

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**REAKTİF AZO BOYANIN KİTOSAN İLE ADSORPSİYON  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Çevre Müh. Arzu YILDIZ**

**Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sevil VELİ**

**KOCAELİ, 2008**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**REAKTİF AZO BOYANIN KİTOSAN İLE ADSORBSİYON  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Arzu YILDIZ**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 15 Mayıs 2008**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 26 Haziran 2008**

**Tez Danışmanı**

**Yrd.Doç.Dr. Sevil VELİ**

(.....)

**Üye**

**Doç.Dr. Ertan DURMUŞOĞLU**

(.....)

**Üye**

**Yrd.Doç.Dr. Mahnaz GÜMRÜKÇÜOĞLU**

(.....)

**KOCAELİ, 2008**

## **ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR**

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan su kirliliği, birçok ülke tarafından genel bir problem olarak görülmektedir. Birçok tekstil endüstrisi, ürünlerini boyamak için pigment ve boyar maddeler kullanmaktadır. Bu atıksuların arıtılmaya çalışıldığı, farklı arıtma yöntemleri arasında adsorpsiyon yöntemleri diğer yöntemlere nazaran, tekstil endüstrisi atık suyunda renk gideriminde çok daha başarılı sonuçlar vermektedir. Adsorpsiyonda kullanılan adsorbentlerin maliyetlerinin yüksek olması daha ucuz adsorbentlerin araştırılmasına neden olmuştur. Araştırılan adsorbentlerden biri olan kitosanın, renk gideriminde verimi çok yüksektir.

Öncelikle tez çalışmaları sırasında bana yol gösteren, her türlü yardım ve desteği sağlayan değerli danışmanın Sayın Yrd. Doç. Dr. Sevil VELİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi hazırlarken her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Araştırma Görevlisi Sayın Dr. Tuba ÖZTÜRK'e ve tezimin deneysel çalışmaları sırasında bana yardımcı olan Sayın Burçin KONDUR'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince emeği geçen herkese ve her zaman yanımda olan eşime yürekten teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|   |     |
|---|-----|
| ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....  | i   |
| İÇİNDEKİLER.....  | ii  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....  | v   |
| TABLolar DİZİNİ.....  | vi  |
| SİMGELER DİZİNİ VE KISATLMALAR.....   | vii |
| ÖZET.....   | ix  |
| ABSTRACT.....   | x   |
| <br>  |     |
| BÖLÜM 1. GİRİŞ.....   | 1   |
| <br>  |     |
| BÖLÜM 2. BOYA VE BOYAR MADDE HAKKINDA GENEL BİLGİ.....                          | 3   |
| 2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....                                     | 3   |
| 2.1.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....             | 4   |
| 2.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler.....  | 4   |
| 2.1.1.1.1. Anyonik suda çözünen boyarmaddeler.....                              | 4   |
| 2.1.1.1.2. Katyonik suda çözünen boyarmaddeler.....                             | 4   |
| 2.1.1.1.3. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler.....                           | 4   |
| 2.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler.....                                     | 4   |
| 2.1.1.2.1. Substratta çözünen boyarmaddeler.....                                | 5   |
| 2.1.1.2.2. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler.....                       | 5   |
| 2.1.1.2.3. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler.....                           | 5   |
| 2.1.1.2.4. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler.....                          | 5   |
| 2.1.1.2.5. Pigmentler.....  | 5   |
| 2.1.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırılma.....                           | 6   |
| 2.1.2.1. Bazik (Katyonik) boyarmaddeler.....                                    | 6   |
| 2.1.2.2. Asidik (Anyonik) boyarmaddeler.....                                    | 6   |
| 2.1.2.3. Direkt boyarmaddeler (Substansif Boyarmaddeler).....                   | 7   |
| 2.1.2.4. Mordan boyarmaddeler.....  | 7   |
| 2.1.2.5. Reaktif boyarmaddeler.....   | 7   |
| 2.1.2.6. Küpe boyarmaddeler.....  | 8   |
| 2.1.2.7. İnkişaf boyarmaddeler.....   | 8   |
| 2.1.2.8. Metal-Kompleks boyarmaddeler.....                                      | 8   |
| 2.1.2.9. Dispersiyon boyarmaddeler.....   | 9   |
| 2.1.2.10. Pigment boyarmaddeleri.....   | 9   |
| 2.1.3. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma.....                                  | 9   |
| 2.2. Türkiye Boya Üretimi.....  | 10  |
| 2.3. Dünya Boya Üretimi.....  | 12  |
| <br>  |     |
| BÖLÜM 3. BOYAR MADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARININ ARITIM<br>ALTERNATİFLERİ..... | 13  |
| 3.1. Kimyasal Yöntemler.....  | 14  |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.1.1. Oksidasyon.....   | 14        |
| 3.1.1.1. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Fe (II) Tuzları (Fenton Ayıracı)..... | 15        |
| 3.1.1.2. Ozon.....   | 15        |
| 3.1.1.3. Fotokimyasal yöntem.....  | 16        |
| 3.1.1.4. Sodyum hipoklorit.....  | 17        |
| 3.1.1.5. Elektrokimyasal yöntem.....   | 18        |
| 3.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi .....                         | 19        |
| 3.1.3. Cucurbituril ile arıtım.....  | 19        |
| 3.2. Fiziksel Yöntemler.....   | 20        |
| 3.2.1. Adsorpsiyon .....   | 20        |
| 3.2.2. Membran filtrasyonu.....  | 21        |
| 3.2.3. İyon değişimi.....  | 21        |
| 3.3. Biyolojik Yöntemler .....   | 22        |
| 3.3.1. Aerobik yöntem.....   | 22        |
| 3.3.2. Anaerobik yöntem.....   | 23        |
| 3.3.3. Biyosorpsiyon .....   | 25        |
| <br>   |           |
| <b>BÖLÜM 4. ADSORBSİYON.....</b>   | <b>26</b> |
| 4.1. Adsorpsiyon İzotermleri .....   | 29        |
| 4.2. Adsorpsiyon Kinetiği.....   | 34        |
| 4.3. Renk Gideriminde Kullanılan Adsorbentler .....                            | 36        |
| 4.3.1. Aktif karbon .....  | 37        |
| 4.3.2. Turba .....   | 37        |
| 4.3.3. Zeolit .....  | 38        |
| 4.3.4. Kil.....  | 39        |
| 4.3.5. Pomza Taşı.....   | 39        |
| 4.3.6. Reçine.....   | 41        |
| 4.3.7. Kitin .....   | 42        |
| 4.3.8. Kitosan .....   | 42        |
| 4.4. Literatür Taraması.....   | 43        |
| <br>   |           |
| <b>BÖLÜM 5. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>  | <b>52</b> |
| 5.1. Kullanılan Cihazlar .....   | 52        |
| 5.2. Kullanılan Kimyasallar .....  | 52        |
| 5.3. Kullanılan Adsorbent .....  | 53        |
| 5.3.1. Dalga boyu taraması.....  | 54        |
| 5.3.2. Deneysel(Genel) Prosedür .....  | 54        |
| <br>   |           |
| <b>BÖLÜM 6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ .....</b>                             | <b>55</b> |
| 6.1. Karıştırma Hızının Etkisi .....   | 55        |
| 6.2. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi .....                             | 55        |
| 6.3. Kitosan Miktarının Etkisi.....  | 56        |
| 6.4. Ph'ın Etkisi.....   | 57        |
| 6.5. Adsorpsiyon İzotermleri .....   | 58        |
| 6.5.1. Langmuir izotermi.....  | 58        |
| 6.5.2. Freundlich izotermi .....   | 59        |
| 6.5.3. Dubinin-Radushkevich izotermi .....                                     | 59        |
| 6.6. Adsorpsiyon Kinetikleri.....  | 60        |
| 6.6.1. Birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiği.....                     | 60        |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 63 |
| KAYNAKLAR .....                    | 65 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                     | 71 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 4.1: Adsorplanan miktarın çözelti denge derişimi ile arasındaki ilişki.....                            | 28 |
| Şekil 4.2: Freundlich İzotermi.....  | 30 |
| Şekil 4.3: Langmuir İzotermi .....   | 31 |
| Şekil 5.1: Reaktif azo boyanın kimyasal yapısı .....   | 53 |
| Şekil 5.2: Kitosanın kimyasal yapısı.....  | 53 |
| Şekil 5.3: Reaktif azo boyanın dalga boyu belirlenmesi.....  | 54 |
| Şekil 6.1: Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi.....                    | 56 |
| Şekil 6.2: Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyonunda boya konsantrasyonunun etkisi.....                | 56 |
| Şekil 6.3: Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyonunda optimum şartlarda kitosan miktarının etkisi ..... | 57 |
| Şekil 6.4: Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyonunda optimum şartlarda pH değerinin etkisi .....       | 58 |
| Şekil 6.5: Kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi.....                      | 58 |
| Şekil 6.6: Kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi.....                    | 59 |
| Şekil 6.7: Kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu D-R adsorpsiyon izotermi .....                          | 60 |
| Şekil 6.8: Kitosan ile reaktif azo boyanın adsorpsiyon kinetiği.....   | 61 |
| Şekil 6.9: Kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği.....          | 61 |
| Şekil 6.10: Kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği.....          | 62 |

