sağlayan anne ve rahmetli babama, değerli aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

Umut ALTINKILIÇ

2025

ÖZET

MANYETİK Fe₃O₄ MODİFİYE AKTİF KARBON KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF BOYALARIN GİDERİMİ; İZOTERM VE KİNETİK İNCELEMELERİ

Günümüzün en büyük çevre sorunu su kirliliğidir. Kullanılabilir suyun azalması, iklim krizi beraberinde yaşanan su kıtlığı gibi çarpıcı bir hızla büyüyen su problemi, küresel boyutta önlem alınmasını zorunlu hale getirmiştir. Tekstil boyar maddelerinin, su kirliliğine sebep olan faktörlerin başında geldiği görülmektedir. Tekstil ürünlerinin boyama proseslerinde oluşan atık sular yüksek oranda boyar madde ve kimyasal içermektedir. Bu atık suların arıtılmadan deşarj edilmesi ekolojik problemlerin katlanarak büyümesine sebep olmaktadır. Tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan en yaygın yöntem adsorpsiyondur. Yöntemin en büyük sınırlılığı ise uygun adsorbentın yüksek maliyetli oluşudur. Bu durum düşük maliyetli, çevrecil, bertarafı kolay, kullanılabilir adsorbentlerin yaygınlaştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Yapılan çalışmada, tekstil atık sularında bol miktarda bulunan Remazol Brilliant Blue R'nin arıtımı için adsorbent olarak manyetik Fe₃O₄ modifiye aktif karbonun uygunluğu incelenmiştir. Kullanılan boyar maddenin önerilen adsorbent ile adsorpsiyonunda; derişim, pH, adsorbent miktarı, karıştırma süresi, kinetik ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar saptanmıştır. Elde edilen bulgular doğrultusunda Remazol Brilliant Blue R boyasının tekstil atık suyundan arıtılmasında manyetik Fe₃O₄ modifiye aktif karbonun uygun bir adsorbent olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Boyar Madde, Adsorpsiyon, Remazol Brilliant Blue R, Manyetik Fe₃O₄ Modifiye Aktif Karbon, Aktif Karbon.

ABSTRACT

REMOVAL OF REACTIVE DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING MAGNETIC Fe₃O₄ MODIFIED ACTIVATED CARBON; STUDIES OF ISOTHERM AND KINETIC

Today's biggest environmental problem is water pollution. The rapidly growing water problem such as the decrease in usable water and water scarcity experienced together with the climate crisis has made it necessary to take precautions on a global scale. It is seen that textile dyes are at the forefront of the factors causing water pollution. Wastewater generated in the dyeing processes of textile products contains high amounts of dyes and chemicals. Discharging this wastewater without treatment causes ecological problems to grow exponentially. The most common method used in the treatment of textile wastewater is adsorption. The biggest limitation of the method is the high cost of suitable adsorbent. This necessitates the dissemination of low-cost, environmentally friendly, easy-to-dispose and usable adsorbents. In the study, the suitability of magnetic Fe₃O₄ modified activated carbon as an adsorbent for the treatment of Remazol Brilliant Blue R, which is abundant in textile wastewater, was investigated. In the adsorption of the used dyestuff with the recommended adsorbent; Parameters such as concentration, pH, adsorbent amount, mixing time, kinetics and temperature were examined and optimum conditions were determined. According to the findings, it was seen that magnetic Fe₃O₄ modified activated carbon is a suitable adsorbent in the treatment of Remazol Brilliant Blue R dye from textile wastewater.

Keywords: Dye, Adsorption, Remazol Brilliant Blue R, Magnetic Fe₃O₄ Modified Activated Carbon, Activated Carbon.

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	3
2.1. Boyar Madde Tarihçesi	3
2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
2.2.1. Doğal ve Sentetik Boyar Maddeler	5
2.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	7
2.2.2.1. Nitro Grubu Boyalar ve Örnekleri.....	7
2.2.2.2. Nitroso Grubu Boyalar ve Örnekleri	7
2.2.2.3. Azo Grubu Boyalar ve Örnekleri	8
2.2.2.4. Antrokinon Boyalar ve Örnekleri	8
2.2.2.5. İndigo Boyalar ve Örnekleri.....	9
2.2.2.6. Triarilmetan Boyalar ve Örnekleri	9
2.3. Su Arıtım Yöntemleri.....	10
3. ADSORPSİYON	13
3.1. Adsorpsiyon Türleri	14
3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	14
3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	15
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	15
3.2.1. Adsorbent	15
3.2.2. Ortam pH'ı.....	16
3.2.3. Adsorbent Miktarı.....	16
3.3. Adsorpsiyon İzoterm ve Kinetik Modelleri	16
3.4. RBBR ile İlgili Literatür Çalışmaları	22

4. MATERYAL VE YÖNTEM	26
4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	26
4.1.1. Adsorbent ve Hazırlanması.....	26
4.1.2. RBBR çözeltisinin Hazırlanması	26
4.2. Deneysel Yöntem.....	27
4.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	28
5. DENEYSEL BULGULAR.....	29
5.1. Çözelti pH'ının RBBR giderimine etkisi.....	29
5.2. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	32
5.3. RBBR Derişiminin Adsorpsiyon Süreci Üzerine Etkisi	33
5.4. Temas Süresinin Etkisi	35
5.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	37
5.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	44
5.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	48
KAYNAKÇA.....	52

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Kromojen Gruplar Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	5
Çizelge 2.2. Tekstil Atık Sularına Uygulanabilecek Çeşitli Arıtma Yöntemleri.....	11
Çizelge 3.1. RBBR ile ilgili literatür çalışmalarının özeti	25
Çizelge 4.2. RBBR'nin Fiziksel Özellikleri	15
Çizelge 5.1. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK İle Giderimine pH'nın Etkisi	29
Çizelge 5.2. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK ile Giderimine Adsorbent Miktarının Etkisi.....	32
Çizelge 5.3. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK ile Giderimine başlangıç RBBR Derişiminin Etkisi	34
Çizelge 5.4. İzoterm modellerine ait matematiksel eşitlikler.....	37
Çizelge 5.5. Fe ₃ O ₄ -MMAK Yüzeyine RBBR Adsorpsiyonu İçin Elde edilen İzoterm Eşitlikleri ve İzoterm Sabitleri	40
Çizelge 5.6. Fe ₃ O ₄ -MMAK ile RBBR Giderimi İçin Farklı Başlangıç Derişimlerinde Hesaplanan R _L değerleri	43
Çizelge 5.7. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK Yüzeyine Adsorpsiyonu için Elde Edilen Kinetik Eşitlikler ve Sabitleri.....	46
Çizelge 5.8. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK ile Giderimine Sıcaklığın Etkisi	48
Çizelge 5.9. Farklı Sıcaklıklarda Fe ₃ O ₄ -MMAK ile RBBR Adsorpsiyonundan Elde Edilen Adsorpsiyon Denge Sabiti Değerleri.....	49
Çizelge 5.10. Fe ₃ O ₄ -MMAK Üzerine RBBR Adsorpsiyonunun Termodinamik Parametreleri.....	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Alizarin	5
Şekil 2.2. Sentetik boyaların sınıflandırılması	7
Şekil 2.3. Acid Yellow 24	7
Şekil 2.4. 1-nitroso-2-naftol.....	7
Şekil 2.5. Mordan siyah 9.....	9
Şekil 2.6. Antrokinon	9
Şekil 2.7. Dispers Viyole.....	8
Şekil 2.8. İndigo Çekirdek Yapısı.....	9
Şekil 2.9. Trian Pembe	9
Şekil 2.10. Triarilmetanın kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.11. Basic Red.....	10
Şekil 3.1. Yıllar İçinde Geliştirilen İzoterm Modelleri.....	18
Şekil 4.1. RBBR boyasının kimyasal yapısı.....	26
Şekil 4.2. RBBR için elde edilen UV-Vis spektrumu	26
Şekil 5.1. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK İle Giderimine pH'nın Etkisi.....	29
Şekil 5.2. Adsorpsiyon yolu ile boya giderimi için genel bir gösterim.....	30
Şekil 5.3. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK İle Giderimine Adsorbent Miktarının Etkisi.....	33
Şekil 5.4. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK ile % giderimi üzerine RBBR derişiminin etkisi.....	34
Şekil 5.5. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK ile gideriminde qe değerleri üzerine RBBR derişiminin etkisi.....	34
Şekil 5.6. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK ile giderimine temas süresinin etkisi	36
Şekil 5.7. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK ile Giderimine Ait Langmuir İzoterm Grafiği	38
Şekil 5.8. RBBR'nin Fe ₃ O ₄ -MMAK ile Giderimine Ait Freundlich İzoterm Grafiği	39

Şekil 5.9. RBBR'nin Fe_3O_4 -MMAK ile Giderimine Ait Temkin İzoterm Grafiği	39
Şekil 5.10. RBBR'nin Fe_3O_4 -MMAK ile Giderimine Ait Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Grafiği.....	40
Şekil 5.11. Adsorpsiyon süreçlerinde gerçekleşebilecek olası adsorpsiyon mekanizmaları	42
Şekil 5.12. Fe_3O_4 -MMAK Yüzeyine RBBR Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Grafiği ve Eşitliği	45
Şekil 5.13. Fe_3O_4 -MMAK Yüzeyine RBBR Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Grafiği ve Eşitliği	45
Şekil 5.14. Fe_3O_4 -MMAK Yüzeyine RBBR Adsorpsiyonu için Elde edilen Partikül İçi Difüzyon Modeline Ait Grafiği ve Eşitliği	46
Şekil 5.15. RBBR'nin Fe_3O_4 -MMAK ile Giderimine Sıcaklığın Etkisi	48
Şekil 5.16. Fe_3O_4 -MMAK Yüzeyine RBBR Adsorpsiyonunun Termodinamik grafiği.....	50

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

A_T : Temkin izoterm denge bağlanma sabiti

b_T : Temkin izoterm sabiti

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

°C : Santigrad derece

C₀ : Başlangıç RBBR derişimi

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan RBBR derişimi

dk : Dakika

Fe₃O₄-MMAK : Manyetik Fe₃O₄ modifiye aktif karbon

% G : Yüzde Giderim

ΔG : Serbest enerji değişimi (Gibbs serbest enerjisi)

g : Gram

q_e : Denge de adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı

q_m : Adsorpsiyon kapasitesi

q_t : t zamanında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı

ΔH : Entalpi değişimi

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

K_F : Freundlich izoterm sabiti

K_L : Langmuir izoterm sabiti

k₁ : Yalancı birinci dereceden hız sabiti

k₂ : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti

L : Litre

m : Adsorbent miktarı

mg : Miligram

n : Adsorpsiyon şiddeti

nm : Nanometre

ppm : Toplam madde miktarının milyonda biri

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)

R_L : Boyutsuz ayırma faktörü

t : Zaman

T : Mutlak Sıcaklık

ΔS : Entropi Değişimi

V : Çözelti hacmi

SKH : Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri

UV-Vis : UV-Görünür bölge

1. GİRİŞ

Su, insan yaşamı için olmazsa olmaz bir kaynaktır. UNESCO tarafından yayımlanan 2021 Dünya Su Kalkınma Raporu'na göre, küresel tatlı su kullanımını son 100 yılda altı kat artmış ve 1980'lerden bu yana yılda yaklaşık %1 oranında büyümüştür. Su tüketiminin artmasıyla birlikte su kalitesi ciddi zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır. Sanayileşme, tarımsal üretim ve kentsel yaşam, çevrenin bozulmasına ve kirlenmesine yol açarak yaşam için gerekli olan su kütlelerini (nehirler ve okyanuslar) olumsuz etkilemiş ve sonuç olarak insan sağlığını ve sürdürülebilir sosyal kalkınmayı etkilemiştir. Küresel olarak, endüstriyel ve belediye atık sularının yaklaşık %80'i herhangi bir ön arıtma yapılmadan çevreye deşarj edilmekte ve insan sağlığı ve ekosistemler üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu oran, sanitasyon ve atık su arıtma tesislerinin ciddi şekilde eksik olduğu en az gelişmiş ülkelerde daha yüksektir (Lin vd., 2022: 1; Xu vd., 2019:2).

Su kirliliği esas olarak endüstriyel üretim faaliyetleri, tarımsal faaliyetler ve kanalizasyon arıtma tesislerinde yoğunlaşmaktadır. Bunlar içerisinde endüstriyel faaliyetler su kirliliğinin ana nedeni olarak ifade edilebilir. Damıtma endüstrisi, tabaklama endüstrisi, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi, tekstil endüstrisi, gıda endüstrisi, demir ve çelik endüstrisi, nükleer endüstri vb. gibi endüstri kollarını içerir. Endüstriyel üretim sırasında çeşitli toksik kimyasallar, organik ve inorganik maddeler, toksik çözücüler, radyoaktif çamur, kükürt, asbest, poliklorlu bifenil, kurşun, cıva, nitratlar, fosfatlar, asitler, alkaliler, boyalar, pestisitler, benzen, klorobenzen, karbon tetraklorür, toluen ve uçucu organik kimyasallar salınabilir. Bu atıklar yeterli arıtma yapılmadan su ekosistemlerine deşarj edilirse su kirliliğine neden olurlar (Chowdhary ve diğerleri, 2019:235). Birleşmiş Milletler'in Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri (SKH) 2030 Programı'nın bir parçası olarak öngörülen altıncı küresel hedefi, su kaynaklarının mevcudiyetini ve sürdürülebilir yönetimini garanti altına almayı amaçlamaktadır. Bu anlamda, çok sayıda araştırma grubu, üç temel hususu dikkate alarak alternatif çözümler önermeye odaklanmıştır: (a) insan tüketimi için suda bulunan kirleticilerin tespiti, (b) sudaki kirleticilerin varlığından kaynaklanan halk ve çevre sağlığı için risklerin değerlendirilmesi ve (c) su arıtma teknolojileri önerisi. Araştırma çalışmaları, su kirliliğinin etkisinin, ekosistemin nasıl etkilendiğinin ve sonuç olarak insan sağlığına yönelik yansımalarının gösterildiği endişe verici sonuçları ortaya koymaktadır. Bu son nokta, yenidoğanların, çocukların ve yetişkinlerin kirleticilerden arınmış olduğundan emin olmadan çeşitli kaynaklardan (nehirler, göller, yeraltı suları ve kuyular gibi) içme suyu tükettiği bildirilen vakalar nedeniyle endişe verici hale

gelmektedir ve bu bir sağlık risk faktörü oluşturmaktadır. Çevresel ortamlarda tespit edilen kirleticiler arasında boyalar, pestisit sınıfında yer alan zirai ilaçlar, ağır metaller, deterjanlar, ilaç aktif maddeler, çözücüler, fenolik bileşikler, vb. gibi bileşenler oldukça dikkat çekmektedir. Kirleticilerin bu kadar çeşitli olması arıtım tekniklerinin de çeşitli olmasına sebep olmaktadır (Gupta vd., 2012: 6380; <https://unstats.un.org/sdgs/files/report/2024/SG-SDG-Progress-Report-2024-advanced-unedited-version.pdf>). Bazı ülkelerde güvenli içme suyunun eksikliği bildirilmiştir. Bunun nedenleri arasında kullanılmakta olan kalite kontrollerinin mevcut kirleticileri tespit edememesi veya kullanılmakta olan su arıtma teknolojilerinin yetersiz kalması gösterilebilir (Warren-Vega vd., 2023:1).

Atık su, genellikle evsel ve kentsel yaşam faaliyetleri ile, tarımsal uygulamalar ve endüstriyel üretim gibi çeşitli kaynaklardan salınan antropojenik faaliyetler sonucu ortaya çıkan kullanılmış sudur. Çok sayıda farklı kirletici türünü içeren bu tür atık suların arıtılmadan deşarj edilmesi, doğal sularda çözülmüş veya askıda katı maddelerin yüksek seviyede bulunmasına neden olmaktadır. Genellikle çözülmüş organik maddeler ve çözülmüş partikül maddeler olarak ele alınan bu kirletici bileşikler, atık su kalitesi için ana izleme unsurlarından biri olarak kullanılır (Zolkefli vd., 2020:1).

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: 3515).

Bu tez çalışmasının amacı; tekstil proseslerinde yaygın olarak kullanılan Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyasını içeren atık suların adsorpsiyon tekniği ile arıtılmasında alternatif ve yeni bir adsorbent olarak manyetik Fe₃O₄ modifiye aktif karbonun uygunluğunun incelenmesidir.

2. BOYA VE BOYAR MADDE

Boyalar, tekstil, baskı, kozmetik ve gıda dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde substratlara renk vermek için kullanılan temel bileşiklerdir. Boyalar, substratlarla kimyasal veya fiziksel olarak etkileşime girme kapasitesine sahip, belirli dalga boylarının seçici emilimine ve renk gösterimine yol açan kromoforik maddeler olarak tanımlanabilir. Bu bileşikler tipik olarak, ışık absorplama özelliklerini kolaylaştıran ve ürettikleri görünür renk aralığını belirleyen konjuge π -elektron sistemlerine sahiptir. Işığın emilimi, boya genellikle ışık veya ısı biçiminde enerjiye maruz kaldığında konjuge sistem içindeki elektron geçişleri nedeniyle meydana gelir. Boyaların kullanımı uzun zamandır insan medeniyetinin vazgeçilmez bir yönü olmuştur. Bilim, sanat, kültür ve endüstrinin birleştiği bu karmaşık alan, tarih boyunca toplumları, ekonomileri ve sanatsal ifadeleri şekillendirmiştir. Doğal kaynakların ilk kullanımından karmaşık organik bileşiklerin modern sentezine kadar, boyaların incelenmesi, her biri renklendirme, malzeme bilimi ve insan yaratıcılığının anlaşılmasına katkıda bulunan çok çeşitli disiplinleri kapsar (Alegbe ve Uthman, 2024:1).

2.1. Boyar Madde Tarihçesi

Tekstil boyama endüstrisi 4000 yıldan uzun süredir varlığını sürdürmektedir. Son 150 yıl hariç, boyalar doğal kaynaklardan elde edilmiştir. Boyalardaki büyük değişim, 1856 yılında William Henry Perkin'in, birçok tropikal ülkenin büyük bir sorunu olan sıtma hastalığını tedavi etmek için kullanılan bir ilaç olan Kinin'i sentezlemenin bir yolunu bulmaya çalışırken Mauve'in keşfetmesinin ardından gerçekleşmiştir. Bu nedenle, Henry Perkin, Kinin sentezlemeye çalışırken yeni nesil bir boya üretmiştir. Boyalar, hidro veya yağda çözünen sentetik organik bileşiklerdir, pigmentler ise çözünmez, parçacık formunda kalırlar. Tekstilde farklı ürünleri renklendirmek için farklı organik boyalar kullanılmaktadır. Kimyasal yapıları çeşitlidir, örneğin çok farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip azo ve nitro boyalar, ftalosiyanın ve diarilmetan boyalar gibi. Boyalar, ışığı absorplayabilen ve görünür bölgeye renk veren karmaşık doymamış organik maddelerdir (Benkhaya et al., 2020: 1).