## **TABLULAR DİZİNİ**

|   |    |
|---|----|
| Tablo 2.1: Türkiye boya sektörü üretim kapasitesi.....  | 11 |
| Tablo 3.1: Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar.....  | 14 |
| Tablo 6.1: Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametreleri.....   | 60 |
| Tablo 6.2: Reaktif azo boya gideriminde birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitlerinin, deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması..... | 62 |



## SEMBOLLER

|                            |   |
|----------------------------|---|
| $B_m$                      | : Boyar madde renkli kısım  |
| $C_0$                      | : Başlangıç reaktif azo boya konsantrasyonu (mg/l)  |
| $C_e$                      | : Çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/l)  |
| $C_1$                      | : Birinci dereceden reaksiyon kinetiğinin integrasyon sabiti                                    |
| $C_2$                      | : İkinci dereceden reaksiyon kinetiğinin integrasyon sabiti                                     |
| $E$                        | : Adsorpsiyon temel enerjisi (kJ/mol)   |
| $E_d$                      | : Eşdeğer sayısı  |
| $k$                        | : Langmuir izotermine ait denge sabiti  |
| $k_1$                      | : Birinci dereceden adsorpsiyona ait hız sabiti   |
| $k_2$                      | : İkinci dereceden reaksiyon kinetiği sabiti  |
| $K_f$                      | : Freundlich sabiti   |
| $K'$                       | : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit   |
| $m$                        | : Kitosan miktarı (gr.)   |
| $M_A$                      | : Molekül ağırlığı (gr.)  |
| $n$                        | : Adsorpsiyon duyarlılığı   |
| $r^2$                      | : Korelasyon sabiti   |
| $T$                        | : Sıcaklık (°C)   |
| $V$                        | : Çözelti hacmi ( $m^3$ )   |
| $V_m$                      | : Langmuir adsorpsiyonu tek tabaka katsayısı (mg/g)   |
| $V_m'$                     | : D-R izotermi adsorpsiyon kapasitesi   |
| $q_e$                      | : Birim kitosan kütlesi başına giderilen reaktif azo boya miktarı                               |
| $q_{e, \text{deneyssel}}$  | : Birim kitosan kütlesi başına giderilen reaktif azo boyanın deneysel olarak belirlenen miktarı |
| $q_{e, \text{hesaplanan}}$ | : Birim kitosan kütlesi başına giderilen reaktif azo boyanın hesaplanan miktarı                 |
| $q_t$                      | : t anında adsorplanan reaktif azo boya miktarı   |
| $\epsilon$                 | : Polanyi potansiyeli   |
| $\Delta H$                 | : Entalpi değişiminin negatif değeri  |
| $\Delta G$                 | : Serbest enerji değişimi   |
| $\Delta S$                 | : Entropi değişimi  |

## Kısaltmalar

|       |                                    |
|-------|------------------------------------|
| Abs   | : Absorbans değeri                 |
| AKM   | : Askıda katı madde                |
| BDST  | : Yatak derinliği bakım zamanı     |
| BOİ   | : Biyolojik oksijen ihtiyacı       |
| BOSAD | : Boya sanayicileri derneği        |
| ÇKM   | : Çözünmüş katı madde              |
| D-R   | : Dubinin Radushkevich             |
| EDTA  | : Etilen di amin tetra asetik asit |
| gr    | : Gram                             |

K : Kelvin  
KOI : Kimyasal oksijen ihtiyacı  
N : Normalite  
PSD : Gözenek büyüklüğü dağılımı  
SRDW : Sentetik reaktif boya atıksuyu

# REAKTİF AZO BOYANIN KİTOSAN İLE ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Arzu YILDIZ

**Anahtar Kelimeler:** Kitosan, Reaktif Azo Boya, Langmuir İzotermi, Freundlich İzotermi, Dubinin Radushkevich İzotermi, Reaksiyon Kinetiği.

**Özet:** Bu çalışmada reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Giderim işlemleri sırasında kitosan miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, reaksiyon hızı ve pH'ın adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında ( $22\pm 1^\circ\text{C}$ ) yapılmıştır. Reaktif azo boyanın kitosan ile gideriminde optimum pH 7 ve kitosan miktarı 0.5 gr. olarak bulunmuştur. Deneysel ve matematiksel olarak hesaplamak için adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır (Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich İzotermi). Elde edilen sonuçlar kullanılan izotermilerin lineer olduğunu göstermiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterminden reaktif azo boya adsorpsiyonu için tek tabaka kapasitenin ( $V_m$ ) 6,648 mg/g; denge sabitinin ( $k$ ) 0,9372 olduğu hesaplanmıştır. Freundlich izotermine reaktif azo boya adsorpsiyon kapasitesi ( $K_f$ )  $10^{24,55}$  bulunurken, adsorpsiyon duyarlılığı ( $n$ ) -25,393 olarak belirlenmiştir. Dubinin Radushkevich izotermine ise reaktif azo boya adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi ( $V_m'$ ) 8,235 ve adsorpsiyonun temel enerjisi ( $E$ ) 0,9614 kJ/mol olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiği uygulanmış ve kinetik hız sabitleri belirlenmiştir. Bu araştırma sonucunda reaktif azo boya adsorpsiyonunun ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı ortaya konmuştur. Araştırma sonucunda reaktif azo boya gideriminde adsorbent olarak kitosanın kullanılabilirliği görülmüştür.