2.2. Boyaların Sınıflandırılması

Boyalar, görünür spektrumdaki (400–700 nm) ışığı absorplayan bir veya daha fazla kromofora sahiptir. Kromoforlar, azo (-N=N-), karbonil (-C=O), sülfür (C=S), azot içeren fonksiyonel gruplar (NO veya N-OH) ve nitro (-NO₂ veya NO-OH) gruplarına dahil edilmiş azot (N), oksijen (O) ve kükürt (S) gibi atomları içerir. Kromofor grupları doymamıştır ve rezonansa giren tek ve çift bağların ardışık bir şekilde düzenlendiği heteroatomlardan veya

heteroatom gruplarından oluşur ve bu da görünür ışığın emilmesine olanak tanır. Bir kromofor, spektrumun görünür aralığında belirli bir dalga boyunda ışığı absorpladığı için renklidir (Alzain vd., 2023:674).

Sulu bir çözeltideki az miktarda boya, yüksek bir molar sönüm katsayısına karşılık gelen canlı bir renk üretebilir. Renk ve dolayısı ile boyaların tespiti, görünür spektrum spektrofotometrisi, kromatografi (genellikle yüksek performanslı sıvı kromatografisi) ve yüksek performanslı kapiler elektroforez ile ölçülebilir (Pereira ve Alves, 2011:114).

Azo boyalar gibi sentetik boyalar önemli yapısal çeşitlilikler gösterirler ve bu nedenle önemli ölçüde farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olabilirler. Çizelge 2.1, sentetik boyaların sınıflandırmasını belirleyen ana kromoforları göstermektedir. Çoğu boyanın, renkten sorumlu olmayan ancak rengin yoğunluğunu artıran okzokrom grupları vardır; aslında, "okzokrom" kelimesinin anlamı "renk güçlendirici"dir. Bu gruplar arasında hidroksiller (-OH), aminler (-NH₃), karboksiller (-COOH) ve sülfonatlar (HSO₃) bulunur. Çoğu kromofor elektron alıcısıdır, oysa okzokrom grupları genellikle molekülün karşı tarafındaki elektron alıcılarıdır. Bu gruplar ayrıca bileşiğe kumaşın liflerine daha yüksek bir afinite kazandırma gibi kritik bir özelliğe sahiptir. Boya molekülünün bir diğer önemli parçası da kromojendir; bu aromatik bir yapıdır, genellikle benzen, naftalin veya antrasendir. Sentetik boyalar önemli yapısal çeşitlilik gösterir ve bu nedenle çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Azo boyalar, endüstriyel ölçekte en sık kullanılan boya sınıfıdır (Alzain vd., 2023:674).

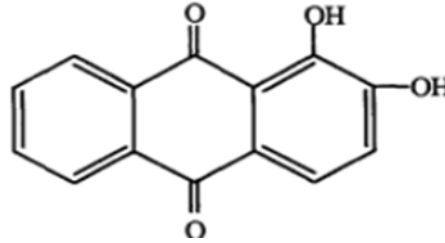
Çizelge 2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Grupların Sınıflandırılması

Kimyasal Grup	İçerdikleri Bağlar
Azo Grubu	-N=N-
Nitro Grubu	-NO ₂ (veya =NO·OH)
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Etilen Grubu	=C=C=
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N
Karboksil Grubu	=C=O

Kaynak: (Erkurt, 2006:2)

2.2.1. Doğal ve Sentetik Boyalar

Doğal boyalar, bitkilerden, minerallerden, omurgasızlardan vb. elde edilen boyalardır. Bu boyalar kökler, meyveler, kabuklar, yapraklar ve odun gibi çeşitli bitki parçalarından elde edilebilir. Mantarlar ve likenler de boya kaynaklarıdır. Örneğin Alizarin (kök boya bitkisinden elde edilir), Mavi boya (İndigo), kırmızı boya veya Karmin kırmızısı (karmik asit) coccus cacti'den elde edilir ve kırmızı (böceklerden elde edilir). Doğal boyalar sayıca azdır ve sınırlı tonları/renkleri vardır. Doğal boyar maddelerin ilk örneği alizarin boyasıdır ve *indigo rubia tinotoium*'dan elde edilmiştir (Cengiz, 2001:2).



Şekil 2.1. Alizarin

Laboratuvarda hazırlanan sentetik boyalar çok sayıda renk tonuna sahiptir. Sentetik boyalar için başlangıç malzemesi kömür katranı damıtılmasından elde edilebilir. Sentetik boyalar yapay boyalar olarak da isimlendirilebilir. Bunlar bir laboratuvarda oluşturulan veya

çeşitli endüstrilerde kullanım için üretilen boyalardır. Örnekler arasında asidik, azo, bazik, mordan vb. boyalar bulunur (Barni ve diğerleri, 1991:98).

Doğal ve sentetik boyalar, tekstil boyamada kullanılan iki ana renk grubudur. Doğal boyalar, tarih öncesi çağlardan beri gıda malzemelerini, deri, yün, ipek ve pamuk gibi tekstilleri renklendirmek için kullanılmıştır. Bazı tehlikeli sentetik boyalardan kaçınma konusunda artan çevre bilinci nedeniyle, tekstil ürünlerinde alerjik olmayan, toksik olmayan ve çevre dostu doğal boyaların kullanımı büyük önem kazanmıştır. Günümüzde, tekstil ürünlerini renklendirmek için sentetik bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşikler biyolojik olarak parçalanmadıkları ve kanserojen oldukları için su kirliliğinin ve atık yönetimi sorunlarının en önemli nedenleri arasında sayılmaktadır. Bu sorunları çözmek için doğal boyalar kullanılabilir. Çoğunluğu doğal olan bitkisel boyalar çoğunlukla kök, gövde, tohum, kabuk, yaprak ve odun gibi çeşitli bitki parçalarından elde edilir. Böcekler, salyangozlar, mantarlar ve diğer biyolojik türlerde doğal boya kaynağı olarak kullanılabilir (Merdan vd., 2016:1; Kishor ve ark., 2021: 3).

Kimyasal boyama proseslerinden önce, doğal kaynaklar tekstil boyası tedariklerinin önemli bir bölümünü oluşturmaktaydı. 1800'lü yılların ortalarında Perkin tarafından ilk defa kimyasal boya eldesi ile beraber dünya genelinde sentetik boya üretimi hızla artmaya başlamıştır. Sentetik boyaların yıllık üretimi, dünya çapında artan talep nedeniyle artmaya devam etmektedir. Sentetik boyalara aşırı derecede bağımlı olan endüstriler arasında tekstil, kağıt, dergi, kozmetik ve gıda (Merdan vd., 2016:1; Kishor ve ark., 2021: 3) sektörleri sayılabilir.

Özellikle tekstil atıkları hem hacim hem de içerik temelinde Güneydoğu Asya Milletleri Birliği (ASEAN) ülkelerinde en büyük atık su kaynaklarından biri olarak tanımlanmıştır. Bugüne kadar literatürde yaklaşık 10000 farklı sentetik boya türü bildirilmiştir (Parimelazhagan vd., 2022: 1; Yusop ve diğerleri, 2022:6). Sudaki çözünürlüklerine göre sentetik boyalar katyonik (bazik boyalar), anyonik (asit, direkt ve reaktif boyalar) ve noniyonik (küp ve dispers boyalar) olarak ayrılabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Sentetik boyaların sınıflandırılması

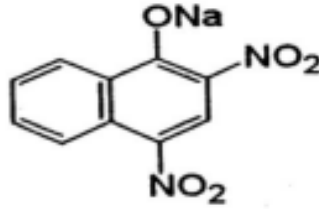
Kaynak: (Khan vd., 2024:4)

2.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyalar

Boylar genellikle iki temel bileşenden oluşan küçük yapıli moleküllerdir. Bu bileşenler rengin kaynağı olan kromofor ve boya molekülünü kumaşa bağlayan fonksiyonel gruptur (Kocaer ve Alkan, 2002:48). Kromofor gruplar doymamış yapıya sahip fonksiyonel gruplardır. Kromofor gruplar kimyasal yapılarına göre yedi temel sınıfa ayrılırlar.

2.2.2.1. Nitro Grubu Boyalar

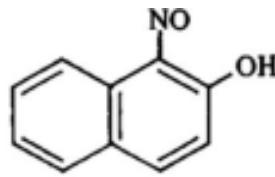
Kromofor grubu olarak =NO·OH veya -NO₂ içeren moleküllerdir. Şekil 2.3.'de kimyasal yapısı verilen Acid Yellow 24 nitro grubu boyalara örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.3. Acid Yellow 24

2.2.2.2. Nitroso Grubu Boyalar

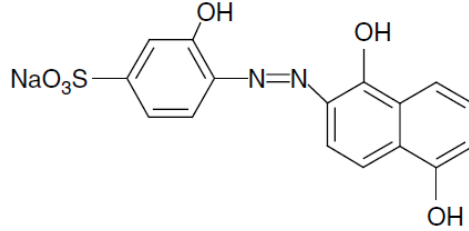
Kromofor grubu =N-OH veya -NO grubunu içeren boyalar nitroso grubu boyalardır. Şekil 2.4.'de kimyasal yapısı verilen 1-nitroso-2-naftol; nitroso grubu boyalara örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.4 1-nitroso-2-naftol

2.2.2.3. Azo Grubu Boyalar

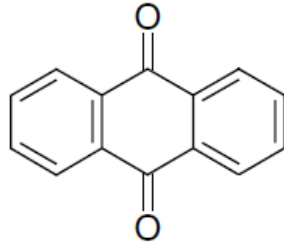
Azo grubu (-N=N-) olup, boya sınıfları içerisinde en yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip olan kromofor gruplardan biridir. Şekil 2.5.'de kimyasal yapısı verilen Mordan Siyah 9 azo grubu boyalara örnek olarak verilebilir.



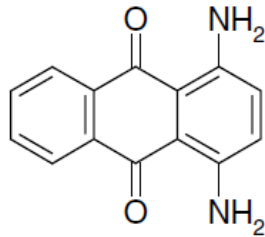
Şekil 2.5. Mordan Siyah 9

2.2.2.4. Antrokinon Boyalar

Kromofor grup olarak aşağıda verilen Şekil 2.6.'da gösterilen antrokinon yapısını taşırlar. Antrokinon grubu antresan halkasının yükseltgenmesi ile oluşmaktadır. Literatür incelendiğinde antrokinon yapısı boyalarına ait çok sayıda örnek vardır. Şekil 2.7.'de kimyasal yapısı verilen Dispers Viyole antrakinon grubu boyalara örnek olarak verilebilir.



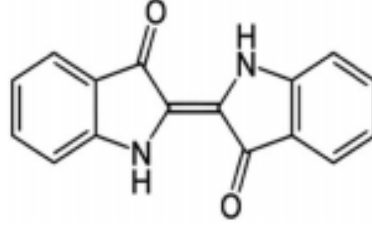
Şekil 2.6. Antrokinonun kimyasal yapısı



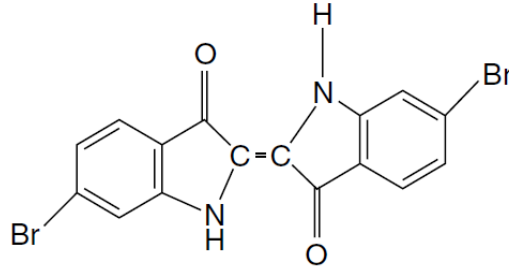
Şekil 2.7. Dispers Viyole

2.2.2.5. İndigo Boyalar

Bitkisel kökenli boya gruplarından biridir. Kök boyası olarak da gruplandırılabilir. Kromofor yapı olarak Şekil 2.8’de gösterilen indigo fonksiyonel grubunu taşırlar. Şekil 2.9.’da bir indigo boyası örneği olan Trian Pembe boyasının kimyasal yapısı verilmiştir.



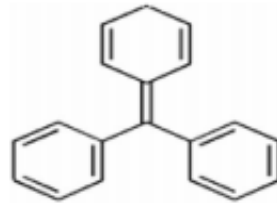
Şekil 2.8. İndigo çekirdek yapısı



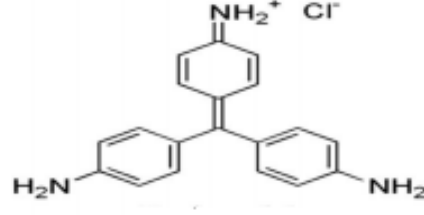
Şekil 2.9. Trian Pembe

2.2.2.6. Triarilmetan Grubu Boyalar

Bu boya grubu kromofor yapı olarak aşağıda Şekil 2.10.’da verilmekte olan triarilmetan fonksiyonel grubunu taşırlar. Kimyasal yapısı Şekil 2.11’de verilen Basic Red 9; triarilmetan grubu boyalara örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.10. Triarilmetanın kimyasal yapısı



Şekil 2.11. Basic red 9

2.3. Su Arıtım Yöntemleri

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: 8). 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 2.2). Arıtılmış atık su genellikle tarımsal arazileri ile park ve bahçelerin sulanmasında, yeraltı suyu besleme işlemlerinde, araç yıkama işlemlerinde, yangınla mücadele ve inşaat faaliyetleri gibi alanlarda kullanılmaktadır. Yine arıtılmış sular termik santrallerde soğutma amaçlı da kullanılabilir (Kesari vd., 2021: 208).

Çizelge 2.2. 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: 130-134)

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.

Aktif karbon türleri, yüksek özgül yüzey alanları, gözeneklilikleri, kimyasal ataletleri ve termal kararlılıkları nedeniyle hava ve su kirliliği kontrolünde adsorbent olarak, kimya ve petrokimya endüstrilerinde katalitik destekler olarak çeşitli alanlarda birçok uygulamaya

sahiptir. Su arıtma çalışmalarında, farklı organik ve inorganik bileşiklerin giderilmesi için kullanılan başlıca teknolojilerden biri aktif karbon ile adsorpsiyondur. Adsorpsiyon prosesinden sonra kullanılan aktif karbonun su sisteminden ayrılması ve rejenerasyonu gerekir. Ancak, ayırma işlemleri genellikle filtrasyon veya santrifüjleme gibi karmaşık prosedürleri içerir. Ek olarak, kirleticilerin sudan adsorpsiyon oranını artırmak için, genellikle toz aktif karbon gibi oldukça küçük parçacık boyutuna sahip aktif karbon kullanılır. Ne yazık ki, bu durum filtrelerin tıkanmasına veya katı parçacıkların kaybına yol açabilir. Aktif karbon ayırma sorununu çözmek için, son zamanlarda çok sayıda araştırma manyetik olarak ayrılabilir aktif karbonların üretimine odaklanmıştır. Literatür çalışmaları manyetik ayırma yöntemi kullanımının bu sorunu büyük ölçüde ortadan kaldırdığını göstermektedir (Huy vd., 2011:1; Luo vd., 2006:1; Fuertes ve Tartaj, 2006:1).

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon önemli bir kimya ve kimya mühendisliği birim operasyonudur ve enerji, çevre ve ilaç sektörlerinde yaygın olarak kullanılır. Çevre kapsamındaki çalışmalarda adsorpsiyon, atık sudan çeşitli kirleticileri seçici olarak uzaklaştırması amacıyla yaygın olarak kullanılır. Literatür verileri incelendiğinde ağır metallerin, pestisitlerin, uçucu organik bileşiklerin, boya moleküllerinin, ilaç etken maddelerin ve nitratların atık sudan geri kazanılması ile ilgili çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır (Murphy vd., 2023:1).

Atık suların arıtılmasında kullanılan ve önceki bölümde Çizelge 2.2'de verilen yöntemler incelendiğinde her yöntemin kendi içinde avantaj ve dezavantajları vardır. Bu tekniklerin birçoğunun çalıştırılması ve bakımı maliyetlidir. Adsorpsiyon tahliyesi, uzmanlaşmış basitliği, tehlikeli sonuçların olmaması ve sudan çok çeşitli kirleticileri gidermedeki etkinliği nedeniyle bir seçenek olarak çekici bir arıtma stratejisidir.

Adsorpsiyon, basit ve anlaşılır, ölçeklendirilmesi kolay ve eser düzeyde dahi su kirleticilerini gidermede etkili olduğu için standart atık su arıtma yaklaşımı haline gelmiştir. Adsorbentler, çimen atığı, ceviz kabuğu, pirinç kabuğu veya yosun atığı gibi biyokütlelerden veya kırmızı çamur ve sinek artıkları gibi endüstriden elde edilebilir. Bu tür biyoadsorbentler, farklı tür ve kimyasal yapıdaki boya gidermede yüksek bir kapasite sergilemiştir, ancak biyokütle kaynaklı adsorbentler, adsorpsiyon yeterliliğini artırmak için ön işlem uygulamaları gerektirebilir (Agarwala ve Mulky, 2023:1-2).

Biyolojik adsorpsiyon teknolojileri, çevre dostu ve maliyet etkinliği nedeniyle son yıllarda uygulanabilir bir seçenek olarak daha fazla tercih edilmektedir. Biyosorbentler sıcaklık ve pH aralıklarına uyum sağlar ve düşük konsantrasyonlu kirleticileri seçici bir şekilde bağlar. Kirletici iyonlarının hücre duvarlarında bulunan proteinlerde, üronik asitlerde ve polisakkaritlerde bulunan fonksiyonel gruplarla pasif etkileşimi biyosorpsiyonu sağlar. Aktif fonksiyonel grupların türü adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkilidir (Agarwala ve Mulky, 2023:2).

Aktif karbonla adsorpsiyon, yüksek kaliteli arıtılmış atık su üretme kabiliyeti nedeniyle popüler bir denge ayırma tekniği haline gelmiştir. Aktif karbon mükemmel bir adsorbent olmasına rağmen elde edilme türüne bağlı olarak maliyetli olabilir ve bu nedenle turba, odun yongaları ve silika jel gibi daha ucuz adsorbent alternatifleri geliştirilmektedir.

Adsorpsiyon, sıvı-katı, sıvı-gaz, sıvı-sıvı veya gaz-katı olabilen iki fazın arayüzünde moleküllerin birikmesidir. Örneğin, katı-sıvı sisteminde adsorpsiyonun meydana gelmesi, çözüldüden çözünen maddeleri uzaklaştırıp katı yüzeyde biriktirme yeteneğine sahiptir. Adsorpsiyon, boya atık sularının giderilmesinde en başarılı işlemlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Son yıllarda, adsorpsiyon sadece tekstil boya atık sularının arıtımı için kullanılmakla kalmamış, ayrıca atık sudan içme suyu eldesi için su arıtan büyük endüstriyel şirketler tarafından kullanılır olmaktadır (Agarwala ve Mulky, 2023:1-2; M. A. Al-Ghouti & Da'ana, 2020:1-3).