## SURVEYING ADSORPTION KINETIC OF REACTIVE AZO DYE USING CHITOSAN

Arzu YILDIZ

**Keywords:** Chitosan, Reactive Azo Dye, Langmuir Isotherm, Freundlich Isotherm, Dubinin Radushkevich Isotherm, Reaction Kinetics.

**Abstract:** In this study; adsorption of reactive azo dye using chitosan is surveyed. During the removal process, the effects of chitosan amount, initial dye concentration, reaction velocity and pH on adsorption efficiency are investigated. Experiments are studied in room temperature ( $22\pm 1^\circ\text{C}$ ). Optimum pH 7 and chitosan amount 0.5 gr. are obtained on removal reactive azo dye with chitosan. Adsorption isotherms are applied for experimental and mathematics calculation (Langmuir, Freundlich and Dubinin Radushkevich Isotherms). Results which were obtained is shown that isotherms are linear. By using the Langmuir isotherm, monolayer adsorption capacity ( $V_m$ ) 6,648 mg/g and equilibrium constant (k) 0,9372 are calculated for reactive azo dye adsorption. According to the Freundlich isotherm, adsorption capacity of reactive azo dye ( $K_f$ )  $10^{24,55}$ , adsorption sensitivity (n) -25,393 are determined. Also in Dubinin Radushkevich isotherm, adsorption capacity of reactive azo dye ( $V_m$ ) 8,235 and basic adsorption energy (E) 0,9614 kJ/mol are found. In this study, first and second order reaction kinetics are applied and kinetic velocity constraints are determined. Adsorption of reactive azo dye using chitosan is well described with the second order reaction kinetic. As a result of this study, it may be concluded that chitosan may be used for removal of reactive azo dye.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Tekstil endüstrisi dünyadaki bazı ülkelerin ekonomisinde önemli yer tutmaktadır. Boyama tekstil ipliğinin işlenmesi sürecindeki en temel işlemlerden biridir. Bu işlem boyar maddenin tabakalarda tutulma oranına bağlı olarak değişen miktarda, az ya da çok, renkli atık su üretimine yol açmaktadır. Sözü edilen renkli atık sular boyanan maddenin yapısına, istenen renk yoğunluğuna ve uygulanan metoda göre değişiklik göstermektedir.

Tekstil endüstrisi büyük miktarlarda atık su üretmektedir. Boyama atık suları ve müteakip durulama basamakları, tekstil sanayisinde atık su üretimine en büyük katkılardan birini oluşturmaktadır. Boyalar, neredeyse değişmez bir şekilde zehirlidir ve bunların atık sulardan giderimi ekolojik açıdan zorunludur. Günümüz endüstrisinde pamuğun sıkça kullanılmasından dolayı, reaktif boyalar renk bakımından en büyük problemleri oluşturmaktadır. İnsan gözü suda 0.005mg/L konsantrasyonundaki reaktif boyayı algılayabilmektedir. Bu yüzden estetik yerlerde bu sınırı aşan boyanın varlığına izin verilmez.

Reaktif boyar madde çoğunlukla tekstil endüstrisinde boyamada kullanılmaktadır. Reaktif boyalar boyama proseslerinde bazik koşullar gerektirmektedir ve bazik çevrede hidrolize uğrarlar. Tekstil atık suyundaki hidrolize uğramış boyalar, hidrolize uğramamış boyalara göre baskın formdadır.

Reaktif boyalar, tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların en geniş tek grubudur. Suda yüksek çözünürlüğü olmasından, üretim prosesleri sırasında, reaktif boyaların %10-20'sinin atık suda kaldığı ve selüloz fiberin boyama prosesinde reaktif boyaların yaklaşık %50'sinin atık suda kaybedilebildiği tahmin edilmektedir. Özellikle toksik olmamasına rağmen, boyalar görünür kirletici olduğundan estetik etkiye sahiptir. Sudaki çok küçük miktardaki boya bile fazlaca görünürdür. Rengin varlığı, suya ışığın geçmesini engelleyerek sudaki çeşitliliği azaltacaktır. Bu nedenle,

çok renkli reaktif boya içeren sudan ve atık sudan boyanın giderimi çevresel yönden önemlidir.

Reaktif boyalar zayıf parçalanabilirlikleri ile karakterize edilmektedir. Bu yüzden konvansiyonel bir biyolojik atık su arıtması uygun değildir. Reaktif boyayı atık sudan arıtmak için flokülasyon, kimyasal oksidasyon, membranla ayırma ve adsorpsiyon gibi diğer yaklaşımlar araştırılmaktadır. Son zamanlarda, bu yöntemler arasında, adsorpsiyon prosesi verimine ve nispeten basit donanımına bağlı olarak fayda sağlamıştır.

Adsorpsiyon yöntemleri tekstil atık suyunda renk gideriminde değişmez bir şekilde başarılıdır. Fakat bu uygulama yüksek adsorbent maliyetleri ile sınırlanmaktadır. Tarım atıklarından elde edilen karbon, atık sudan organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesinde ucuz ve uygun olduğu için fayda sağlamaktadır. Kullanılan bu maddelerden başarı sağlayanlar şunlardır; talaş, pirinç yaprakları, pirinç kabuğu, yerfıstığı kabukları, pamuk tohumu kabuğu, mahun cevizi kılıfı, hurma tohumu tabakası, hurma ağacı çiçeği, pongam tohumu tabakası, akik taşı kirazı, kayısı çekirdeği, badem kabuğu, meşe ağacı atığı, mısır kabuğu, mısır stoveri, pamuk sapı, kitin ve kitosan.

Başarılı adsorbentler arasında bulunan kitosan endüstride çoğunlukla yengeç, karides, karides kabukları ve krill (planktonik kabuklu) gibi deniz ürünlerinin işlenmesi sonucu oluşan atık maddelerden elde edilmektedir. Karides kabuğu özellikle deniz ürünü işleme endüstrisinden gelen en bol atıktır. Bu yüzden bu atıklar, kitosan polimerini üretmek için düşük maliyetli ve uygundur. Kitosan 2-amino-2deoksil-D-glukopiranoz yapısına  $\beta(1\rightarrow4)$  glukosidik bağların katılmasından oluşan lineer bir yapıya sahiptir. Bu polimer katyonik özelliğine ve anyonik polielektrolit ile suda çözünmez bir kompleks oluşturma özelliğine bağlı olarak, reaktif boyanın adsorpsiyonunda bilinen en etkili adsorbenttir.

## **BÖLÜM 2. BOYA VE BOYARMADDE HAKKINDA GENEL BİLGİ**

Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimelerini birbiri yerine kullanırız. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil örtmedir.

Genellikle boyalar anorganik yapıdadır (örneğin; sülyen, ultramin, v.b.). Ancak organik yapıda da olabilirler (ftalosiyanimler v.b.). Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyarmadde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler ve süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki rensiz durumunu alamaz (Uzun, 1997).

### **2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması**

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri ve çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir.

## **2.1.1. Boyarmaddelerin çözünlüklerine göre sınıflandırılması**

### **2.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler**

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

#### **2.1.1.1.1. Anyonik suda çözünen boyarmaddeler**

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ( $-\text{SO}_3\text{Na}$  ve  $-\text{COONa}$ ). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Asit ve direkt boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

#### **2.1.1.1.2. Katyonik suda çözünen boyarmaddeler**

Moleküldeki çözünlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin  $-\text{NH}_2$ ) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya  $(\text{COOH})_2$  gibi organik asitler kullanılır.

#### **2.1.1.1.3. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler**

Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

#### **2.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler**

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.



#### **2.1.1.2.1. Substratta çözünen boyarmaddeler**

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

#### **2.1.1.2.2. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler**

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler spreya veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

#### **2.1.1.2.3. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler**

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe uygulanırlar.

#### **2.1.1.2.4. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler**

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanimler bu sınıfa girer.

#### **2.1.1.2.5. Pigmentler**

Elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan, boyarmaddelerin farklı yapıda bileşikleridir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar (Uzun, 1997).

### **2.1.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma**

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar), boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafi boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar.

#### **2.1.2.1. Bazik (katyonik) boyarmaddeler**

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşınır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf – boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerde selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

#### **2.1.2.2. Asidik (anyonik) boyarmaddeler**

Genel formülleri  $Bm-SO_3^-Na^+$  (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asidik boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla  $-SO_3H$  sülfonik asid grubu veya  $-COOH$  karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle, yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafi ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asidik boyarmaddeleri isminin verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asidik boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asid grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmez. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

### **2.1.2.3. Direkt boyarmaddeler (substansif boyarmaddeler)**

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapmaksızın (mordonlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

### **2.1.2.4. Mordan boyarmaddeler**

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

### **2.1.2.5. Reaktif boyarmaddeler**

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek, poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif

boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

#### **2.1.2.6. Küpe boyarmaddeler**

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale gelirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale gelirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiminin direkt boyarmaddeler gibi elyaf ilgisi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinden enolat oksijene dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor ikincisinde oksokrom özellik gösterir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

#### **2.1.2.7. İnkişaf boyarmaddeler**

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf ilgisi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işleme hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

#### **2.1.2.8. Metal-kompleks boyarmaddeler**

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddeleridir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu, Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok

yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

#### **2.1.2.9. Dispersiyon boyarmaddeleri**

Suda eser miktarda çözülebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca polyester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

#### **2.1.2.10 Pigment boyarmaddeleri**

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf ile ilgisi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170 °C de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir (Uzun, 2005).

#### **2.1.3. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma**

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıdaki boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının gözönüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Buna göre boyarmaddeler;

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri
- Aza annulen boyarmaddeleri
- Karbonil boyarmaddeleri
- Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır.

Boyarmaddeler yapılarında bulunan aromatik gruplar nedeniyle genellikle insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle boyarmaddelerle çalışırken dikkatli olmak gerekir. Ayrıca kullanıldıktan sonra gerekli önlemleri almadan çözeltilerini çevreye rastgele akıtmamak gerekir. Çünkü temas ettiği zaman vücudu tahriş etmekte ve kaşımalara sebep olmaktadır. Kullanıldıktan sonra gerekli önlemler alınmadan çözeltileri çevreye rastgele akıtıldığı zaman ise uzun vadede dolaylı yolla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ayrıca, aromatik grupların kanserojen özellikleri olduğu dikkate alındığında boyarmaddelerin insan sağlığını ne derece olumsuz etkileyebildikleri daha iyi anlaşılmaktadır (Uzun ve Güzel, 2005).

## **2.2. Türkiye Boya Üretimi**

Türkiye, bugün Avrupa'nın altıncı büyük boya üreticisi konumundadır. Toplam üretim kapasitesi yıllık 800 bin tona yaklaşmıştır. Türk boya sanayisinin dünya pazarından aldığı pay ise % 1,5 - 1,7 'dir.

Boya sektörünün mevcut kurulu kapasitesinin kullanım alanlarına göre dağılımı şu şekildedir: İnşaat boya ve vernikleri % 59, ahşap boyaları % 12, tiner ve incelticiler % 10, otomotiv sanayisi % 6, metal boya ve vernikleri % 5, toz boya % 4, diğer

boyalar % 4'tür. Tablo 2.1.'de Türkiye'de boya sektörlerinin üretim kapasitesi verilmektedir.

Tablo 2.1 : Türkiye Boya Sektörü Üretim Kapasitesi

| <b>Boya Cinsi</b>        | <b>Birim (Ton)</b> |
|--------------------------|--------------------|
| İnşaat boyaları          | 470.000            |
| Ahşap Boyaları           | 93.000             |
| Tiner ve İncelticiler    | 80.000             |
| Otomotiv                 | 46.000             |
| Metal Boya ve Vernikleri | 39.000             |
| Toz Boya                 | 33.000             |
| Diğer Boyalar            | 35.650             |
| <b>TOPLAM</b>            | <b>796.650</b>     |

Toplam kapasitenin % 59'unu inşaat boyalarının oluşturması sonucu boya sektörü inşaat sektörüne büyük ölçüde bağımlıdır. Bu nedenle boya üretiminde mevsimsel dalgalanmalar oluşmaktadır. Üretim miktarı, inşaat çalışmalarının yoğun olduğu yaz aylarında diğer ayların iki katına çıkmaktadır. Boya sektörü, inşaat sektörü dışında otomotiv, mobilya, deri, cam, seramik, tekstil ve basım sektörlerine girdi sağlamaktadır.

İnşaat sektöründe kullanılan dekoratif amaçlı boya üretimi kapasitesinin % 61'i su bazlı boyalara, % 39'u solvent bazlı boyalara aittir. Son yıllarda su bazlı boyaların üretiminde artış, solvent bazlı boyaların üretiminde ise düşüş görülmektedir.

Sektörde yerli hammadde oranı yaklaşık olarak % 30'dur. Türk boya sanayisi üretim açısından dışa bağımlı durumdadır. Hammadde, özellikle pigment ithalatı üretim artışına bağlı olarak sürekli artmaktadır. En çok reaktif boyalar ithal edilmektedir. Bunu asit boyalar, vat boyalar ve bazik boyalar izlemektedir. İthal boyaların önemli bir bölümü yüksek teknoloji kullanılarak üretilen boyalardan oluşmaktadır.