Geleneksel yöntemlerle atık sulardan boyanın uzaklaştırılmaması nedeniyle, adsorpsiyon en güvenilir arıtma yöntemi haline gelmiştir. Başlangıçta, adsorbentlerin çok pahalı olması nedeniyle adsorpsiyon pek önerilmemiştir. Ancak, son yıllarda yapılan araştırmalar ve ortaya çıkan gelişmeler düşük maliyetli ve yüksek verimli adsorbentlerin keşfedilmesine yol açmıştır. Bu nedenle, boya atık sularının giderilmesinde en ekonomik arıtma yöntemlerinden biri haline gelmiştir. Boya atık sularının arıtılmasında adsorbent olarak kullanılabilen birçok malzeme türü vardır, ancak en genel tür aktif karbondur.

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon; boya ile adsorbent arasında gerçekleşen çekim türlerine göre iki şekilde incelenir.

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatlar ve adsorbentler arasında var olan moleküller arası kuvvet nedeniyle oluşan bir döngüdür. Dipol-dipol kuvvetleri ve Van Der Waals etkileşimi gibi tüm zayıf elektrostatik etkileşimleri ifade eder. Herhangi iki parçacık arasında van der Waals kuvveti bulunduğundan, gerçek adsorpsiyon herhangi bir güçlü substrat üzerinde meydana gelebilir. Adsorpsiyon, moleküller arası etkileşimlerin bir sonucu olarak meydana gelir ve sonuç olarak; düşük adsorpsiyon ısı, hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon oranları ile sınırlayıcı güç olağanüstü derecede yüksek değildir. Adsorplanan maddenin desorbe edilmesi daha kolaydır, bu da onu kısmen geri dönüşümlü hale getirir (Alaqrbeh, 2021:2; Berger ve Bhowan, 2011:2).

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent ve çözünen moleküller arasındaki moleküller arası etkileşimler, çözünen moleküller arasındaki kuvvetten daha güçlü olduğunda saf bir sıvı fazından meydana gelir. Genellikle, fiziksel adsorpsiyon süreci ekzotermiktir ve bu durumda aktivasyon enerjisi gerekmediğinden, süreç ısı dağılımı ile kolaylaştırılır ve hızlı bir şekilde

ilerler. Denge basıncında, sıcaklık arttıkça adsorplanan miktar azalmalıdır. pH fiziksel adsorpsiyonu etkiler (Agarwala ve Mulky, 2023:3).

3.1.2. Kemisorpsiyon (Kimyasal Adsorpsiyon)

Kemisorpsiyon, bir adsorbatın elektron paylaşımı veya transferi yoluyla bir substrata kovalent olarak bağlanmasıyla meydana gelir. Kemisorpsiyonun fiziksel adsorpsiyondan daha az yaygın olmasına rağmen, kemisorpsiyondaki etkileşimlerin genliği önemli ölçüde daha büyüktür. Kemisorpsiyon, sıvının yüzeyi ile çözünen moleküller arasında var olan kimyasal kuvvetlere dayanır. Kemisorpsiyon meydana geldiğinde, ΔH_{ads} (adsorpsiyon ısı) onlarca veya yüzlerce kat daha fazla olabilir. Oda sıcaklığında en belirgindir. Bunu tersine çevirmek için büyük bir sıcaklık artışı gerekir (Agarwala ve Mulky, 2023:3).

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden En Önemli Faktörler

Adsorpsiyon sürecini belirleyen faktörler arasında adsorplanan maddenin (adsorbatın) türü, adsorbanın (adsorbentin) türü, çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç adsorbat derişimi, karıştırma hızı ve süresi, adsorbent miktarı, yüzey yapısı ve genişliği, ortam basıncı ve çözelti yüzey gerilimi sayılabilir.

3.2.1. Adsorbent

Adsorbentlerin verimliliğini açıklayabilmek için karakterize edilmeleri oldukça önemlidir. Gözenek hacimleri, yüzey alanı, yüzeylerin fonksiyonel grupları, pH, Toplam Organik Karbon (TOC), element analizi, su buharı adsorpsiyonu, azot adsorpsiyonu, nem içeriği gibi yapısal ve fizikokimyasal özellikleri karakterize etmek için bazı yöntemler geliştirilmiştir (Akhtar vd., 2021:4; Bose vd., 2023:5).

Kirleticileri gidermek için seçilen adsorbentler çeşitli bileşiklerden, materyallerden ve atıklardan hazırlanabilir. Kirleticinin fiziko-kimyasal yapısı, toksisitesi ve kalıcılığına bağlı olarak adsorbent seçimi gerçekleştirilir. Adsorbent seçimi aynı zamanda maliyet etkinliğine ve adsorpsiyon kapasitesine de bağlıdır. Boyaların etkili giderimini tanımlayan özelliklerden bazıları yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek yapısı ve işlevselliktir (Bose vd., 2023:2).

3.2.2. Ortam pH'ı

Çözelti pH'ı, boya ve diğer adsorbat türlerinin adsorpsiyonunun en önemli parametresi olarak kabul edilir. Çözelti pH'ının, kirleticilerin tasarlanmış/değiştirilmiş adsorpsiyonunu etkilediği açıklanmıştır. Bu, pH'a bağlı olan zenginleştirilmiş birçok fonksiyonel gruplarla ilişkilidir. Bu nedenle, adsorbent ve kirletici türün yüzeyindeki iyonizasyon ve yüzey yükü pH'a bağlıdır ve kirleticileri ortadan kaldırmak için sorpsiyon kapasitesinin farklılaşmasına katkıda bulunur.

3.2.3. Adsorbent Miktarı

Adsorbent miktarı, giderim verimliliğini etkileyen önemli bir parametredir (Deveci ve Kar, 2013: 193). Literatür çalışmaları adsorpsiyon verimliliğinin adsorbent dozundan önemli derecede etkilendiğini göstermektedir. Ma ve diğerleri 2020 yılında yapmış oldukları çalışmada pirinç kepeği bazlı manyetik kompozit adsorbent kullanarak sulu çözeltilerden reactive blue 4 ve crystal violet boyalarının giderimini araştırmışlardır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmada adsorbent dozunun reactive blue 4 ve crystal violet boyalarının giderilmesi üzerindeki etkisi 0,5–3,5 g/L aralığında değerlendirilmiştir. Hem reactive blue 4 hem de crystal violet boya giderim verimlilikleri adsorbent dozu ile pozitif korelasyon göstermiş ve 1,5 g/L'lik bir adsorbent dozunda kademeli olarak dengeye yaklaşmıştır. 1,5 g/L'lik bir adsorbent dozunda, boya giderme verimliliği yaklaşık %90'a ulaşmıştır ve adsorbent dozu daha da artırıldıkça boya gideriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Ming vd., 2020:8). Ayrıca, adsorbent dozunu arttırmanın kirletici türü gidermek için mevcut aktif bölgeleri artırdığı bilinmektedir. Yüksek miktarda adsorbent, toksik metallerin, antibiyotiklerin ve organik kirleticilerin sorpsiyon verimliliği üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, adsorpsiyon sürecinin uygulama verimliliğini arttırmak ve adsorbent üretim maliyetlerini en aza indirmek amacıyla önemli bir deneysel faktör olan ideal adsorbent miktarını belirlemek oldukça önemlidir.

3.3. Adsorpsiyon İzoterm ve Kinetik Modelleri

Çok aşamalı adsorpsiyon tasarım hesaplamaları, adsorplanan adsorbat miktarı, dengedeki adsorbatın çözelti konsantrasyonu ve herhangi bir zamanda adsorplanan miktarı sıcaklık, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve adsorbent miktarı gibi çalışma değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak tahmin edebilen uygun bir teorik ifade gerektirir. Uygun bir teorik adsorpsiyon izotermi, katı fazda ve sıvı fazda çözünen maddenin denge konsantrasyonunu hesaplamaya yardımcı olabilirken, herhangi bir zamanda adsorplanan adsorbat miktarı, sözde

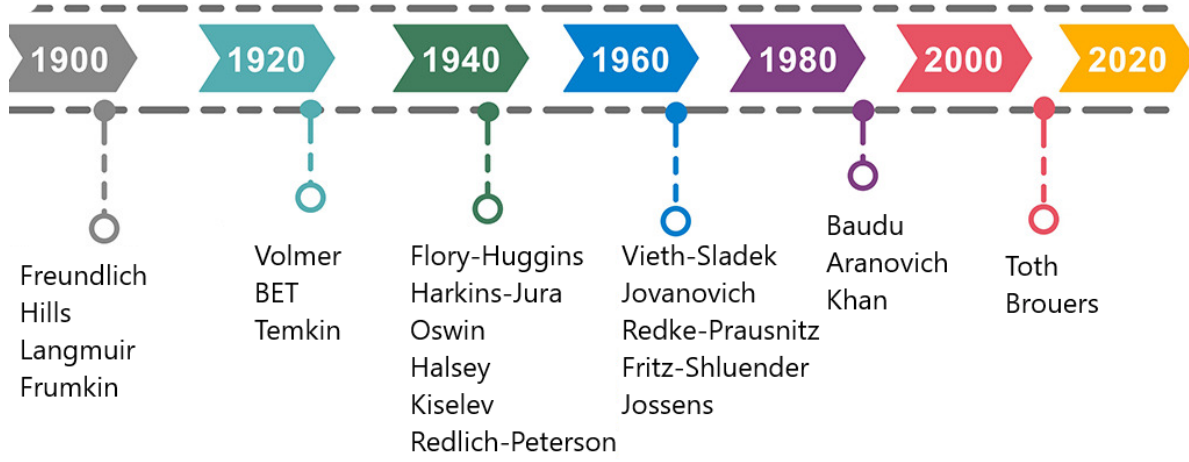
birinci derece, sözde ikinci derece veya difüzyon tabanlı modeller gibi herhangi bir teorik adsorpsiyon kinetiğinden elde edilebilir (Murphy vd., 2023:17408).

Optimum adsorbent miktarının belirlenmesi adsorpsiyon sürecinin maliyetini kontrol etmek amacı için önemlidir. Bu nedenle, adsorbent miktarının optimize edilmesi amacıyla deneysel denge verilerine en uygun teorik izotermi belirlemek esastır. Temas süresini optimize etmek içinde, deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kinetik verilerine en uygun teorik kinetik ifadeyi belirlemek esastır.

Adsorpsiyon çalışmalarında en önemli zorluk ve sınırlamalardan biri, yüksek verimlilik sağlayan ve düşük maliyete sahip en uygun adsorbenti belirleyebilmektir. Bunun yanı sıra adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması, adsorbent-adsorbat arayüzünde meydana gelen etkileşimleri açıklayabilmek açısından oldukça önemlidir. Bu etkileşimleri tanımlayabilmek için adsorpsiyon izoterm çalışmaları gerçekleştirilir. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları adsorpsiyonun özelliklerini, denge verilerini, adsorbatın adsorbent ile nasıl etkileşime girdiğini açıklamaktadır. Böylece adsorbent kullanımının optimize edilmesini sağlar (Crini ve Badot, 2008: 401-402).

Adsorpsiyon prosesinin önemi ve yaygın bir şekilde kullanılması, yıllar içerisinde adsorpsiyon izotermelerinin modellenmesi için çok sayıda ve kapsamlı çalışmaların yapılmasına neden olmuştur. Yıllar içerisinde türetilen adsorpsiyon izotermeler modelleri kronolojik olarak aşağıda gösterilen Şekil 3.1’de verilmiştir (Majd vd., 2022: 151334).

ADSORPSİYON İZOTERMLERİ



Şekil 3.1. Yıllar İçinde Geliştirilen İzoterm Modelleri

Kaynak: (Majd vd., 2022).

Bu çalışmada RBBR boyasının magnetik modifiye aktif karbon kullanılarak adsorpsiyonu için gerçekleştirilen süreç kapsamında 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 incelenmiştir.

Langmuir İzoterm Modeli

Bilimsel temelli bir adsorpsiyon izoterminin türetilmesi ilk olarak 1918 yılında Langmuir tarafından gerçekleştirilmiştir. Langmuir izotermi yüzyıl önce ortaya konmasına rağmen günümüzde literatürde en yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon izoterm denklemi olmaya devam etmektedir. Bunun en önemli nedeni farklı türdeki adsorpsiyon verilerini oldukça başarılı bir şekilde açıklayabilmesinden kaynaklanır. Ayrıca izoterm denkleminin basitliği, ayarlanabilir faktörlerin tahmin edilebilme kolaylığı hala yaygın olarak kullanılma sebeplerindedir (Czepirski vd., 2000: 1099).

İlk önerilen izotermlerden biri olan Langmuir izoterm modeli, adsorbat ve adsorbenti ideal bir şekilde varsayar ve bu model homojen yüzeyler için kullanılır. Bu izoterm modelinin bir diğer varsayımı, adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinin geri çevrilebilir olmasıdır (Majd vd., 2022:17)

Langmuir izoterm modeli genellikle gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlar. Bu deneysel model, adsorpsiyonun yalnızca belirli yerleştirilmiş yerlerde meydana gelebildiği tek tabakalı adsorpsiyonu varsayar. Langmuir izoterminin türetilmesi, her molekülün sabit entalpiler ve sorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip olduğu homojen adsorpsiyonu temsil eder. Bir denge doyma noktası olan plato ile karakterize edilir (Saruchi & Kumar, 2016: 325). Langmuir'e göre; gaz tabakası katı yüzey üzerine adsorplandığında monomoleküler bir tabaka yapısı oluşturur. Adsorbent yüzeyi homojendir ve tüm yüzey alanı aynı özelliklere sahiptir. Adsorbe edilmiş adsorbat molekülleri arasında herhangi bir etkileşim olmadığı kabul edilir. Adsorpsiyon sürecinin başında adsorbent üzerine çarpan tüm adsorbat molekülleri hızlı bir şekilde adsorbent yüzeyinde tutunabilir. Bu tutunmanın sebebi genellikle zayıf etkileşimlerdir. Adsorpsiyon süreci ilerledikçe adsorbent serbest halde boş kalan yüzeyine ve fonksiyonel gruplarına çarpan moleküller tutunabilir. Adsorpsiyonun tamamının aynı mekanizma yolu ile gerçekleştiği kabul edilir (Langmuir, 1918: 1401). Langmuir izotermi, denge koşullarında sıvı fazdaki ve katı fazdaki çözünen konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi incelemek için en sık kullanılan doğrusal ifadedir ve Langmuir modelinin iyi bilinen ifadesi şu şekilde verilmektedir (Savran et al., 2017:20):

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3.1)$$

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 grafiği ve bu grafiğe ait bir doğru denklemi elde edilir. Doğrunun eğim değeri ve kesim noktasından q_m ve K_L bulunur. Langmuir izoterminin türü, ayırma faktörü R_L olarak adlandırılan boyutsuz sabitten hesaplanır. Webber ve Chakkravorti tarafından tanımlanan ayırma faktörü R_L değerinin hesaplanması için Langmuir izoterminden hesaplanan K_L değeri $R_L = 1/(1 + K_L.C_0)$ eşitliğinde yerine konular. R_L değeri boyutsuz ayırma faktörü olarak isimlendirilir ve R_L değeri izoterm türünü gösterir. Eğer $R_L = 1$ ise doğrusal izotermi gösterir, eğer $R_L = 0$ ise izoterm geri döndürülemez olduğunu gösterir, eğer değer " $0 < R_L < 1$ " ise uygun izotermi gösterir ve eğer $R_L > 1$ ise uygunsuz izotermi gösterir. (Saruchi ve Kumar, 2019: 326).

Freundlich İzoterm Modeli

Ampirik sonuçlara dayalı olarak önerilen ve ilk geliştirilen izoterm modellerin biri olan Freundlich izoterm modeli; heterojen adsorbat yüzeyinde adsorpsiyon özelliklerini açıklamak için kullanılır. Bu izoterm, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu karakterize etmek için yaygın olarak ampirik bir denklem olarak kullanılmıştır (Proctor ve Toro-Vazquez, 1996: 1627). Freundlich izoterm eşitliği aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3.2)$$

Yukarıda verilen eşitlikte C_e terimi adsorpsiyon sürecinin sonunda çözeltide kalan serbest adsorbat derişimini (mg g^{-1}), q_e terimi birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen adsorbatın miktarını (mg g^{-1}), K_F terimi Freundlich izoterm sabitini ve n terimi ise adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir. Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmış matematiksel eşitliği kullanılarak $\log C_e$ değerlerine karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğim değeri $1/n$ değerinin, kesim noktası değeri ise $\log K_F$ değerinin hesaplanması için kullanılır. $1/n$ değeri heterojenite faktörü olarak adlandırılır ve 0-1 arasında değer alır. $1/n$ değerinin sıfıra yakın olması yüzeyin heterojen olduğunun göstergesidir (Freundlich, 1906: 1107). n teriminin birimi yoktur. Yüzey heterojenliğine bağlı olarak n değeri birden büyük olabilir. Freundlich modeli, adsorpsiyon enerjisinin yüzeyden uzaklaştıkça üssel olarak azaldığını varsayar. n değeri arttığında, adsorpsiyon izotermi hızla doygunluğa ulaşır ve adsorplanan kirletici miktarı küçülür (Belmabrouk vd., 2022:65).

Temkin İzoterm Modeli

Temkin izoterminin türetilmesiyle ilgili iki önemli varsayım vardır (Chu 2021): (1) Katı yüzeyde heterojen bağlanma bölgelerinin düzgün bir dağılımı vardır; (2) Bağlanma enerjisi farklı bağlanma bölgeleri arasında doğrusal olarak değişir. Temkin izotermi genellikle kirleticilerin çevresel adsorpsiyonunu karakterize etmek için kullanılır (Chu, 2021:13140; Ganthavee & Trzcinski, 2024:1093). Temkin izoterm modeli, adsorbent-adsorbat etkileşimini, tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının yüzey kapsamıyla doğrusal olarak azaldığı şekilde açıklar. (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.

$$qe = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (3.3)$$

Yukarıda verilen Temkin eşitliğinin doğrusallaştırılmış şekli ile $\ln C_e$ değerlerine karşı q_e değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğimi B sabitini, kesim noktası ise $B \ln A_T$ değerini verir (Temkin, 1940: 356).