Boya sektöründeki firmaların büyük bir kısmı BOSAD (Boya Sanayicileri Derneği) altında örgütlenmiştir.

Yıllık boya üretiminin % 80'i büyük ve orta ölçekli firmalar, % 20'si ise (vernük ve tiner ağırlıklı olmak üzere) küçük ölçekli üreticiler tarafından gerçekleştirilmektedir. Üretim kapasitesi dünya ortalamasının üzerinde olmasına rağmen Türkiye'de kişi başına boya tüketimi gelişmiş ülkelerin çok altındadır. Gelişmiş ülkelerde yıllık ortalama 15-20 litre olan kişi başına boya tüketimi ülkemizde yaklaşık beş litredir.

1 Mart 1995 tarihinden itibaren bazı Avrupa ülkeleri tarafından, kanserojen madde içerdiği gerekçesiyle azo boyar maddelerinin üretimi, ithalatı ve ihracatı yasaklanmıştır. Azo boyar maddeleri ile ilgili bu yasak, hazır giyim, deri giyim, ayakkabı, çarşaf, nevresim, yastık kılıfı gibi vücutla doğrudan teması bulunan tüm ürünler için geçerlidir. Kendi halkımızın sağlığı açısından ve aynı zamanda önemli bir tekstil ve konfeksiyon üreticisi ve ihracatçısı olduğumuzdan ülkemizde de bu maddelerin üretimi, kullanımı, ithalatı ve ihracatı yasaklanmıştır. Bu örnekten de görüleceği üzere Türk boya sektörü uluslararası üretim standartlarını yakından takip etmekte ve gerekli uygulamaları zamanında gerçekleştirmektedir.

### **2.3. Dünya Boya Üretimi**

Dünya boya üretimi yıllık 29,4 milyon ton civarında gerçekleşmektedir ve pazarın büyüklüğü 71,7 milyar dolara ulaşmıştır.

Bu pazarda ilk sırayı % 38'lik pay ile Amerika ülkeleri alırken, bu ülkeleri % 36 ile Asya Pasifik ülkeleri ve % 26 ile Avrupa ülkeleri izlemektedir.

Kullanım alanlarına bakıldığında ise inşaat boyaalarının payı % 46'dır. İnşaat boyaalarını %38 ile sanayi ürünlerinde ve otomotiv endüstrisinde kullanılan boyalar izlemektedir (Bektaşoğlu, 2007).



### **BÖLÜM 3. BOYAR MADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARININ ARITIM ALTERNATİFLERİ**

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atık suların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atık sular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir (Correia ve diğ., 1994).

Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir; rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup. Literatürde kimyasal yapısına göre veya uygulandığı ipliğin tipine göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorpsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır. Boyama prosesinde sıkça kullanılan yardımcı kimyasallar Tablo 3.1.'de listelenmiştir. Tablo 3.1. , boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunacağını göstermektedir. Tek bir boyama işlemi için farklı kimyasal sınıftaki boyar maddelerin birlikte kullanılabilirliği olması çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Boyama prosesi çıkış sularındaki kimyasal yük, prosesin kimyasının yanı sıra boyama işleminin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir.

Tablo 3.1: Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar

| <b>Kimyasal Madde</b>                                   | <b>Bileşim</b>                      | <b>Fonksiyon</b>   |
|---|-------------------------------------|--|
| Tuzlar  | Sodyom klorür<br>Sodyum sülfat      | Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı                  |
| Asitler   | Asetik asit<br>Sülfürik asit        | pH kontrolü  |
| Bazlar  | Sodyum hidroksit<br>Sodyum karbonat | pH kontrolü  |
| Tamponlar   | Fosfat                              | pH kontrolü  |
| Kompleks yapıcılar                                      | EDTA                                | Kompleks yapma, yavaşlatıcı  |
| Dispers edici/düzensizleştirici ve yüzey aktif maddeler | Anyonik, katyonik ve noniyonik      | Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma                         |
| Okside edici maddeler                                   | Hidrojen peroksit<br>Sodyum nitrit  | Boyaları çözünmez yapma  |
| İndirgeyici maddeler                                    | Sodyum hidrosülfid<br>Sodyum sülfid | Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması |
| Taşıyıcılar   | Fenil fenoller<br>Klorlu benzenler  | Adsorpsiyonun artırılması  |

Parlak renkli olan ve suda çözünebilir reaktif ve asit boyar maddeler konvansiyonel arıtma sistemlerinden etkilenmeden çıktıkları için çevresel açıdan en sorunlu boyalar olarak kabul edilirler. Bu boyaların belediye arıtma sistemlerindeki aerobik gideriminin yetersiz kaldığı bilinmektedir (Correia ve diğ., 1994).

### 3.1. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme, flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıttırma (Socha, 1991).

#### 3.1.1. Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir.

### 3.1.1.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Fe (II) tuzları (fenton ayıracı)

Fenton ayıracı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atık suların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayıracı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayıracıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir (Kang ve Chang, 1997).

Atık suların fenton ayıracı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir ve halojenürler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayıracı ile arıtma bu açıdan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır (Sewekow, 1993).

KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar (Robinson ve diğ., 2001).

### 3.1.1.2. Ozon

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Perkins ve diğ. (1995) tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır.

Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır (Perkins ve diğ., 1995). Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi

bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaşı proseslerinden kaynaklanan atık sularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atık suların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ile %87 oranında düşürebildiği ve atık suyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır (Wu ve Wang, 2001).

Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atık suyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir.

Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir (Robinson ve diğ., 2001).

### **3.1.1.3. Fotokimyasal yöntem**

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil

radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar.



Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Unkroth ve diğ. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiştir. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır.

Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır (Robinson ve diğ., 2001). Genellikle, pH 7 olduğunda, UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi söz konusudur (Slokar ve Marechal, 1998). Boya içeren atık suların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

#### **3.1.1.4. Sodyum hipoklorit (NaOCl)**

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metot da, Cl<sup>-</sup> ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar ve Marechal, 1998). Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

### 3.1.1.5. Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar.

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksite okside olmaktadır.

Tekstil boyarmaddesi içeren atık sularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir (Vlyssides ve diğ., 2000).

Pelegri ve diğ. (1999) tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır.

Naumczyk ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada tekstil atık sularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan

bir azalmaya neden olması diğerk bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğerk yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

### **3.1.2. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi**

Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  ve kireç sayılabilir. Tünay ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

### **3.1.3. Cucurbituril ile arıtım**

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğerk bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır (Robinson ve diğ., 2001). Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde

yoğunlaşmakta ve proses üzerine pH'nın, sıcaklığın ve hidrolizin etkileri araştırılmaktadır (Karcher ve diğ., 1999). Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir.

### **3.2. Fiziksel Yöntemler**

#### **3.2.1. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir.

Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atık sulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül ve kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Robinson ve diğ., 2001).