Dubin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli

Dubin-Radushkevich eşitliği, Polanyi potansiyel adsorpsiyon teorisinin bir uyarlaması olarak ortaya çıkmıştır. Dubinin ve çalışma arkadaşları tarafından mikro gözenekli katıların adsorpsiyon özelliklerini açıklamak için kullanılmıştır. Gaz moleküllerinin katılar üzerine adsorpsiyon sürecini tanımlayan ampirik bir izoterm modeli olduğu varsayılmıştır (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Genellikle hem heterojen hem de homojen yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyon sürecini açıklamak için uygulanabilir. Bu izoterm modelinin en önemli faydası da adsorpsiyon prosesinin fiziksel mi yoksa kimyasal iyon değişimi mi ile gerçekleştiğini açıklayabilmesidir (Tunçeli vd., 2022:197).

Dubin-Radushkevich izoterm modeli, belirli bir adsorbent-adsorbat bileşimi için adsorpsiyon denge ilişkisinin, sıcaklıktan bağımsız olarak adsorpsiyon potansiyeli (ϵ) kullanılarak ifade edilebileceğini dikkate alır. Adsorpsiyon potansiyelini gösteren ϵ değeri aşağıdaki verilen matematiksel eşitlik ile hesaplanabilir (Piccin vd., 2011: 297). Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin matematiksel ifadesi ise aşağıda verilmektedir:

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.4)$$

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

Verilen eşitliklerde;

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

ϵ : Denge 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 çözültide kalan maddenin derişimi (ppm, mg/L)

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Dubin-Radushkevich izoterm modelinin incelenmesi amacıyla E^2 değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen grafiğe ait doğru denkleminin eğim değerinden β değeri hesaplanırken, kesim noktası değerinden q_m değeri hesaplanır. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal yada fiziksel olup olmadığı hakkında bilgi veren ortalama serbest enerji değeri (E) Dubin-Radushkevich izoterm eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (3.5)$$

Yukarıda verilen formül yardımı ile hesaplanan E değerleri; $8 \text{ kJ/mol} \leq E \leq 16 \text{ kJ/mol}$ aralığında ise adsorpsiyon sürecinin kimyasal bir iyon değişimi ile gerçekleştiği gösterirken eğer $E < 8 \text{ kJ/mol}$ değerinden daha düşük ise adsorpsiyon sürecinin fiziksel temelli olduğu söylenebilir (Puccia ve Avena, 2021: 2).

İki sabit içeren adsorpsiyon süreçleri için izoterm ve kinetik parametrelerin doğrusal ifadeler yardımı ile doğrusal regresyon analizi kullanılarak basit bir şekilde elde edilebileceği açıktır. Eğer teorik ifade iki parametreden daha fazlasını içeriyor ise, izoterm parametrelerini elde etmek için doğrusal olmayan regresyon analizleri kullanılabilir. Doğrusal olmayan regresyon analizi için araştırmacılar genellikle deneysel veriler ile tahmin edilen izoterm veya kinetik arasındaki hata dağılımının uygun bir hata fonksiyonunu optimize ederek en aza indirileceği yineleme tekniklerine güvenirlir (Murphy vd., 2023:3).

3.4. RBBR ile İlgili Literatür Çalışmaları

Sentetik boyaların yıllık üretimi, dünya çapında artan talep nedeniyle gün geçtikçe artmaya devam etmektedir. Sentetik boyalara aşırı derecede bağımlı olan ve büyük miktarda atık su oluşumuna neden olan endüstriler arasında ilk akla gelen tekstil endüstrisidir. Özellikle tekstil atıkları hem hacim hem de içerik temelinde Güneydoğu Asya Milletleri Birliği (ASEAN) ülkelerinde en büyük atık su kaynaklarından biri olarak tanımlanmıştır (Parimelazhagan vd., 2022).

Antrakinin yapısındaki boyalar, azo boyalarından sonra tekstil boyalarının ikinci en önemli sınıfını oluşturur. Neredeyse tüm görünür spektrumda geniş bir renk yelpazesine sahiptirler, ancak en yaygın olarak mor, mavi ve yeşil renkler için kullanılırlar (Santos vd., 2004:1-2). RBBR, polimerik boyaların üretiminde sıklıkla başlangıç malzemesi olarak kullanılan endüstriyel açıdan önemli bir boyadır. RBBR bir antrasen türevidir ve insan ve hayvan sağlığı açısından son derece toksik olan dirençli organo-kirletici sınıfını temsil eder

(Osma vd., 2010:8509). Reaktif boya RBBR, Reaktif mavi 19 olarak da bilinen vinil sülfon bazlı bir formazan boyadır.

RBBR, çoğunlukla tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik boyalardan biridir. Bu endüstride, RBBR'ler geniş bir yelpazede renk sabitliği ve parlak tonlar sağlamak için naylon, yün ve ipek gibi kumaşlara yaygın olarak kullanılır ve uygulanır. Bunun dışında, RBBR boyası sadece tekstil endüstrisine değil, aynı zamanda kağıt, mürekkep ve deri gibi boyama işlemi gerektiren diğer materyallere de uygulanabilmektedir (Rahmat vd., 2016:105).

RBBR boyası parlak renk verme kabiliyeti, kolay uygulama teknikleri, boyama sürecinde düşük enerji tüketimi ve yüksek suda çözünürlük gibi avantajlara sahiptir. Ancak, tepkimeye girmemiş RBBR kalıntılarının doğrudan su kaynaklarına deşarj edilmesi; toksisiteleri, kanserojen özellikleri ve biyolojik olarak parçalanmamaları nedeniyle çevre kirliliğine ve su yaşamındaki organizmalara ciddi zarar vermesine neden olabilir. Bu durum, RBBR boyasının sulu ortamlarda birikmelerine izin vererek önemli bir su kalite parametresi olan çözünmüş oksijen miktarında azalmaya yol açabilir (Raj vd., 2021:101556). RBBR boyasının dahil olduğu azo boyaları toksik özellikleri nedeni ile insanlarda mesane kanseri, dalak sarkomları, hepatokarsinomlar ve memeli hücrelerinde kromozomal bozulmaların ana nedenlerinden biri olarak bildirilmiştir (Divya et al., 2020:354). Sonuç olarak, akarsularda, göllerde ve diğer su kaynaklarında tekstil boyalarının varlığı, ele alınması gereken önemli bir su kirliliği nedenidir. Atık sulardaki boyaları giderme teknikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olmak üzere üç ana kategoriye ayrılabilir. Üç yöntem arasında, özellikle adsorbent düşük maliyetli ise ve atık sudan boyaları gidermeye uygun yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahipse, fiziksel adsorpsiyon yönteminin en etkili yöntem olduğu bilinmektedir. Adsorbent olarak aktif karbon, reaktif boyaların adsorpsiyonu için yaygın olarak araştırılmıştır, ancak her sorpsiyon döngüsünden sonra rejenerasyon ihtiyacı olması nedeni ile işletme maliyetleri yüksektir ve bu durum ticari uygulamasını sınırlar (Alrozi et al., 2012:21).

Sentetik boyalar, kromoforun varlığına ve boyanın doğasına göre farklı gruplara ayrılmıştır. Boyada aromatik bir yapının bulunması, biyolojik bozunmayı zorlaştırır. Boya içeren atık sularda, boya sentetik ara maddelerle birleştirildiğinde, son derece toksik ve mutasyona neden olabilen ve kanserojen etki gösterebilen aromatik bileşiklerin oluşmasından sorumludur. Boyanın varlığı suda çok düşük konsantrasyonlarda bile tespit edilebilir ve gözle görülür şekilde hoş olmayan bir görüntü oluşturur. Ayrıca, suyun fotosentetik aktivitesi etkilenir ve sonuç olarak boya içeren atık suyun toplandığı su kütlelerinin faunasını ve florasını

etkiler. Bu tür değişiklikler nihayetinde ekolojik dengesizliğe yol açar (Upadhyay vd., 2024:522).

Geçtiğimiz yıllarda tez çalışması kapsamında adsorpsiyon yolu ile giderimi incelenen RBBR boyasının atıksulardan arıtımı için çok sayıda fiziksel, biyolojik ve kimyasal teknoloji araştırılmış ve uygulanmıştır. Su ve atık suyun arıtımı için farklı kaynaklardan elde edilen ve modifiye edilebilen aktif karbon adsorbentleri kullanan adsorpsiyona dayalı teknik, beraberindeki ekonomik, çevresel ve teknolojik avantajları nedeniyle yüksek ilgi gören bir tekniktir. Bu yolla elde edilen adsorbentler yüksek maliyet ile ilgili sorunları çözmüştür. Ayrıca yüksek verimlilik ile kirleticilerin giderimi, düşük işleme maliyeti, düşük/sıfır maliyetle malzemelerin bulunabilirliği, işleme maliyetinin karşılanabilirliği, kullanım kolaylığı, toksik maddelere karşı duyarlılık ve çevre dostu olması yöntemin diğer üstünlükleri arasında sayılabilir (Ahmad ve Zaidi, 2020:1-3). RBBR boyasının adsorpsiyon yolu ile giderimine ait bazı seçilmiş literatür yayınlarının özeti Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. RBBR ile ilgili literatür çalışmalarının özeti

Adsorbent	pH	Temas süresi (dakika)	q_{max} (mg/g)	İzoterm modeli	Kinetik Model	Referans
Kahve atıkları	3.0	30	0,2554	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden	Ismanto vd., 2023:47
Meranti ağacı temelli aktif karbon	2.0	420	327,33	Freundlich	Yalancı birinci dereceden	Yusop vd., 2023, 104683
Polietilenimin modifiye kalsiyum aljinat boncukları	5.7	60	7.568	Freundlich	-	Işık et al., 2021:2780
Thuja orientalis temelli aktif karbon	6.0	300	3,8244	Freundlich	Yalancı ikinci dereceden	Arya ey al., 2020:1
Juglans nigra temelli aktif karbon	2.0	1440	54,38	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden	Parimelazhagan vd., 2022:12484
Rambutan kabuğu tozu	<4.0	-	112,69	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden	Alrozi vd., 2012:21-26
Portakal kabuğu tozu	-	900	11,62	Langmuir ve Freundlich	-	Mafra vd., 2013:657
Ananas yaprakları tozu		900	9,58	Langmuir	Yalancı ikinci dereceden	Rahmat vd., 2016:1
Amberlyst A21	2.0	150	208,33	Langmuir	Yalancı birinci dereceden	Ozturk ve Silah, 2020:479

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

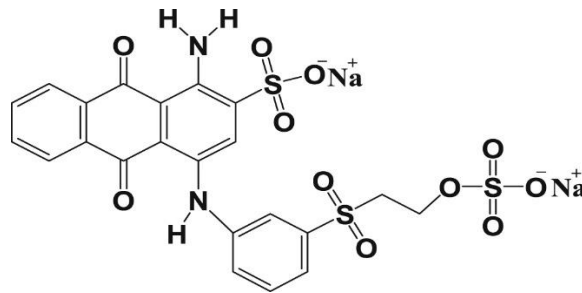
4.1.1. Manyetik Fe₃O₄ Modifiye Aktif Karbonun Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda manyetik modifiye adsorbentın hazırlanmasında kullanılan aktif karbon (Darco type, 242233) ticari olarak temin edilmiştir. İlk olarak, FeSO₄·7H₂O (3,9 g, 14 mmol) ve FeCl₃ (7,8 g, 14 mmol) çözeltileri 400 mL'lik bir behere eklendi ve 363 K'ye kadar ısıtıldı. 3,3 g aktif karbon tartıldı ve karışıma eklendi. 5 mol/L NaOH'nin 100 mL'si 5 dakika boyunca damla damla eklendi ve karışımdaki demir oksit çöktüldü. Elde edilen manyetik adsorbent damıtılmış deiyonize su ile yıkandı ve mavi bant filtre kağıdı ile filtrelendi. Son olarak, manyetik adsorbent 353 K'de etüvde 2 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen manyetik Fe₃O₄ modifiye aktif karbon; Fe₃O₄-MMAK olarak simgelendi. Hazırlanan adsorbentın manyetik özelliği neodyum mıknatıs ile kontrol edildi (Altıntığ et al., 2017:152).

4.1.2. RBBR çözeltilisinin hazırlanması

Deneysel çalışma kapsamında sulu ortamdan adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenen ve suda çözünen bir boya olan RBBR; Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. RBBR'nin 5000 ppm'lik stok çözeltisi saf suda günlük olarak taze hazırlanmıştır. RBBR çözeltilerinin pH'ları ise 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır.

RBBR polimerik boyaların üretiminde sıklıkla başlangıç malzemesi olarak kullanılan endüstriyel açıdan önemli bir boyadır. RBBR bir antrasen türevidir (Şekil 4.1) ve önemli bir toksik ve dirençli organo-kirletici sınıfını temsil eder (Osma vd., 2010:8509). Reaktif boya RBBR Reaktif mavi 19 olarak da bilinen vinil sülfon bazlı bir formazan boyadır (Arya vd., 2020:1). RBBR, çoğunlukla tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik boyalardan biridir. Bu endüstride, RBBR'ler geniş bir yelpazede renk sabitliği ve parlak tonlar sağlamak için naylon, yün ve ipek gibi kumaşlara yaygın olarak kullanılır ve uygulanır (Rahmat vd., 2016:105).



Şekil 4.1. RBBR boyasının kimyasal yapısı

4.2. Deneysel Yöntem

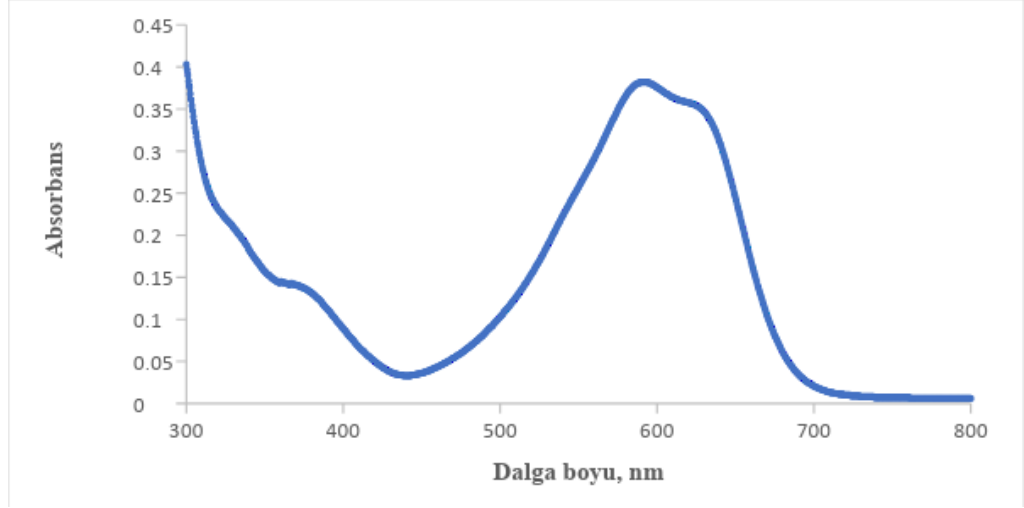
Gerçekleştirilen tez çalışmasında ilk olarak stok RBBR çözeltisi (5000 ppm) hazırlanmış ve deneysel çalışmaların haricinde karanlık bir yerde depolanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları belirli konsantrasyonlardaki 100 mL sulu RBBR çözeltisinin belirli miktardaki Fe₃O₄-MMAK adsorbentinin kullanılması ile farklı pH ve sıcaklıklarda belirli temas sürelerinde karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süreci sonunda çözelti 4000 rpm’de toplam 8 dakika santrifüjlenmiş, çözelti fazından mikro pipet yardımı ile alınan RBBR örnekleri gereken oranlarda destile su ile seyreltikten sonra çözeltideki absorbans değeri ölçülmüştür. Her deney sonunda RBBR’nin yüzde giderimi (%G), adsorpsiyondan önce ve sonraki çözelti absorbans değerleri yardımı ile hesaplanmıştır. Yüzde giderim hesaplarında aşağıdaki denklemden yararlanılmıştır. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm modellerine uygunluk, başlangıç RBBR derişimi ve dengeye gelme süresi çalışmalarından elde edilen veriler yardımıyla incelenmiştir.

$$\text{Yüzde Giderim (\%G)} = ((A_0 - A_e) / A_0) 100$$

A_0 = Başlangıç absorbans değeri

A_e = Adsorpsiyon sonunda absorbans değeri

RBBR çözeltilerinin derişimlerini belirlemek için UV-GB spektrofotometresi kullanılmıştır. UV-Vis spektrofotometrede RBBR çözeltisi için 300 ile 800 nm aralığında dalga boyu taraması gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi RBBR için en yüksek absorbans değeri 590 nm olarak tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen tüm deneysel süreçte RBBR ölçümü 590 nm’de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. RBBR için elde edilen UV-Vis spektrumu

4.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda RBBR ve Fe_3O_4 -MMAK tartımında kullanılan hassas terazi 0,0001 duyarlılıkta olan Denver Instrument TP-214'tür. Çözeltilerde yer alan RBBR miktarının belirlenmesinde kullanılan spektrofotometre T80 UV/VIS Spectrometer PG Instruments marka spektrofotometredir. Manyetik karıştırıcı olarak Daihan Scientific MS-MP8 marka 8 noktalı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin pH ayarlamaları ve ölçümleri Mettler Toledo sevencompact model dijital pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinden sonra çözeltide askıda kalan Fe_3O_4 -MMAK'ın çöktürülmesi amacıyla Nüve NF 400 model santrifüj kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar Şekil 4.3'de sırası ile gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

5. DENEYSEL BULGULAR

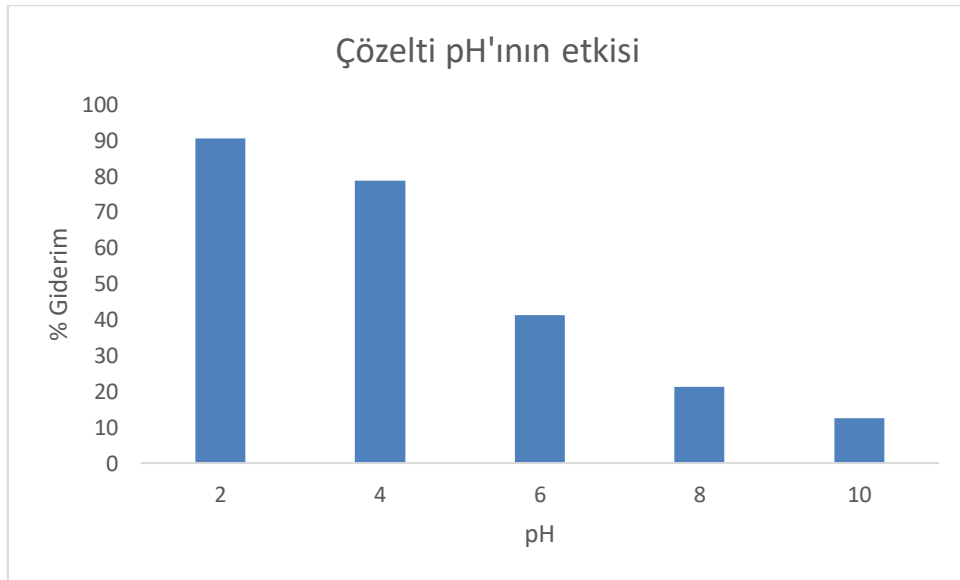
5.1. Çözelti pH'ının RBBR giderimine etkisi

Olası adsorpsiyon mekanizması hakkında ilgili bilgi sağlamanın yanı sıra, adsorpsiyon verimi çözeltideki pH değişimlerine karşı özellikle hassastır (Saied vd., 2024:2162). RBBR çözeltisinin Fe₃O₄-MMAK ile gideriminde çözelti pH'ının etkisi pH 2,0 ile pH 10,0 arasında incelenmiştir. Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1'de çözelti pH'ının RBBR adsorpsiyonu üzerine etkisi yüzde giderim değerleri ile verilmektedir. Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1'den de görülebileceği gibi RBBR'nin adsorpsiyonu, çözelti pH'ına belirgin bir bağımlılık göstermiştir; bu durum adsorpsiyon işlemi sırasında elektrostatik çekimin yaygınlığını göstermektedir (Chakhtouna vd., 2021:7).