### **3.2.2. Membran filtrasyonu**

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1998). Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Rozzi ve diğ., 1999). Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir (Robinson ve diğ., 2001).

### **3.2.3. İyon değişimi**

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise

kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson ve diğ., 2001).

### **3.3. Biyolojik Yöntemler**

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atık suları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atık sudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyo teknolojik metotları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Wu ve diğ., 2001).

#### **3.3.1. Aerobik yöntem**

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik parçalanabilirliğini zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre

zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Willmott ve diğ., 1998). Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir.

O'Neill ve diğ. (2000a) atık sudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler ve azo boyar madde içeren tekstil atık sularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır.

Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur (Coughlin ve diğ., 1997). Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganeze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir (Robinson ve diğ., 2001). Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4.5-5) aktif olması ve atık sularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kapdan ve Kargı, 2000)

### **3.3.2. Anaerobik yöntem**

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir.

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde

yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksite dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır. (Robinson ve diğ., 2001). Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır (Chinwetkitvanich ve diğ., 2000).

Sponza ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Siyah 5 ve Synozol Kırmızı boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleşebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak %23 ile %78 arasında değişen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır.

Azo bağı'nın kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidrosilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi

sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (O'neill ve diğ., 2000b).

### **3.3.3. Biyosorpsiyon**

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. l bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır. (Robinson ve diğ., 2001).

## BÖLÜM 4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe edilen malzeme zayıf van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10 000 kalori gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorpsiyon” ile de sıkça karşılaşılmaktadır. Bu işlem “desorpsiyon” olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, derişim) negatif adsorpsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) “sorpsiyon” terimi ile ifade edilmektedir (Sawyer ve McCarty, 1978).

Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli

bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir (Gregg ve Sing 1982). Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini oluşturmaktadır. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Kimyasal adsorpsiyon özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır (Levine, 2002).

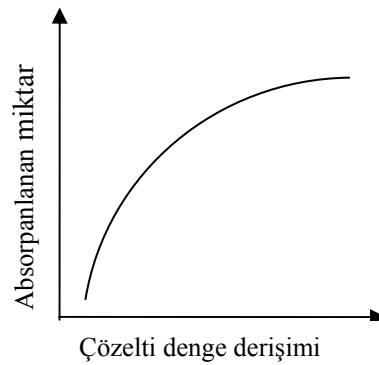
Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır (Sawyer ve McCarty, 1978).

Kimyasal adsorpsiyon, adsorblanan taneciklerin, adsorblanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılr. Adsorpsiyon enerjisi adsorbe edilenin molu başına 20.000 – 100.000 kalori arasındadır. Bu değer de -olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak- kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da

tanımlanır ve heterojen katalizörlerin etkileşiminden meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir (Smith, 1981).

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemi etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorpsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar. Spesifik yüzey alanı 10 ile 1500 m<sup>2</sup>/g arasında değişen değişik gözenekli malzemeler adsorbent olarak kullanılabilir. Sıkça kullanılan adsorbentler arasında aktif kömür, silika (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zeolit ve moleküler elekler yer almaktadır (Yang, 2003).

Bir katı tarafından adsorblanan akışkan madde miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzey özelliklerine, adsorbe edilenin yığın derişimine, işlem sıcaklığı ve basıncına bağlıdır. Adsorpsiyon verileri genellikle “adsorpsiyon izotermi” şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi “adsorpsiyon izotermi” olarak bilinir ve aşağıdaki Şekil 4.1.’de verilmiştir (Himmelblau ve Riggs, 2004).



Şekil 4.1. Adsorplanan miktarın çözelti denge derişimi ile arasındaki ilişki

Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekimle olmaktadır. İyon derişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla



olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon (1000 m<sup>2</sup>/g) gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür (Sawyer ve McCarty, 1978).

#### **4.1. Adsorpsiyon izotermi**

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve McKay, 1999).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri (mg/l, ppm v.s.)olarak verilir (Ng ve diğ., 2003).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermier Freundlich ve Langmuir denklemleridir (Aksu ve diğ., 1999).

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.1)$$

Burada;

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

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

$K_f$ : Adsorpsiyon kapasitesini

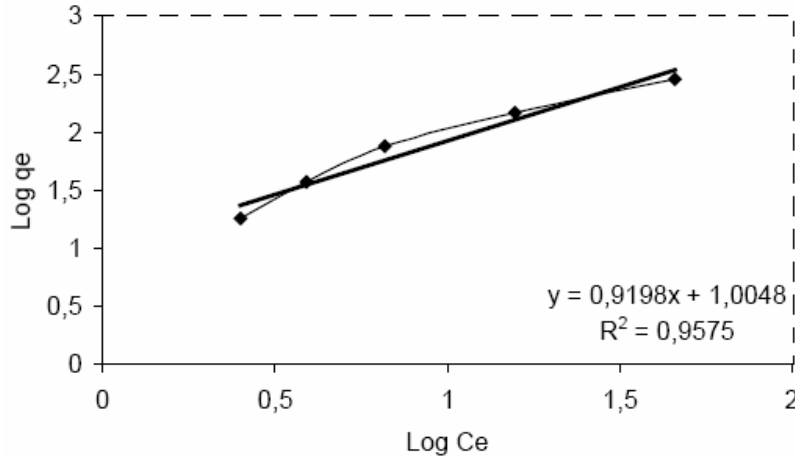
$n$ : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.2)$$

olur.

$\log q_e$ 'nin  $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle  $K_f$  ve  $n$  sabitleri bulunur (Şekil 4.2.). Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log K_f$ 'yi ve eğimi de  $1/n$ 'i vermektedir.  $1/n$  heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sifıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Aksu, 2001).



Şekil 4.2. Freundlich İzotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır. Bu nedenle daha iyi karşılaştırma yapılabilmesi için, izotermin iki farklı kaynağa göre ifadesi açıklanmıştır (Başbüyük and Forster 2003).

$$q_e = \frac{V_m k C_e}{1 + k C_e} \quad (4.3)$$

Burada;

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

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

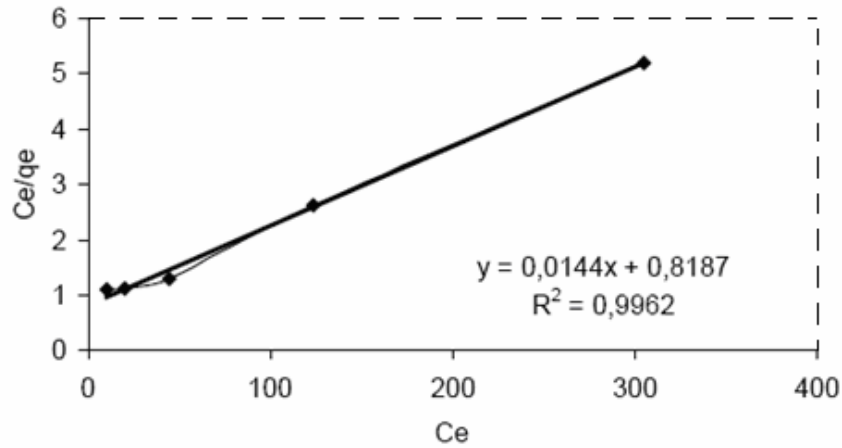
$V_m$  : Tek tabaka kapasitesi

$k$  : Denge sabiti

Yukarıdaki denklem lineer forma getirilirse:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k V_m} + \frac{C_e}{V_m} \quad (4.4)$$

ifadesi elde edilir.



Şekil 4.3. Langmuir İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu

açından Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (Sawyer ve McCarty, 1978).

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (Aksu, 2001).

Yukarıda anlatılmış olan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir (Tchobanoglous ve Stensel, 2003) :

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda.

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir (Sawyer ve McCarty, 1978).

Diğer bir adsorpsiyon izotermi olan Dubinin-Radushkevich İzotermi, Langmuir izotermi ile analog olmasının yanında homojen yüzey varlığını ya da sabit adsorpsiyon potansiyelini kabul etmediğinden Langmuir izoterminden daha geneldir. (Kilislioğlu ve Bilgin, 2003).

Dubinin-Radushkevich izotermi için aşağıdaki denklem kullanılır:

$$\ln q_e = \ln V'_m - K' \varepsilon^2 \quad (4.5)$$

$q_e$  = Birim kütle başına giderilen kitosan miktarı (mg/g)

$V'_m$  = D-R adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$K'$  = Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ( $\text{mol}^2\text{K}/\text{y}^2$ )

$\varepsilon$  = Polonyi potansiyeli

Buradan;

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (4.6)$$

ifadesi elde edilir.

$R$  = Gaz sabiti ( $\text{KJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$T$  = Sıcaklık (K)

$K'$  değerleri kullanılarak aşağıdaki denklemden adsorpsiyonun temel enerjisi olan  $\varepsilon$  (kJ/mol) hesaplanabilir.

$$E = (-2K')^{-0.5} \quad (4.7)$$

$E$  adsorpsiyon işleminin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla hesaplanır.

## 4.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır (Keskinan ve diğ., 2003) :

- Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
- Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için ikinci ve üçüncü basamaklar hız belirleyicidir (Chu ve Chen, 2002). İkinci basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, üçüncü basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın üçüncü basamak olduğunu söyleyebiliriz (Başibüyük ve Forster , 2003).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Aksu ve Yener, 2001):

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.8)$$

$k_1$ : Birinci dereceden adsorpsiyona ait hız sabiti.

$q_t$ : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g).

$q_e$ : denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g).

İntegrasyon işlemi ile

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1t + C_1 \quad (4.9)$$

ifadesi elde edilir.

Burada  $C_1$  birinci dereceden reaksiyon kinetiğinin integrasyon sabitidir.

Başlangıç koşulu t=0 anında q=0 kabul edilirse

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1t \quad (4.10)$$

elde edilir.

İkinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.11)$$

Burada;

$k_2$ : İkinci dereceden reaksiyon kinetiği.

Denklem integre edilirse;

$$\frac{1}{q_e - q_t} = k_2t + C_2 \quad (4.12)$$

ifadesi elde edilir.

Denklemdaki  $C_2$  ikinci dereceden reaksiyon kinetiğinin integrasyon sabitidir. Algoritmik bir düzenleme ile aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.13)$$

Deneylemlerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

Adsorpsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler:

- Sıcaklığın etkisi
- Çözeltinin ilk pH'ı
- Başlangıç adsorbat derişimi
- Çalkalama hızı
- Çalkalama zamanı

### **4.3. Renk Gideriminde Kullanılan Adsorbentler**

Adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği adsorpsiyon veriminin yanı sıra adsorbentlerin ucuz ve kolay temin edilebilir olma özelliğine de bağlıdır. Son zamanlarda adsorpsiyonla yapılan çalışmalarda ekonomik adsorbent maddelerin bulunması hedef alınmıştır. Bu amaçla pek çok araştırmada uçucu kül, tahta talaşı, turba, krom çamuru, mısır koçanı, zeolit, aktif çamur, şeker pancarı ezmesi, zeytin işleme ürünleri, meyve atıkları, palmiye ağacı tohumu, bambu, erik çekirdeği, kitin ve kitosan alternatif adsorbent maddeler olarak kullanılmıştır (Nollet ve diğ., 2003).



#### **4.3.1. Aktif karbon**

Karbon üretiminde kullanılan tarımsal yan ürünler iki grupta sınıflandırılabilir. Birinci grup maddeler, şeker kamışı posası, pirincin kuru sapı (saman), soya kabukları, yer fıstığı kabukları ve pirinç kabukları gibi düşük yoğunluklu, yumuşak sıkıştırılabilir atık ürünlerdir. İyi bir granül aktif karbon elde etmek için, birinci grup maddeler, uygun bir bağlayıcı ile karıştırılıp, ürünün yoğunluğunu artırmak için, preslenerek granül formuna getirilir (Bousher ve diğ., 1997). Buna karşın ceviz kabuğu gibi ikinci grup maddeler sert, yoğun ve kolaylıkla sıkıştırılmazlar. İkinci grup maddeler ayrıca bağlayıcı ilavesi ve granülasyon işlemi olmaksızın granül aktif karbon üretimi için uygundur. Aktif karbon kaynağı olarak kullanılan tarımsal yan ürünlere örnek olarak; mısır koçanı, meyve kabuğu, şeker pancarı posası gösterilebilir (Rengaraj ve diğ., 1999).

İster taneli ister toz halinde kullanılsın, fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir, kimyasal bir reaksiyon oluşmaz. Gazları ve inorganik maddeleri hemen adsorbe eden karbon, koku ve tat kontrolünde kullanılması esnasında organik maddeleri de tutar (Namasivayam ve Kavitha, 2002).

Oksidasyonla zararsız hale gelen, suya koku veren gazolin, kerosin gibi organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında faydalıdır. Yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, tutulacak maddenin cinsi, su sıcaklığı ve pH gibi birçok parametre giderme verimine tesir etmektedir. Suyun sıcaklığı ne kadar düşükse o kadar iyi sonuç elde etmek mümkündür (Allen ve diğ., 1995).

#### **4.3.2. Turba**

Turba kömürünün doğal zeolitlere benzer olarak üstün iyon değişim özelliği olduğu bilinmektedir. Otuz yıl öncesine kadar turbanın kullanımından kaçınılmasına rağmen günümüzde Turba filtreler ve biyofiltreler atık suların temizlenmesinde kullanılmaktadırlar. Turba kömürü adsorpsiyon ve iyon değiştirme prosesleri için

ucuz uygun bir maddedir. Turba az miktarda lignin, selüloz, humik asit içermektedir. Bu bulunan bileşenler, taşıyıcı polar fonksiyonel gruplara sahip alkol, keton gibi maddelerin adsorplanmasında önemli rol oynamaktadır. Turbo polar bir yapıya sahip olduğu için polar maddelerin adsorplanmasında da kullanılmaktadır (Geundy, 1994).