Çizelge 5.1. RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK İle Giderimine pH'nın Etkisi

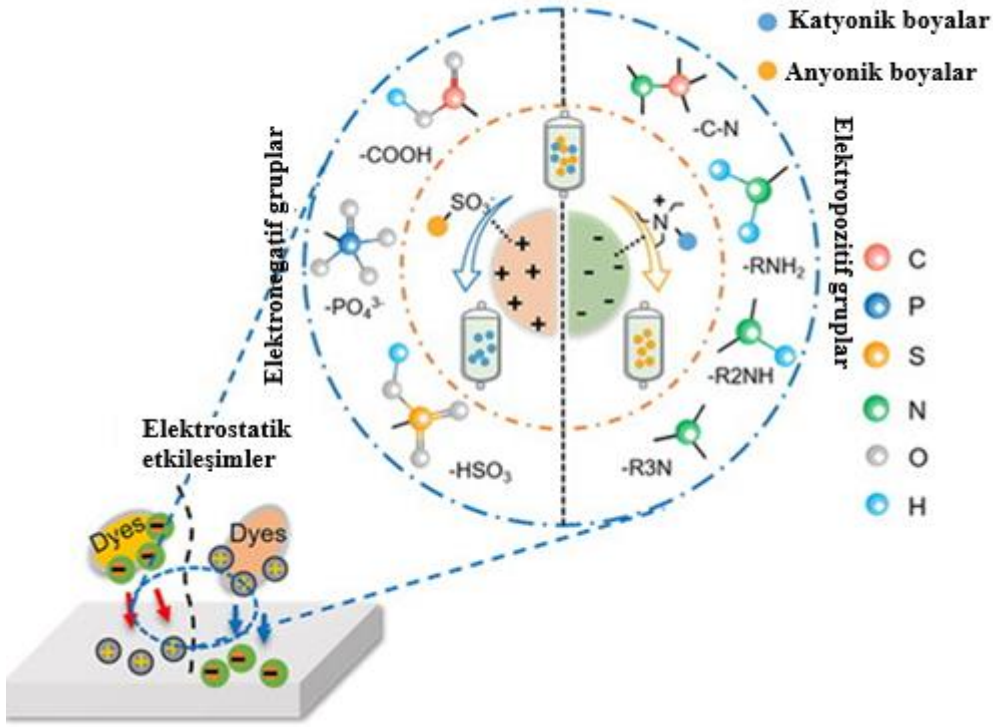
pH	2	4	6	8	10
% Giderim	90,47	78,65	41,23	21,33	12,45

Çizelge 5.1'den elde edilen veriler grafiğe geçirildiğinde Şekil 5.1 elde edilmiştir.



Şekil 5.1. RBBRnin Fe₃O₄-MMAK İle Giderimine pH'nın Etkisi (C₀:100 ppm, m:0,1g, V:0,1 L, Temas süresi:120 dk)

RBBR boyası (100 ppm) için en yüksek giderim yüzdesi pH 2,0'de görülmektedir. 120 dakikalık temas süresi sonunda Fe₃O₄-MMAK üzerindeki giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi, pH arttıkça pH 2,0'den (%90,47) pH 10,0'a (% 12,45) kadar bir azalma göstermektedir.



Şekil 5.2. Adsorpsiyon yolu ile boya giderimi için genel bir gösterim (Lu vd., 2023:1709'dan uyarlanmıştır)

Yük çekimine dayalı elektrostatik etkileşim, katyonik veya anyonik boyaların verimli bir şekilde ayrılması için ana itici güçtür. π - π istiflenmesi, hidrojen bağı ve Van der Waals kuvveti gibi farklı adsorpsiyon kuvvetleri de boyaların adsorpsiyonuna katkıda bulunur (Şekil 5.2). Diğer mekanizmalarla karşılaştırıldığında, elektrostatik etkileşim gerçekten de en yaygın olanıdır ve iyonik boyaların adsorpsiyonunda en önemli rolü oynar. Elektrostatik etkileşimin evrenselliği esas olarak yükler arasındaki karşılıklı çekimin gücünün diğer etkileşimlerden çok daha büyük olmasından kaynaklanır. Güç genellikle şu şekildedir: Van der Waals kuvveti < hidrojen bağı \approx π - π istiflenmesi < Elektrostatik etkileşim (Lu vd., 2023:1709-1730).

Çözeltinin pH değeri hem adsorbent hem de adsorbat üzerinde önemli bir role sahiptir. Çözünmüş moleküllerin pH'ı iyonlaşma derecelerini ve iyon yüklerini etkilediğinden, bu adsorbent yüzeyinde elektriksel afinite değişikliklerine neden olur. Hem adsorbent hem de adsorbat, pH değerlerine bağlı olarak çözeltilerde farklı yüzey yükleri üretmek için protonlanabilen veya deprotonlanabilen işlevsel gruplara sahiptir. Bu durum, yüklü adsorbatlar ve adsorbentler arasında elektrostatik çekim veya itme ile sonuçlanır (Karmaker ve diğerleri, 2015:586). Sulu çözeltilerin pH'ı adsorpsiyon sürecinde önemli bir parametredir. RBBR anyonik bir boyadır ve RBBR suda çözünür. Ardından içerdiği sülfonat grupları (Boya-SO₃Na) ayrışır ve anyonik boya iyonlarına (Boya-SO₃⁻) dönüşür. Asidik pH'ta, Fe₃O₄-MMAK yüzeyindeki hidroksil (-OH) varlığı katyonik forma (-OH₂⁺) protonlanır ve RBBR anyonlarıyla elektrostatik çekim kuvveti oluşturur. Bu nedenle, RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK yüzeyine adsorpsiyonu daha düşük pH değerinde daha elverişlidir. Asidik ortamda, artan H⁺ iyon konsantrasyonu, adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların daha yüksek derecede protonlanmasına yol açarak, pozitif yüklü Fe₃O₄-MMAK ile negatif yüklü RBBR molekülleri arasında artan elektrostatik etkileşime ve dolayısıyla boya tutulumuna yol açar. Bununla birlikte, bazik çözeltiler daha fazla OH⁻ iyonu içermekte ve bu da Fe₃O₄-MMAK üzerindeki bazı fonksiyonel grupların deprotonasyonunun artmasına neden olmaktadır. Bazik pH değerlerinde, hidroksil (-OH) anyonik forma (-O⁻) deprotonlanır ve bu da pozitif yüklü alanların sayısında bir azalmaya neden olur, bu durum negatif yüklü boya moleküllerinin adsorpsiyonunu desteklemez. Ayrıca, Fe₃O₄-MMAK'ın aktif bölgelerinde anyonik RBBR boya iyonları ile hidroksil iyonları arasında çözeltinin artan pH'ıyla birlikte adsorpsiyon açısından bir rekabet meydana gelir. Bu deneysel verilerin literatürle tutarlı olduğu görülmektedir. Bu nedenle, RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK üzerine adsorpsiyon kapasitesi, adsorbent yüzeyindeki negatif yüklü alanlar ile negatif yüklü boya molekülleri arasındaki elektrostatik itmeye atfedilebilen artan pH değeriyle azalma eğilimindedir. Bu değişiklik, Fe₃O₄-MMAK ve RBBR molekülleri arasındaki elektrostatik çekimin ve dolayısıyla adsorpsiyon performansının azalmasına neden olur (Bishwas vd., 2023:8; Guimarães ve Leão 2014:211; Wong vd., 2020:6; Ozturk ve Silah, 2020:483; Jiang vd., 2014:154). Gerçekleştirilen pH çalışması sonucunda en yüksek giderim yüzdesi pH 2,0'de elde edildiği için adsorpsiyon çalışmalarına pH 2,0'da devam edilmiştir.

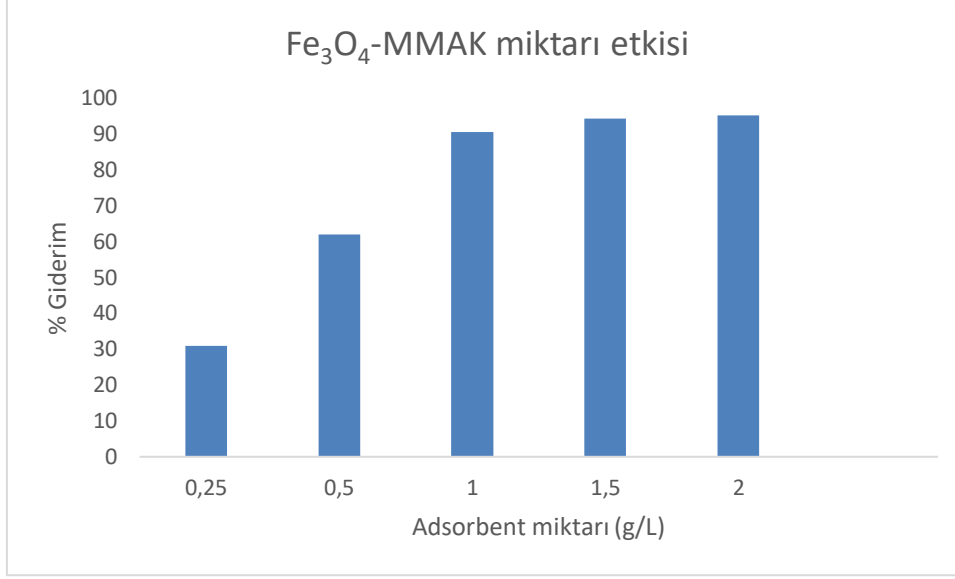
5.2. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Adsorbent miktarı boya adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli bir faktördür, çünkü adsorbentın boya giderme kapasitesini belirleyebilir ve adsorpsiyon sürecinin maliyetini etkileyebilir. Deneysel çalışmalar kapsamında RBBR giderimi üzerine Fe₃O₄-MMAK miktarının etkisi araştırılmıştır. 120 dakikalık temas süresi uygulanarak Fe₃O₄-MMAK miktarının 100 ppm'lik RBBR adsorpsiyonu üzerine etkisi 0,25 g/L ile 2,0 g/L arasında farklı adsorbent dozajlarında incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde RBBR adsorpsiyon etkinliğinin Fe₃O₄-MMAK miktarından önemli ölçüde etkilendiği söylenebilir. Beklendiği gibi, daha yüksek dozda adsorbent kullanımı daha yüksek RBBR giderimine yol açmıştır. RBBR'nin adsorpsiyon etkinliği Fe₃O₄-MMAK miktarı 0,25 g/L'den 1,00 g/L'ye arttırıldığında % 30,99'dan % 90,47'ye yükselmiştir. Fe₃O₄-MMAK miktarı dozundaki artış daha fazla adsorpsiyon bölgesinin oluşmasına neden olmuştur (Nhi vd., 2024:7). Ancak Fe₃O₄-MMAK miktarı 1,00 g/L'nin üzerine çıkarıldığında RBBR'nin giderim yüzdelerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Çizelge 5.2. RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile Giderimine Adsorbent Miktarının Etkisi

Fe ₃ O ₄ - MMAK miktarı	0,25 g/L	0,5 g/L	1,0 g/L	1,5 g/L	2,0 g/L
% Giderim	30,99	61,87	90,47	94,23	95,10

Çizelge 5.2'de yer alan veriler grafiğe geçirildiğinde Şekil 5.3 elde edilmiştir.



Şekil 5.3. RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK İle Giderimine Adsorbent Miktarının Etkisi

Şekil 5.3'de de gösterildiği gibi, 1,00 g/L'lik Fe₃O₄-MMAK dozajından sonra adsorbent miktarındaki daha fazla artış, giderim verimliliğinde önemli bir iyileşmeye neden olmamıştır. Bu durum, RBBR iyonlarının adsorbente bağlanmasından ve sorbente bağlı RBBR iyonları ile sulu çözeltideki Fe₃O₄-MMAK tarafından adsorbe edilmeyenler arasında denge kurulmasından kaynaklanabilir.

Daha yüksek Fe₃O₄-MMAK miktarlarında yüzde giderim değerlerinde önemli bir değişim görülmemiştir. Bu durum adsorbent dozu arttığında çözelti ortamında adsorpsiyonu etkileyecek düzeyde agglomerasyon olmadığına göstergesidir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesinin maliyeti de göz önüne alınarak tez çalışması süresince adsorbent miktarı 1,0 g/L olarak belirlenmiştir.

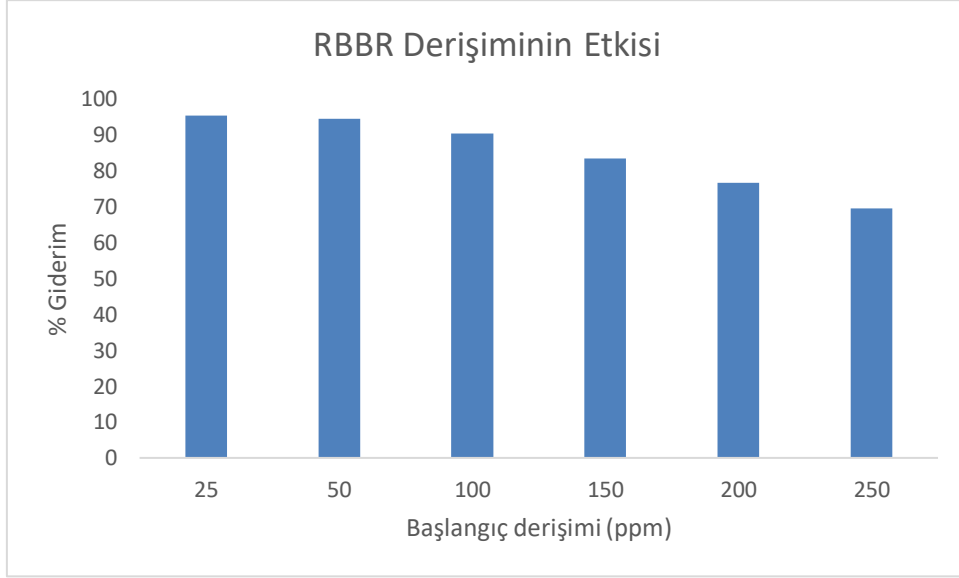
5.3. RBBR Derişiminin Adsorpsiyon Süreci Üzerine Etkisi

RBBR çözeltisinin adsorpsiyonu üzerine RBBR başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi için deneysel çalışmalarda 25 ile 250 ppm derişimli pH'sı 2,0'ye ayarlı RBBR çözeltileri (100 mL) hazırlanmış ve bu çözeltilerin üzerine 0,1 g Fe₃O₄-MMAK eklenmiştir. Çözeltiler 500 rpm hızda 120 dk boyunca karıştırılmış ve alınan çözeltiler santrifüjlenmiştir. Ardından RBBR çözeltilerinin 590 nm'de absorbans ölçümleri yapılarak ve % giderim değerleri hesaplanmıştır.

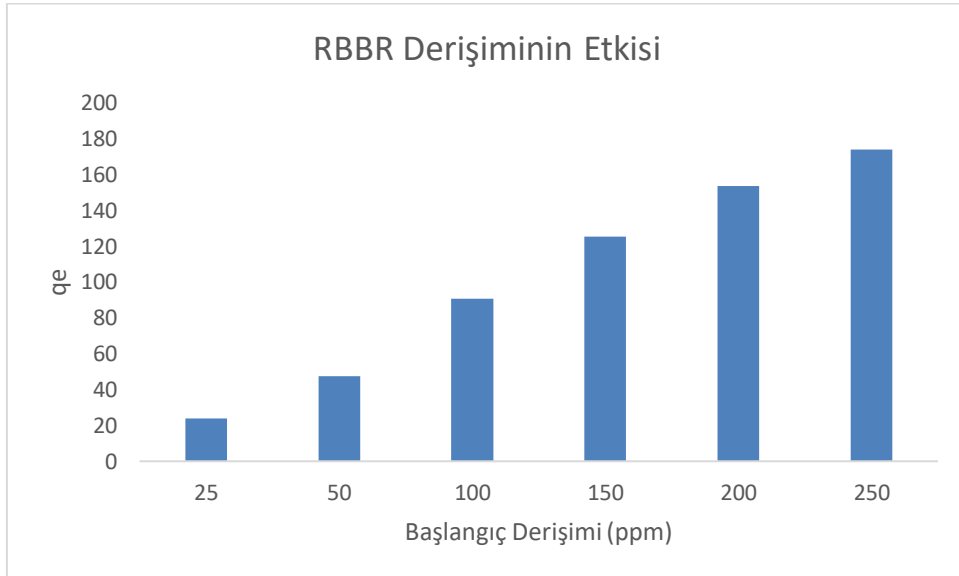
Çizelge 5.3. RBBR'nin Fe_3O_4 -MMAK ile Giderimine başlangıç RBBR Derişiminin Etkisi

RBBR Derişimi (ppm)	25	50	100	150	200	250
% Giderim	95,36	94,53	90,47	83,45	76,66	69,48

Çizelge 5.3'de yer alan veriler grafiğe geçirildiğinde Şekil 5.4 elde edilmiştir.



Şekil 5.4. RBBR'nin Fe_3O_4 -MMAK ile % giderimi üzerine RBBR derişiminin etkisi

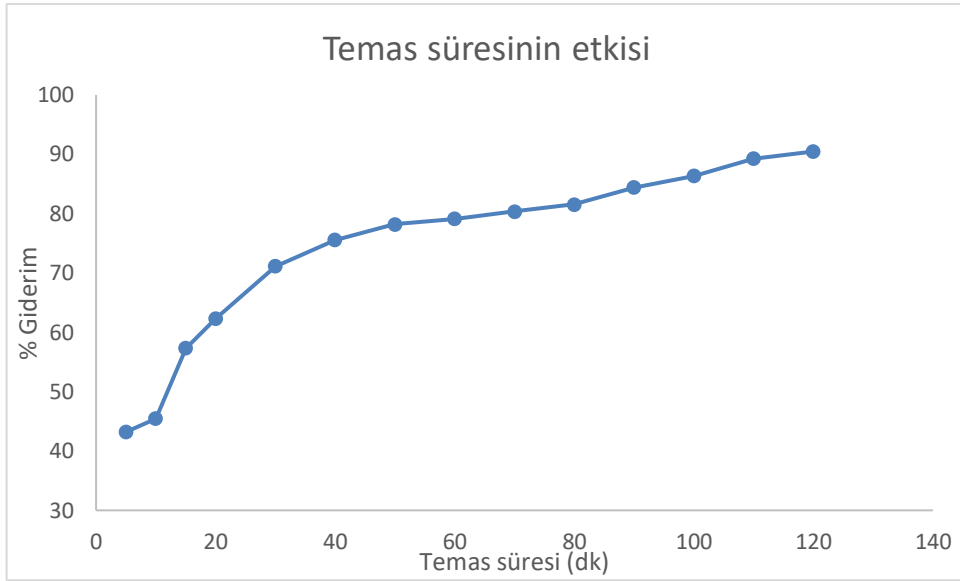


Şekil 5.5. RBBR'nin Fe_3O_4 -MMAK ile gideriminde qe değerleri üzerine RBBR derişiminin etkisi

Fe_3O_4 -MMAK adsorpsiyon kapasitesi üzerine RBBR'nin başlangıç konsantrasyonunun etkisini belirlemek için, adsorpsiyon deneyleri 293 K ve pH = 2,0'de 25 ppm ile 250 ppm arasında değişen çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Şekil 5.4'de görüldüğü gibi RBBR'nin yüzde giderim değerleri RBBR'nin başlangıç derişimi arttıkça giderek azalmıştır. Bununla birlikte Şekil 5.5'te görüldüğü gibi, Fe_3O_4 -MMAK'ın adsorpsiyon kapasitesi artan RBBR başlangıç konsantrasyonuyla artmaktadır, RBBR derişimi 25 ppm'den 250 ppm'e arttırıldığında qe değerleri 23,84 mg/g'dan 173,7 mg/g'a yükselmektedir. Bu durum, başlangıç RBBR konsantrasyonunun Fe_3O_4 -MMAK'ın adsorpsiyon kapasitesinde hayati bir rol oynadığını gösterir, çünkü başlangıç boya konsantrasyonu, katı ve sulu fazlar arasındaki boyanın kütle transfer direncini aşmak için önemli bir itici güç sağlar. Dolayısıyla, adsorpsiyon kapasitesi artan başlangıç boya konsantrasyonuyla artar. Yüzde giderim değerlerinin RBBR'nin artan başlangıç derişimi ile birlikte azalması; Fe_3O_4 -MMAK yüzeyindeki adsorpsiyon birimlerinin doyması ve van der Waals itme kuvvetlerinin adsorbentlerin yüzeyindeki aktif birimlere RBBR'nin kütle taşınımını yenmesi ile açıklanabilir (Rapo vd., 2021: 14; Soltani vd., 2020: 4).

5.4. Temas Süresinin Adsorpsiyon Süreci Üzerine Etkisi

Denge süresi, adsorpsiyon sürecinin incelenmesinde çok önemli bir parametredir. Geleneksel olarak, adsorpsiyon süreci için üç zaman periyodu vardır. Birincisinde, adsorpsiyon süreci çok hızlıdır ve adsorbente bağlı büyük miktarda adsorbat nedeniyle giderim oranı daha yüksektir; bu, adsorbent tarafından sunulan daha büyük bir yüzey alanının varlığına ve adsorbatın adsorpsiyonu için başlangıç zamanında serbest aktif bölgelerin mevcudiyetine bağlanabilir. İkinci zamanda, adsorpsiyon oranı, temas süresinin artmasıyla kademeli olarak nispeten yavaşlar ve bir noktada, çözüldüden daha fazla adsorbat giderilmediği sabit bir değere ulaşır. Son olarak, süreç doygunluk fazına ulaşır. O sırada, adsorbent üzerinde serbest aktif bölgelerin olmaması bu davranışın arkasındaki nedendir.



Şekil 5.6. RBBR'nin Fe_3O_4 -MMAK ile giderimine temas süresinin etkisi

Yürütülen deneysel çalışmalar kapsamında temas süresinin etkisi 100 ppm'lik 100 mL RBBR çözeltilerinde 0,1 g Fe_3O_4 -MMAK varlığında 5 dakika ile 130 dakika arasında araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'da verilmiştir. Temas süresi 5 dakikadan 120 dakikaya çıkarıldığında yüzde giderim değerleri de sırası ile %43,21'den %90,47'ye çıkmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde RBBR adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi 120 dakika olarak tespit edilmiştir. 120 dakikadan daha uzun temas sürelerinde ise RBBR yüzde giderim değerlerinin çok önemli bir değişiklik görülmemiştir. Fe_3O_4 -MMAK ile gerçekleştirilen çalışmalarda en uygun pH:2, temas süresi ise 120 dakika olarak belirlenerek deneysel çalışmalara devam edilmiştir. Gözlenen durum, adsorpsiyon sürecinin ilk aşamalarında RBBR moleküllerinin Fe_3O_4 -MMAK adsorbent yüzeyinde boş olan çok sayıda aktif yeri hızla işgal etmesi ve 5 dakikalık temas süresi sonunda %43,21 gibi yüksek bir başlangıç adsorpsiyon oranının elde edilmesine yol açması ile açıklanabilir. Temas süresi arttıkça; Fe_3O_4 -MMAK adsorbent yüzeyindeki boş bağlanma birimlerinin sayısı azalmış ve adsorbent yüzeyine adsorbe edilen RBBR molekülleri arasındaki itici kuvvetler arttıkça adsorpsiyon oranı azalmıştır.

5.5. Adsorpsiyon İzotermeleri

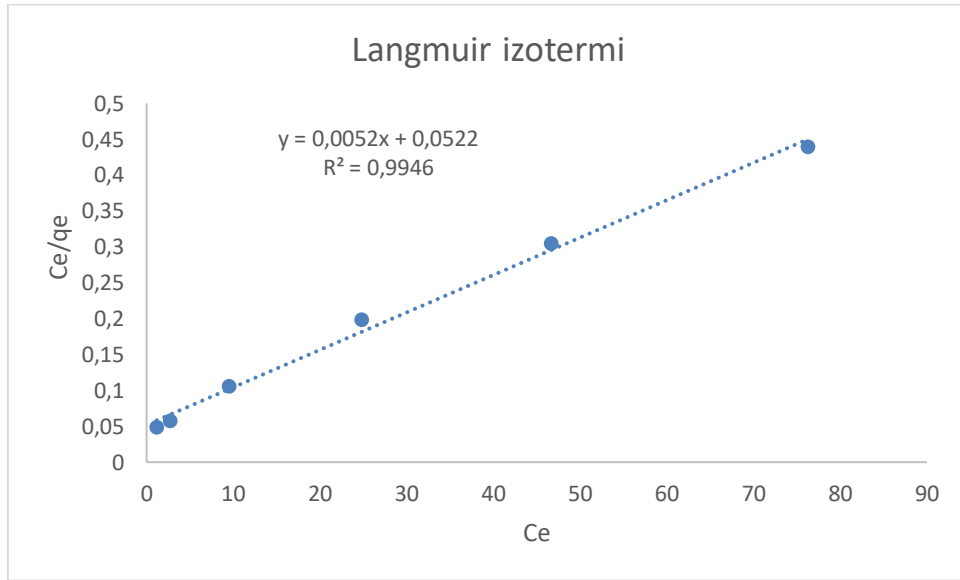
Adsorpsiyon izotermeleri, adsorbentın kapasitesi ve sabit sıcaklıklarda adsorbent ile adsorbat arasındaki denge ilişkileri hakkında bilgi sağlar (Oyelude vd. 2018:4). Gerçekleştirilen tez çalışmasında, RBBR adsorpsiyon parametreleri, adsorpsiyon sürecinin gözlenen verilerine en iyi uyan adsorpsiyon izoterm modelini araştırmak için araştırıldı. Deneysel çalışma kapsamında RBBR'nin gideriminde adsorbent olarak kullanılan Fe₃O₄-MMAK'e ait adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için izoterm incelemeleri; Langmuir, Freundlich, Temkin, ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen adsorpsiyon izotermelerine ait matematiksel eşitlikler Çizelge 5.4'de verilmektedir.

Çizelge 5.4. İzoterm modellerine ait matematiksel eşitlikler

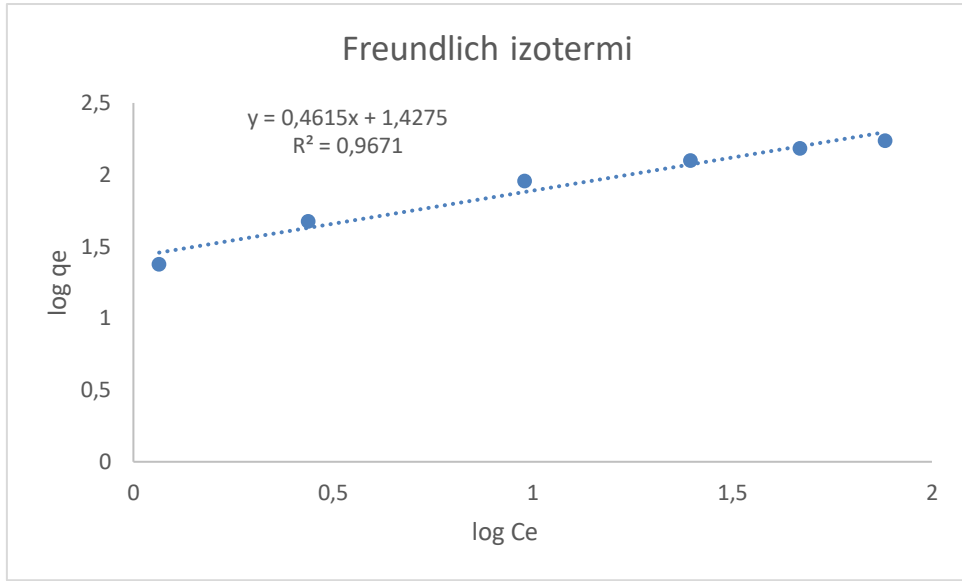
İzoterm Modeli	Matematiksel Eşitlik
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$
Temkin	$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln A + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e$
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ $\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$
q _e ; Denge boya sorpsiyon kapasitesi, C _e ; Çözeltideki boyanın denge derişimi, K _L ; Langmuir izoterm sabiti, A = Temkin izotermi denge bağlama sabiti (L/g), b; Temkin izoterm sabiti, R; İdeal gaz sabiti (8,314 J / mol K), T; Sıcaklık, B = RT/b Adsorpsiyon ısısına bağlı sabit (J/mol)	

Tüm hesaplamalar RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile 293 K sıcaklıkta, pH 2'de 25, 50, 100, 150, 200 ve 250 ppm'lik başlangıç RBBR derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bulgular ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen izoterm grafikleri aşağıda verilmiştir. İlk olarak Langmuir izoterm modeli incelenmiş ve yukarıda 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 denklemden yararlanılarak; eğim

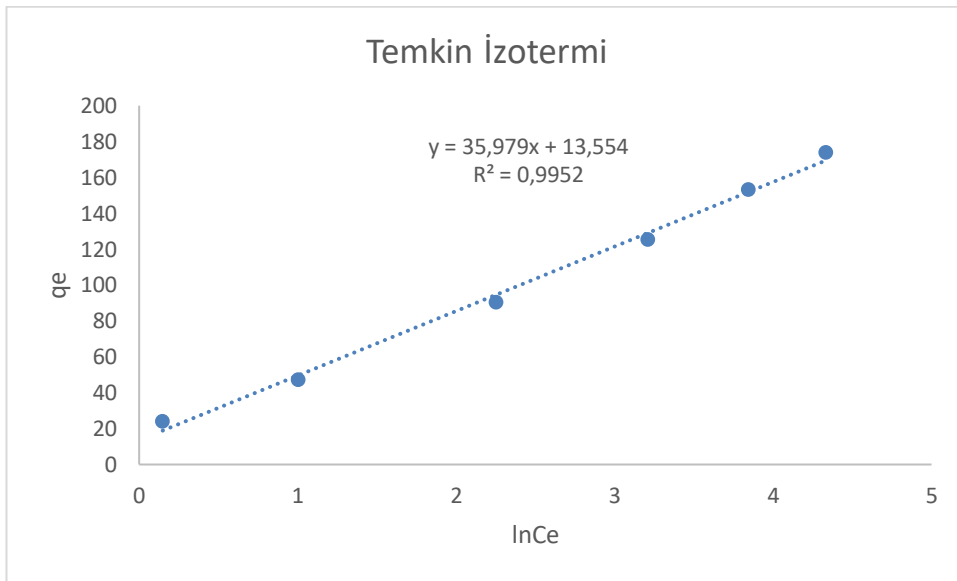
değerinden q_m değeri, kesim noktası değerinden ise $1/q_m K_L$ değeri hesaplanmış ve K_L değerine geçilmiştir. İzoterm çalışmalarında ikinci olarak Freundlich izoterm modeline uygunluk incelenmiş ve $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek Freundlich izoterm modeline ait doğru grafiği elde edilmiştir. Doğru denkleminin eğim değerinden $1/n$ değerine; kesim noktası değerinden ise K_F değeri hesaplanmıştır. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin incelenmesi için \mathcal{E}^2 değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğru denkleminin eğiminden β değeri hesaplanırken kesim noktası değerinden q_m hesaplanmıştır. Verilen matematiksel eşitliklere göre elde edilen izoterm grafikleri Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir. İzoterm grafiklerine ait hesaplanan değerler ve sabitler ise Çizelge 5.5'de verilmektedir.



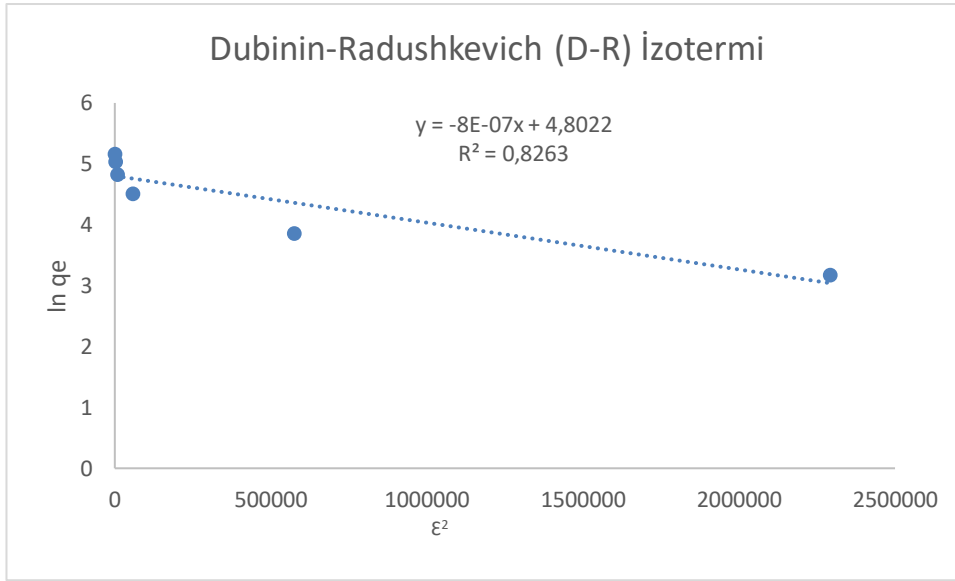
Şekil 5.7. RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile Giderimine Ait Langmuir İzoterm Grafiği



Şekil 5.8. RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile Giderimine Ait Freundlich İzoterm Grafiğ



Şekil 5.9. RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile Giderimine Ait Temkin İzoterm Grafiği



Şekil 5.10. RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile Giderimine Ait Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Grafiği

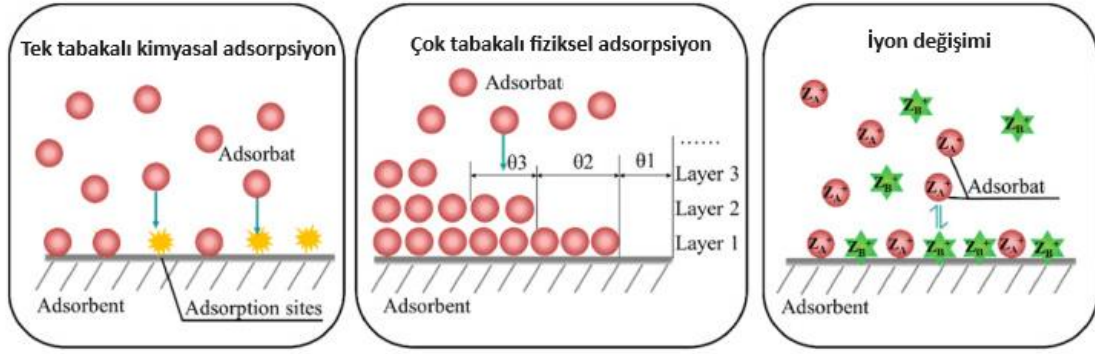
Çizelge 5.5. Fe₃O₄-MMAK Yüzeyine RBBR Adsorpsiyonu İçin Elde edilen İzoterm Eşitlikleri ve İzoterm Sabitleri

Langmuir İzoterm Eşitliği	R²	K_L	q_m (mg/g)	
$y = 0,0052x + 0,0522$	0,9946	0,0996	192,31	
Freundlich İzoterm Eşitliği	R²	K_F	1/n	N
$y = 0,4615x + 1,4275$	0,9671	26,76	0,4615	2,17
Temkin İzoterm Eşitliği	R²	b	A_T	
$y = 35,979x + 13,554$	0,9952	35,979	1,457	
Dubinin-Radushkevich İzoterm Eşitliği	R²	β	q_m (mg/g)	
$y = -8x10^{-7}x + 4,8022$	0,8263	$8x10^{-7}$	121,78	

RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile adsorpsiyonuna ait izoterm eşitlikleri ve sabitleri Çizelge 5.5'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre Langmuir, Temkin, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine ait korelasyon katsayıları karşılaştırılmıştır. Langmuir izoterm eşitliğinden elde edilen korelasyon katsayısı 0,9946'dur. Bu nedenle Fe₃O₄-MMAK ile

gerçekleştirilen RBBR 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 192,31 mg/g'dır. Bu değer RBBR'nin Fe_3O_4 -MMAK ile gideriminin son derece yüksek olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterm grafiğinin kesim noktasından yararlanılarak K_L değeri 0,0996 L/mg olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm modelinden elde edilen sonuçlar, RBBR'nin Fe_3O_4 -MMAK yüzeyine tek tabaka halinde bağlandığını ve bu bağlanmanın fiziksel kuvvetlerle gerçekleştiğini göstermektedir. Literatür çalışmaları dikkate alındığında (Çizelge 3.1) Fe_3O_4 -MMAK ile gerçekleştirilen RBBR adsorpsiyon izoterm çalışmalarının literatürle uyumlu olduğu görülür. Ayrıca, Fe_3O_4 -MMAK ile sulu çözeltilerden RBBR'nin adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olması aşağıdaki hipotezlerin göstergesidir (Gimbert vd, 2008: 39).

- Adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir (Şekil 5.11'de görüldüğü gibi adsorbent yüzeyinde adsorplanan molekül tek bir katman halindedir).
- Adsorpsiyon prosesi, adsorbent yüzeyi üzerindeki belirli homojen bölgelerde gerçekleşir.
- Bir boya (adsorbat) molekülü adsorpsiyondan sorumlu fonksiyonel bölgeyi işgal ettiğinde adsorpsiyon süreci tamamlanana kadar o bölgede daha fazla adsorbat adsorpsiyonu gerçekleşemez.
- Adsorpsiyon enerjisi sabittir ve adsorbent adsorpsiyondan sorumlu aktif merkezlerinin işgal derecesine bağlı değildir.
- Mesafe arttıkça moleküller arası çekim kuvvetleri gücünün hızla azaldığı varsayılmaktadır.
- Adsorbent adsorbat için sınırlı bir adsorpsiyon kapasitesi vardır.
- Adsorpsiyondan sorumlu tüm aktif birimler eşit ve enerji açısından eşdeğerdir.
- Adsorbent yüzeyinin yapısal olarak homojen olduğu kabul edilir
- Adsorbe edilen adsorbat molekülleri arasında komşu bölgelerde herhangi bir etkileşim yoktur (Gimbert vd, 2008: 39).



Şekil 5.11. Adsorpsiyon süreçlerinde gerçekleşebilecek olası adsorpsiyon mekanizmaları

Kaynak: (Wang ve Guo, 2020;2)

$R_L = 1/(1 + K_L.C_0)$ eşitliğinde Langmuir izoterminden hesaplanan K_L değeri yerine konularak R_L değeri hesaplanmaktadır. R_L değeri boyutsuz ayırma faktörü olarak adlandırılır ve kullanılan adsorbentın elverişliliğini açıklama konusunda bilgi verir. 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; $R_L=0$ ise izoterm tersinmez, $R_L=1$ ise izoterm doğrusal, $R_L>1$ ise izoterm elverişsiz ve $0 < R_L < 1$ ise izoterm elverişli olduğunu gösterir (Saruchi ve Kumar, 2019: 326). Fe_3O_4 -MMAK için tüm derişimlerde hesaplanan R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması hazırlanan adsorbentın RBBR adsorpsiyon çalışmaları için elverişli olduğunu göstermektedir. Fe_3O_4 -MMAK ile RBBR giderimi için farklı RBBR başlangıç derişimlerinde hesaplanan R_L değerleri Çizelge 5.6'da verilmektedir.

Çizelge 5.6. Fe₃O₄-MMAK ile RBBR Giderimi İçin Farklı Başlangıç Derişimlerinde Hesaplanan R_L değerleri

Başlangıç RBBR Derişimi (ppm)	R_L
25	0,287
50	0,167
100	0,091
150	0,063
200	0,048
250	0,039

Çizelge 5.6'da görüldüğü üzere RBBR'nin başlangıç derişimi arttıkça R_L değeri azalmaktadır. Bu durum yüksek derişimlerde dahi RBBR gideriminde Fe₃O₄-MMAK'in kullanılabileceği şekilde yorumlanabilir. RBBR farklı başlangıç derişimleri için hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında değişmesi Fe₃O₄-MMAK'in RBBR'nin giderimi için uygun bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon sürecinin kimyasal mı yoksa fiziksel mi olduğunu araştırmak için Dubinin-Radushkevich izoterm modeli kullanılabilir (Tunçeli vd., 2022:197). Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin matematiksel hesaplamaları için kullanılan eşitlik yukarıda Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli incelenmesi aşamasında \mathcal{E}^2 değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Grafik için elde edilen doğru denkleminin eğim değerinden β değeri ve kesim noktası değerinden q_m değeri hesaplanır. Bunun yanı sıra adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal ya da fiziksel olup olmadığı hakkında bilgi veren ortalama serbest enerji değeri (E) izoterm sabiti yardımı ile hesaplanabilir. Bu izoterm modeline göre hesaplanan ortalama serbest enerji değerleri; $8 \text{ kJ/mol} \leq E \leq 16 \text{ kJ/mol}$ aralığında ise adsorpsiyon sürecinin kimyasal temelli bir iyon değişimi ile gerçekleştiği ve eğer $E < 8 \text{ kJ/mol}$ değerinden daha düşük ise adsorpsiyon sürecinin fiziksel temelli olduğu söylenebilir (Puccia ve Avena, 2021: 2). Fe₃O₄-MMAK yüzeyinde RBBR adsorpsiyona ait Dubinin-Radushkevich eşitliğinden

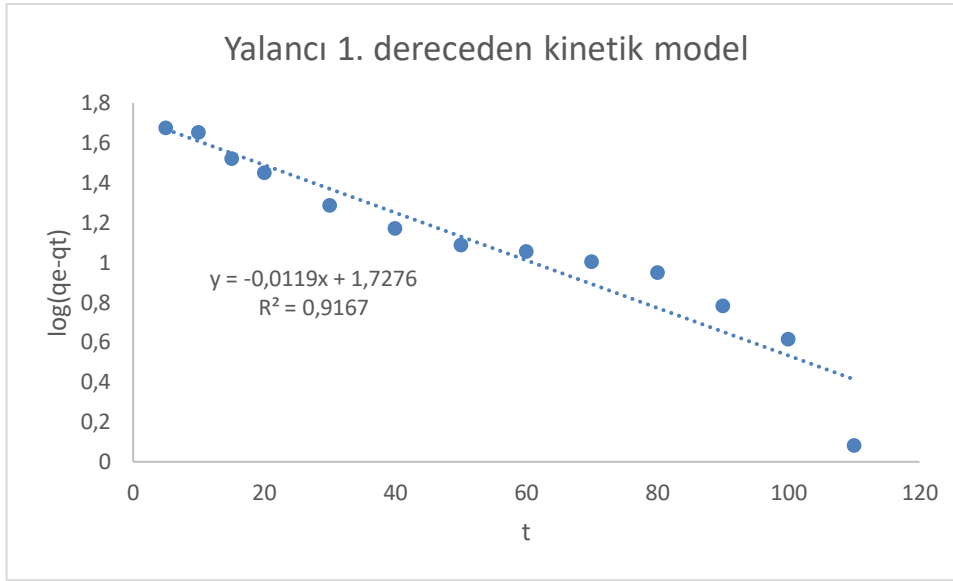
hesaplanan β değeri -8×10^{-7} 'dir. Bu değer $E = 1/\sqrt{-2\beta}$ eşitliğinde yerine konduğunda adsorpsiyon süreci için E değeri 0,791 kJ/mol'dür. Hesaplanan E değeri 8 kJ/mol'den daha düşük olduğu için RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile adsorpsiyon sürecinin fiziksel temelli olduğu ifade edilebilir. Ayrıca Dubinin-Raduskevic izotermi yardımı ile elde edilen doğru denkleminin kesim noktası değerinden q_m değeri hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen tez çalışması için q_m değeri 121,78 mg/g olarak hesaplanmıştır. Çizelge 3.1 incelendiğinde, RBBR boyasının Fe₃O₄-MMAK ile adsorpsiyonuna ait çalışmalar için elde edilen sonuçlara ait izoterm çalışmalarının literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

5.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon sürecinin mekanizmasının açıklanabilmesi amacıyla gerçekleştirilen kinetik çalışmalar oldukça önemlidir. Kinetik çalışmalar yardımı ile adsorpsiyonun tamamlanması için gereken süre yaklaşık olarak belirlenebilir. Tez çalışması kapsamında temas süresinin RBBR adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiş, temas süresindeki artışın RBBR'nin adsorpsiyon performansında önemli bir artışa yol açtığını görülmüştür. Bu çalışmada RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK adsorpsiyonuna ait kinetik çalışmalar yalancı (pseudo) birinci dereceden, yalancı (pseudo) ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine göre araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7'de verilmektedir.

RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile adsorpsiyonu için; aşağıda verilen eşitlikten yararlanılarak 100 ppm'lik RBBR derişimi için farklı temas sürelerinde gerçekleştirilerek elde edilen deney verileri kullanılmış ve zamana (t, dakika) karşı log(q_e-q_t) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile yalancı birinci dereceden kinetik model uygunluğu incelenmiştir.

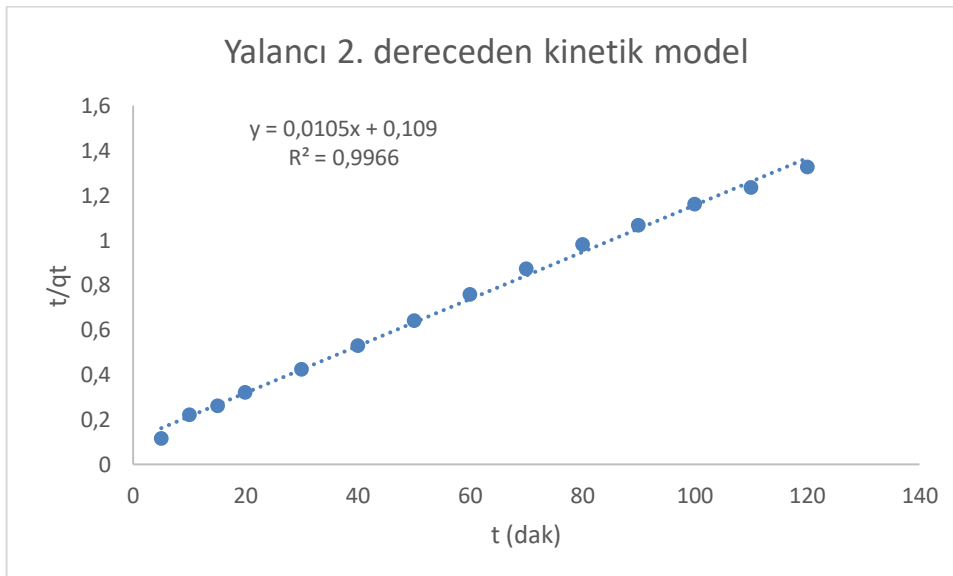
$$\log(q_e - q_t) = -k_1/2,303t + \log q_e \quad (\text{Yalancı 1. Dereceden kinetik model})$$



Şekil 5.12. Fe₃O₄-MMAK Yüzeyine RBBR Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Grafiği ve Eşitliği

RBBR boyasının Fe₃O₄-MMAK ile adsorpsiyonunda aşağıda verilen eşitlikten yararlanılarak yalancı ikinci dereceden kinetik model uygunluğu araştırılmıştır. 100 ppm RBBR derişimi için elde edilen adsorpsiyon verileri zamana (t) karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafik ve eşitliğinden yalancı ikinci derece kinetik sabitleri belirlenmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Yalancı 2. Dereceden kinetik model})$$

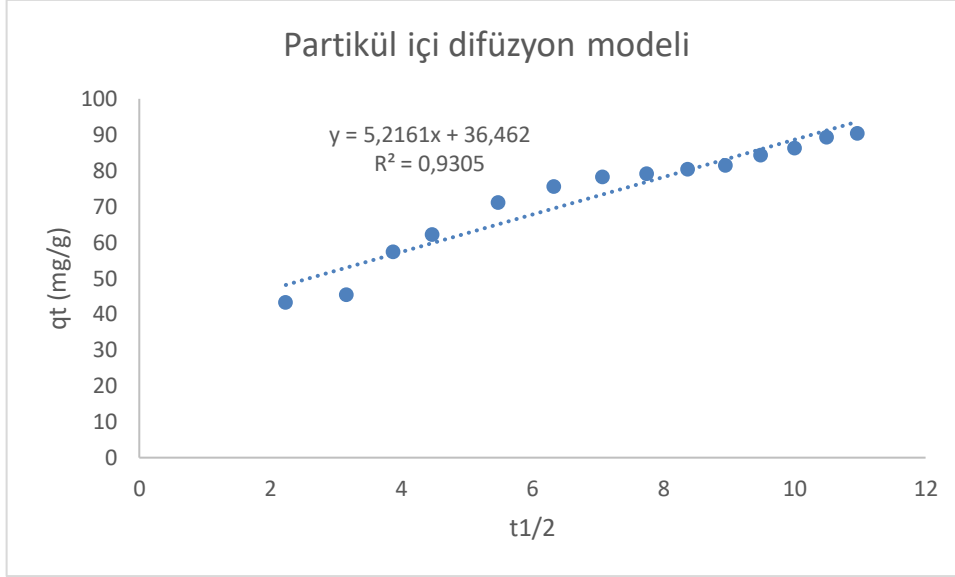


Şekil 5.13. Fe₃O₄-MMAK Yüzeyine RBBR Adsorpsiyonu İçin Elde edilen Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Grafiği ve Eşitliği

RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeline göre araştırılması amacıyla aşağıdaki eşitlik kullanılmış ve t^{1/2} değerlerine karşı q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C$$

(Partikül içi difüzyon modeli)



Şekil 5.14. Fe₃O₄-MMAK Yüzeyine RBBR Adsorpsiyonu için Elde edilen Partikül İçi Difüzyon Modeline Ait Grafiği ve Eşitliği

Çizelge 5.7. RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK Yüzeyine Adsorpsiyonu için Elde Edilen Kinetik Eşitlikler ve Sabitleri (C₀:100 ppm, pH:2, m:0,1 g, V=0,1 L)

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Eşitliği	R ²	k ₁	Teorik q _e (mg/g)	Deneysel q _e (mg/g)
y = -0,0119x + 1,7276	0,9167	0,0274	53,407	90,47
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Eşitliği	R ²	k ₂	Teorik q _e (mg/g)	Deneysel q _e (mg/g)
y = 0,0105x + 0,109	0,9966	1,01x10 ⁻³	95,24	90,47
Partikül İçi Difüzyon Modeli Eşitliği	R ²	K _i	C	
y = 5,2161x + 36,462	0,9305	5,216	36,462	

Çizelge 5.7'de kinetik eşitliklere ait hesaplamalardan elde edilen kinetik sabitleri verilmiştir. Buna göre, yalancı (pseudo) birinci ve ikinci dereceden kinetik modellere ait teorik korelasyon katsayıları sırası ile 0,9167 ve 0,9906 olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modellere ait teorik q_e değerleri sırası ile 53,407 mg/g ve 95,24 mg/g olarak hesaplanmıştır. RBBR boyasının Fe_3O_4 -MMAK ile adsorpsiyonuna ait deneysel q_e değeri ise 90,47 mg/g olarak belirlenmiştir. Teorik ve deneysel q_e değerleri mukayese edildiğinde yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait verilerin birbirine daha yakın olduğu görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait korelasyon katsayısının oldukça yüksek olması ve bu model ile hesaplanan teorik q_e değeri (95,24 mg/g) ile deneysel q_e (90,47) değerinin birbirine çok yakın olması Fe_3O_4 -MMAK ile RBBR adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Fe_3O_4 -MMAK ile RBBR gideriminin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu bulunması adsorpsiyon hızının kemisorpsiyon mekanizması (adsorbent ve adsorbat arasında elektron alışverişi yaparak kimyasal ve değerlik kuvvetleri) tarafından sınırlandırıldığı anlamına gelir (Sterenzon ve ark. 2022:123). Bu çalışmadan elde edilen sonuç, RBBR'nin farklı adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu için daha önceki literatür sonuçları ile uyumludur (Çizelge 3.1).

Giderim yüzdesi 120 dakikalık temas süresi sonunda 100 ppm'lik RBBR çözeltisi için %90,47 olarak yüksek bir değerde ölçülmüştür. Bu durum RBBR'nin Fe_3O_4 -MMAK tarafından ilk adsorpsiyon oranının RBBR'yi uzaklaştırmada son derece hızlı olduğunu göstermektedir. Fonksiyonel adsorbent gruplarının çok sayıda aktif bölgesi, RBBR için daha yüksek adsorpsiyon oranlarına, uzaklaştırmanın neredeyse %90'ına katkıda bulunmuştur. Adsorpsiyon performansı zamanla artmıştır. Adsorpsiyon sürecinin başlangıç aşamasında, adsorpsiyon oranları sulu çözeltilerdeki boya moleküllerinin gelişmiş çarpışması nedeniyle tipik olarak yüksektir. Makul miktarda boyanın adsorplandığı bir denge durumuna ulaşıldığında, daha az aktif bölge nedeniyle moleküllerin çarpışmaları daha düşüktür. Bu noktada, adsorpsiyon oranı yavaşlar ve sabitleşir (Nizam vd., 2021:8).

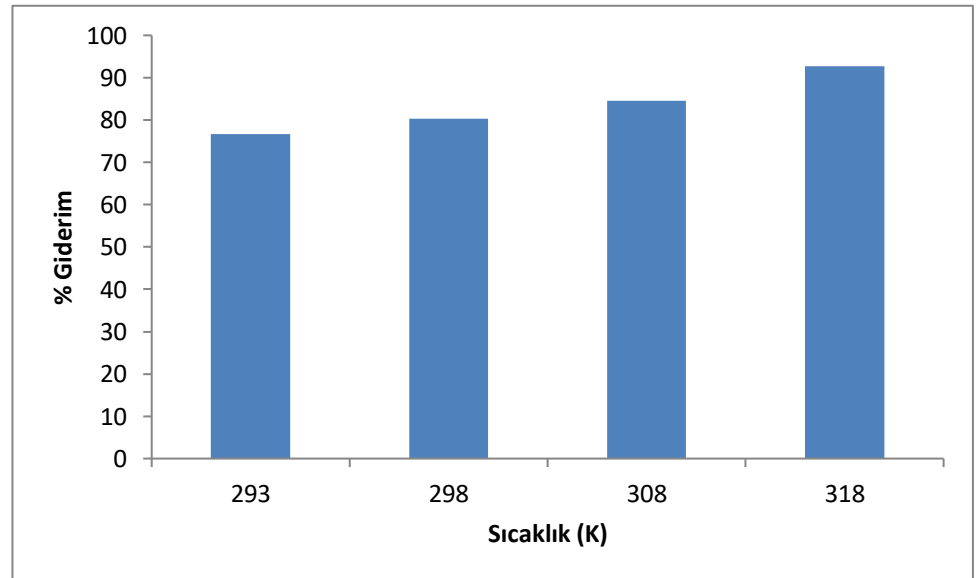
5.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

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

Gerçekleştirilen tez çalışmasında sıcaklığın RBBR adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemek için 293K, 298K, 308K ve 318 K'de giderim çalışmaları yürütülmüştür. Giderim verimi üzerine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmalardan elde edilen veriler adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesinde kullanılmıştır. 293 K, 298 K, 308 K ve 318 K'de 200 ppm'lik RBBR çözeltisi için 120 dakika boyunca gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçları termodinamik hesaplamalar için kullanılmıştır. İşlem sonunda yüzde giderim değerleri hesaplanarak Çizelge 5.8 elde edilmiştir.

Çizelge 5.8. RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile Giderimine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık (K)	293	298	308	318
% Giderim	76,66	80,34	84,57	92,75



Şekil 5.15. RBBR'nin Fe₃O₄-MMAK ile Giderimine Sıcaklığın Etkisi

Çizelge 5.8 incelendiğinde Fe₃O₄-MMAK ile gerçekleştirilen RBBR adsorpsiyonunun en yüksek olduğu sıcaklığın 318 K olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler grafiğe geçirildiğinde Şekil 5.15 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 RBBR adsorpsiyonu çalışmasında adsorpsiyon mekanizmasının endotermik olduğunu vurgulamışlardır (Al-Ghouti vd., 2020: 11). Adsorpsiyon denge sabiti (K_c) değerleri aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen K_c değerleri Çizelge 5.9’da sunulmuştur.

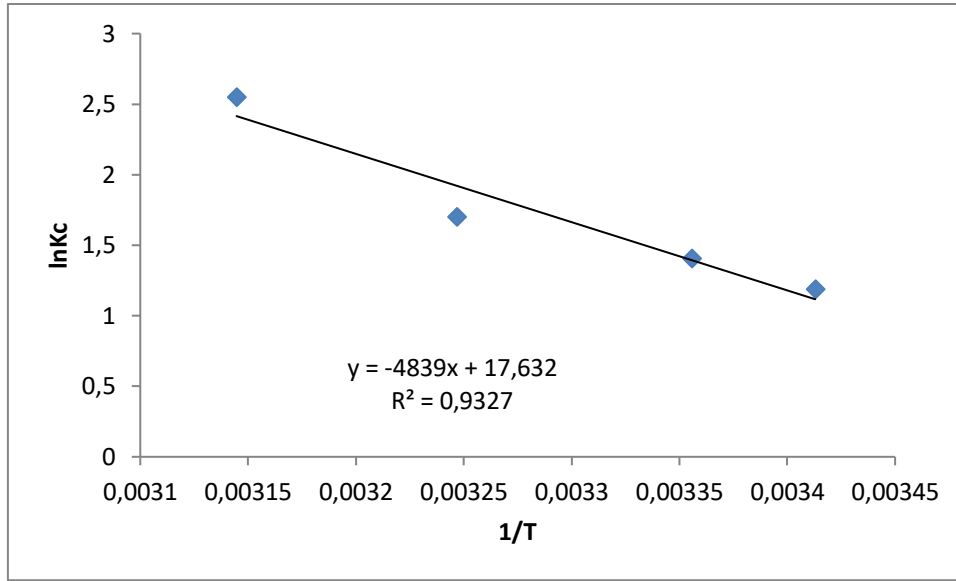
Çizelge 5.9. Farklı Sıcaklıklarda Fe₃O₄-MMAK ile RBBR Adsorpsiyonundan Elde Edilen Adsorpsiyon Denge Sabiti Değerleri

Sıcaklık (K)	293	298	308	318
K _c	3,287	4,086	5,481	12,79

Fe₃O₄-MMAK yüzeyine RBBR adsorpsiyonuna ait termodinamik hesaplamaları gerçekleştirmek için 1/T değerlerine karşı lnK_c değerleri grafiğe geçirilmiş ve aşağıda verilen eşitlik yardımı ile termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5.1)$$

Yukarıda verilen eşitliğe göre 1/T değerlerine karşı lnK_c değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim değerinden ΔH değeri kesim noktasından ise ΔS değeri hesaplanır. Çizelge 5.9’dan yararlanılarak elde edilen grafik ve matematiksel eşitlik Şekil 5.16’da verilmektedir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanan ΔH°, ΔG° ve ΔS° değerleri Çizelge 5.10 da verilmiştir.



Şekil 5.16. Fe₃O₄-MMAK Yüzeyine RBBR Adsorpsiyonunun Termodinamik Grafiği (pH:2, m:0,1 g, V = 0,1 L)

Çizelge 5.10. Fe₃O₄-MMAK Üzerine RBBR Adsorpsiyonunun Termodinamik Parametreleri

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
293	-2,90	0,147	40,23
298	-3,49		
308	-4,36		
318	-6,74		

Çizelge 5.10'dan da görüldüğü gibi Fe₃O₄-MMAK yüzeyine RBBR adsorpsiyonu için hesaplanan Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri tüm sıcaklıklarda negatif olarak bulunmuştur. Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin negatif olması Fe₃O₄-MMAK yüzeyine RBBR adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu (istemli) ve termodinamik açıdan uygun olduğunu göstermektedir. Fe₃O₄-MMAK yüzeyine RBBR'nin adsorpsiyonu için hesaplanan ΔH° değeri 40,23 kJ/mol'dür. ΔH° değerinin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik (ısı alan) bir karakterde olduğunu göstergesidir. Serbest entropi (ΔS°) değerinin pozitif 0,147 (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).

KAYNAKÇA

- Adesanmi, B. M., Hung, Y., Paul, H. H., & Huhnke, C. R.** (2022). Comparison of dye wastewater treatment methods: A review. *Zenodo (CERN European Organization for Nuclear Research)*.
- Agarwala, R., & Mulky, L.** (2023). Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review. *ChemBioEng Reviews*, 10(3), 326–335.
- Ahmad, F., & Zaidi, S.** (2020). Potential use of Agro/Food wastes as biosorbents in the removal of heavy metals. In *Emerging contaminants*.
- Akhtar, M. W., Gabol, N. M., Memon, M. A., Shaikh, A., Shahbaz, R., & Khan, M. Y.** (2021). Synthesis and Characterization of Adsorbent Biochar/MnFe₂O₄ Composite from Agricultural Residue for Wastewater Treatment. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10(5), 057006.
- Alaqarbeh, M.** (2021). Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13, 43–51.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A.** (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383.
- Alegbe, E. O., & Uthman, T. O.** (2024). A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*, 10(13), e33646.
- 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) (2015) 3054-3065
- Alrozi, R., Zamanhuri, N. A., & Osman, M. S.** (2012). Adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R from aqueous solutions by rambutan peel. *IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research*, 24, 21–26.
- Altıntig, E., Altundag, H., Tuzen, M., & Sari, A.** (2017). Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 122, 151–163.
- Alzain, H., Kalimugogo, V., & Hussein, K.** (2023). A review of environmental impact of Azo dyes. *International Journal of Research and Review*, 10(6), 64–689.

- Arya, M. C., Bafila, P. S., Mishra, D., Negi, K., Kumar, R., & Bughani, A.** (2020). Adsorptive removal of Remazol Brilliant Blue R dye from its aqueous solution by activated charcoal of Thuja orientalis leaves: an eco-friendly approach. *SN Applied Sciences*, 2(2).
- Barni, E., Savarino, P., & Viscardi, G.** (1991). Dye-surfactant interactions and their applications. *Accounts of Chemical Research*, 24(4), 98–103.
- Belmabrouk, H., Selmi, M., Alshahrani, T., Raddaoui, Z., Bajahzar, A., Jabli, M., & Alharbi, T.** (2022). Cationic dye removal using Pergularia tomentosa L. fruit: kinetics and isotherm characteristics using classical and advanced models. *Comptes Rendus Chimie*, 25(S2), 61–79.
- Benkhaya, S., Rabet, S. M., & Harfi, A. E.** (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.
- Berger, A. H., & Bhowan, A. S.** (2011). Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*, 4, 562–567.
- Biswas, B., Rahman, T., Sakhakarmy, M., Jahromi, H., Eisa, M., Baltrusaitis, J., Lamba, J., Torbert, A., & Adhikari, S.** (2023). Phosphorus adsorption using chemical and metal chloride activated biochars: Isotherms, kinetics and mechanism study. *Heliyon*, 9(9), e19830.
- Bose, S., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Prasannamedha, G., & Kanmani, S.** (2022). A review on the applicability of adsorption techniques for remediation of recalcitrant pesticides. *Chemosphere*, 313, 137481.
- Cengiz, S.** (2001). *Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler ve Boyama Yöntemleri*. (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Chakhtouna, H., Benzeid, H., Zari, N., Qaiss, A. E. K., & Bouhfid, R.** (2021). Functional CoFe₂O₄-modified biochar derived from banana pseudostem as an efficient adsorbent for the removal of amoxicillin from water. *Separation and Purification Technology*, 266, 118592.
- Chowdhary, P., Bharagava, R. N., Mishra, S., & Khan, N.** (2019). Role of industries in water scarcity and its adverse effects on environment and human health. In *Springer eBooks* (pp. 235–256).
- Chu, K. H.** (2021). Revisiting the Temkin isotherm: dimensional inconsistency and approximate forms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(35), 13140–13147.

- 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.
- Deveci, H., & Kar, Y.** (2012). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 190–196.
- Divya, J., Palak, K., & Vairavel, P.** (2020). Optimization, kinetics, equilibrium isotherms, and thermodynamics studies of Coomassie violet dye adsorption using *Azadirachta indica* (neem) leaf adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 190, 353–382.
- Dubinin, M. M., and L. V. Radushkevich.** "Evaluation of microporous materials with a new isotherm." *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. Vol. 55. 1947.
- Erkurt, F. E.** (2006). *Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.
- Fuertes, A. B., & Tartaj, P.** (2006). A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons. *Chemistry of Materials*, 18(6), 1675–1679.
- Ganthavee, V., & Trzcinski, A. P.** (2024). Removal of reactive black 5 in water using adsorption and electrochemical oxidation technology: kinetics, isotherms and mechanisms. *International Journal of Environmental Science and Technology*.
- Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P., & 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.

Huy, M., DO, Phan, N. H., Nguyen, T. D., Pham, T. T. S., Nguyen, V. K., Vu, T. T. T., & Nguyen, T. K. P. (2011). Activated carbon/Fe₃O₄ nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 85(8), 1269–1276.

<https://unstats.un.org/sdgs/files/report/2024/SG-SDG-Progress-Report-2024-advanced-unedited-version.pdf>

Ismanto, A., Sukmono, Y., Hadibarata, T., Yeow, P. K., Indrayanti, E., Ismunarti, D. H., & Handoyo, G. (2023). Removal of Remazol brilliant blue r and Remazol brilliant violet 5r dyes from aqueous solution by adsorption using coffee residue. *Environmental Quality Management*, 33(4), 47–57.

Isik, Z., Saleh, M., Bilici, Z., & Dizge, N. (2021). Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye and phosphate adsorption by calcium alginate beads modified with polyethyleneimine. *Water Environment Research*, 93(11), 2780–2794.

Jayalekshmi, S. J., Minnu, B., Jithin, S. (2021). Wastewater Treatment Technologies: A Review. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 9(9), 8-12.

Jiang, X., Sun, Y., Liu, L., Wang, S., & Tian, X. (2014). Adsorption of C.I. Reactive Blue 19 from aqueous solutions by porous particles of the grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 235, 151–157.

Karmaker, S., Uddin, M. N., Ichikawa, H., Fukumori, Y., & Saha, T. K. (2015). Adsorption of reactive orange 13 onto jackfruit seed flakes in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 583–592.

Kesari, K. K., Soni, R., Jamal, Q. M. S., Tripathi, P., Lal, J. A., Jha, N. K., Siddiqui, M. H., Kumar, P., Tripathi, V., & Ruokolainen, J. (2021). Wastewater Treatment and Reuse: a Review of its Applications and Health Implications. *Water Air & Soil Pollution*, 232(5).

Kishor, R., Purchase, D., Saratale, G. D., Saratale, R. G., Ferreira, L. F. R., Bilal, M., Chandra, R., & Bharagava, R. N. (2021). Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105012.

Kocaer, F. O., & Alkan, U. (2002). Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularinin Aritim Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.

- Langmuir, I.** (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40(9): 1361-1403
- Lin, L., Yang, H., & Xu, X.** (2022). Effects of water pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A review. *Frontiers in Environmental Science*, 10.
- Lu, J., Zhou, Y., & Zhou, Y.** (2023). Recent advance in enhanced adsorption of ionic dyes from aqueous solution: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(19), 1709–1730.
- Luo, L., Ramirez, D., Rood, M. J., Grevillot, G., Hay, K. J., & Thurston, D. L.** (2006). Adsorption and electrothermal desorption of organic vapors using activated carbon adsorbents with novel morphologies. *Carbon*, 44(13), 2715–2723.
- Mafra, M. R., Igarashi-Mafra, L., Zuim, D. R., Vasques, É. C., & Ferreira, M. A.** (2013). Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(3), 657–665.
- 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.
- Merdan, N., Eyupoglu, S., & Duman, M. N.** (2016). Ecological and sustainable natural dyes. In *Textile science and clothing technology* (pp. 1–41).
- Ming, C., MA, Hong, G. B., & Wang, Y. K.** (2020). Performance Evaluation and Optimization of Dyes Removal using Rice Bran-Based Magnetic Composite Adsorbent. *Materials*, 13(12), 2764.
- Murphy, O. P., Vashishtha, M., Palanisamy, P., & Kumar, K. V.** (2023). A review on the adsorption isotherms and design calculations for the optimization of adsorbent mass and contact time. *ACS Omega*, 8(20), 17407–17430.
- 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.
- Nhi, N. T. T., Tho, N. T. M., & Anh, N. T. H.** (2024). An efficient adsorbent for the removal of dyes prepared by an in situ growth of ZIF-8 onto activated carbon. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 17(1).

- Nizam, N. U. M., Hanafiah, M. M., Mahmoudi, E., Halim, A. A., & Mohammad, A. W.** (2021). The removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using biomass-based activated carbon. *Scientific Reports*, *11*(1).
- 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
- Osma, J. F., Toca-Herrera, J. L., & Rodríguez-Couto, S.** (2010). Transformation pathway of Remazol Brilliant Blue R by immobilised laccase. *Bioresource Technology*, *101*(22), 8509–8514.
- Oyelude, E. O., Awudza, J. a. M., & Twumasi, S. K.** (2018). Removal of malachite green from aqueous solution using pulverized teak leaf litter: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemistry Central Journal*, *12*(1).
- 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*(2), 479–492.
- Parimelazhagan, V., Yashwath, P., Pushparajan, D. A., & Carpenter, J.** (2022). Rapid Removal of Toxic Remazol Brilliant Blue-R Dye from Aqueous Solutions Using Juglans nigra Shell Biomass Activated Carbon as Potential Adsorbent: Optimization, Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Investigation. *International Journal of Molecular Sciences*, *23*(20), 12484.
- Peker, İ., & Kamlı, F.** (1992). Tekstil Atık Sularının Kirlilik Kaynakları ve Arıtımı. *Tekstil ve Mühendis*, *6*(36), sayfa 318
- Pereira, L., & Alves, M.** (2011). Dyes—Environmental Impact and Remediation. In *Springer eBooks* (pp. 111–162).
- 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.

Rahmat, N. A., Ali, A. A., Hussain, N., Muhamad, M. S., Kristanti, R. A., Hadibarata, T., (2016). Removal of Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solution by Adsorption Using Pineapple Leaf Powder and Lime Peel Powder, *Water Air soil Pollut*, 227:105 (2016).

Raj, A., Yadav, A., Rawat, A. P., Singh, A. K., Kumar, S., Pandey, A. K., Sirohi, R., & Pandey, A. (2021). Kinetic and thermodynamic investigations of sewage sludge biochar in removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solution and evaluation of residual dyes cytotoxicity. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101556.

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.

Saied, M. E., Shaban, S. A., Mostafa, M. S., & Naga, A. O. a. E. (2022). Efficient adsorption of acetaminophen from the aqueous phase using low-cost and renewable adsorbent derived from orange peels. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(2), 2155–2172.

Santos, A. B. D., Bisschops, I. A., Cervantes, F. J., & Van Lier, J. B. (2004). The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55°C) and mesophilic (30°C) anaerobic treatments. *Journal of Biotechnology*, 115(4), 345–353.

Saruchi, N., & Kumar, V. (2019). Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb⁺² ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(3), 316–329.

Savran, A., Selçuk, N. Ç., Kubilay, Ş., & Kul, A. R. (2017). Adsorption Isotherm Models for Dye Removal by Paliurus spinachristi Mill. Frutis and Seeds in a Single Component System. *IOSR Journal of Environmental Science Toxicology and Food Technology*, 11(04), 18–30.

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/>]

Sterenzon, E., Vadivel, V. K., Gerchman, Y., Luxbacher, T., Narayanan, R., & Mamane, H. (2021). Effective removal of acid dye in synthetic and silk dyeing effluent: Isotherm and kinetic studies. *ACS Omega*, 7(1), 118–128. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04111>

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.
- Xu, C., Xing, D., Wang, J., & Xiao, G.** (2019). The lag effect of water pollution on the mortality rate for esophageal cancer in a rapidly industrialized region in China. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*(32), 32852–32858.
- Wang, J., & Guo, X.** (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, *258*, 127279.
- Warren-Vega, W. M., Campos-Rodríguez, A., Zárate-Guzmán, A. I., & Romero-Cano, L. A.** (2023). A Current review of water pollutants in American Continent: trends and perspectives in detection, health risks, and treatment technologies. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *20*(5), 4499.
- 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).
- Upadhyay, R., Przystaś, W., & Dave, B.** (2024). Myco-remediation of synthetic dyes: a comprehensive review on contaminant alleviation mechanism, kinetic study and toxicity analysis. *International Journal of Environmental Science and Technology*.
- Yusop, M. F. M., Aziz, A., & Ahmad, M. A.** (2022). Conversion of teak wood waste into microwave-irradiated activated carbon for cationic methylene blue dye removal: Optimization and batch studies. *Arabian Journal of Chemistry*, *15*(9), 104081.
- Zhang, Y., Shaad, K., Vollmer, D., & Ma, C.** (2021). Treatment of Textile Wastewater Using Advanced Oxidation Processes—A Critical Review. *Water*, *13*(24), 3515.
- Zolkefli, N., Sharuddin, S. S., Yusoff, M. Z. M., Hassan, M. A., Maeda, T., & Ramli, N.** (2020). A review of current and emerging approaches for water pollution monitoring. *Water*, *12*(12), 3417.