#### **4.3.3. Zeolit**

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değişirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır. Özellikle endüstriyel atık suların arıtılmasında zeolit kullanılmaktadır.

Zeolitlerin filtre yetenekleri sayesinde su sistemlerinde bulunan birçok bileşeni çok yönlü ve çevreye dost bir şekilde yakalayabilirler. Doğal zeolitler bu işlemleri yüksek iyon değişim kapasiteleri, emilim-salma enerjileri ve modifikasyon kabiliyetleri sayesinde yapabilirler.

Zeolit grubu minerallerin en önemli özelliklerinden biri farklı oranlarda kristal boşluğu içermeleri ve bu sayede atık sular içinde çözelti ortamında bulunan ve çevreye zarar veren elementleri (anyon ve katyon halinde) bünyelerine alabilmeleridir.

Zeolit'in yüksek derecede gözenekli yapısı, boyut olarak 4 mikrona kadar parçacıkları yakalar. Zeolitlerin katyonları ve bazı organik kontaminantları ve istenmeyen kokuları çekmesini sağlayan doğal negatif yükü vardır (Quek, 1998).

Zeolit Kullanılan Endüstri Atıksularına Örnekler:

- Organize Sanayi Bölgeleri Arıtma Tesisleri; Ağır Metal, Amonyak Giderimi, Çamur Susuzlaştırma, KOI ve BOI değerlerinin düşürülmesi
- Elektro Kaplama Atıksuları; Krom, Bakır ve Demir Giderimi

- Deri Sanayi atıksuları; Krom ve Ağır Metallerin Giderimi
- Maden İşleme Atıksuları; Bakır, Demir ve Ağır metallerin Giderimi
- Tekstil Atıksuları; Boyar Maddelerin Giderimi
- Katı Atık Sızıntı Suyu Arıtımı; Amonyak Giderimi
- Akü Endüstri Atıksuları; Kurşun Giderimi ve Ağır Metallerin Giderimi
- Boya Endüstrisi Atıksuları; Boyar Maddelerin Giderimi
- Cam Endüstrisi Atıksuları

#### **4.3.4. Kil**

Kil minerallerin petrol jeolojisi, kırılma prosesleri, eczacılık, lastik üretimi, kağıt kaplanması boya ve seramik alanları ile zehirli organik maddeleri içeren atık suların uzaklaştırılması ya da eksiksiz hale getirilmesinde yararlanılmaktadır.

Diğer gözenekli katılar gibi killer de çözeltilerden ağır metalleri ve boyar maddeleri adsorplayabilir. Özellikle tekstil endüstrisinde boyama olarak adlandırılan boya adsorpsiyonu önemli bir yer tutmaktadır. Aktif karbon rejenere edilebilir özellikte olmasına rağmen her rejenerasyonda tutucu özelliğinin bir kısmını kaybetmesi nedeniyle ekonomik olarak bakıldığında kullanılması pek uygun değildir. Bu yüzden son yıllarda organik killer gibi spesifik yüzeylerin sorbentlerinin gelişimine ilgi artmıştır (Şimşek, 2003).

Veli ve Alyüz (2007) bakır ve çinko iyonlarının sulu çözeltilerden doğal kil ile giderimini kesikli sistemde çalışmışlardır. Çalışmada doğal kilin bakır ve çinko iyonlarının gideriminde etkili bir adsorbent olduğu görülmüştür.

#### **4.3.5. Pomza taşı**

Pomza, volkanizma faaliyetleri esnasında ani soğuma ve gazların bünyeyi ani terk etmesi sonucu oldukça gözenekli bir yapı içeren ve dünya endüstrisinde yeni olmamakla beraber, ülkemiz endüstrisine son yıllarda girmeye başlamış ve değeri

yeni anlaşılan volkanik kökenli bir madendir. Gözenekler birbirleriyle bağlantısız boşlukludur. Bu özelliğinden dolayı ısı ve ses iletkenliği oldukça düşüktür. Bünyesinde kristal suyu yoktur. Kimyasal olarak etkisiz ve %75'e varan silisyum oksit muhtevasına sahiptir.

Pomza, kendisine özgü bazı özellikleri ile benzer volkanik camsı kayalardan (perlit, opsiyen) ayrılır. Bunlardan rengi, gözenekliliği ve kristal suyunun olmaması ile pratik olarak ayrılmaktadır. En çok renk benzerliliği/yakınlığı ve kimyasal bileşimi bakımından perlit ile karıştırılmakta olup, bazı durumlarda perlitten ayırt edilmesi zorlaşabilmektedir. Pomzada gözenekler çoğunlukla birbirleriyle bağlantılı değildir (Veli ve Öztürk, 2005).

İçerdiği gözenekler gözle görülebilecek boyutlardan, mikroskobik boyutlara kadar sayısız miktarda olup, her biri diğerinden camsı bir zarla yalıtılmıştır. Bu yüzden hafif, suda uzun süre yüzebilen, izolasyonu yüksek bir kayadır. Alüminyum oksit bileşimi ise ateşe ve ısıya yüksek dayanım özelliği kazandırır Sodyum oksit ve potasyum oksit tekstil sanayinde reaksiyon özellikleri veren mineralleri olarak bilinmektedir.

Asidik ve bazik volkanik faaliyetler neticesinde iki tür pomza oluşmuştur. Bunlar, asidik pomza ve bazik pomzadır. Diğer bir deyişle, bazik pomzaya bazaltik pomza da denilmektedir. Bazaltik pomza, koyu renkli, kahverengimsi, siyahımsı olabilmektedir. Özgül ağırlığı 1-2 gr/cm<sup>3</sup> civarındadır. Yeryüzünde en yaygın olarak bulunan ve kullanılan türü olan asidik pomza, beyaz , kirli görünümde ve grimsi beyaz renktedir. Her iki türde, oluşum esnasında ani soğuma ve gazların bünyeyi ani olarak terk etmesi sonucu oldukça gözenekli bir yapı kazanmıştır. Ancak asidik mağmanın yoğunluğu bazik mağmaya göre daha düşük olup, pomzanın yoğunluğu yaklaşık 0.5-1 gr/cm<sup>3</sup> civarındadır. Silisyum, alüminyum, potasyum ve sodyum ihtiva eder ve bu bileşimler nedeniyle de açık renkli görünüm sergilemektedir (Veli ve Öztürk, 2005).

Veliyev ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada, sulu çözelti­lerden azo reaktif boyanın pomza taşı ile gideriminde difüzyon modeli uygulamışlardır. Çalışma sonucunda pomza taşının iyi bir adsorbent olduğu görülmüştür.

Pomza taşının yoğun olarak kullanıldığı endüstriyel sektörler; inşaat, tekstil, tarım, kimya, diğer endüstriyel ve teknolojik alanlardır. Yapılan alışmalarda Türkiye’de bol miktarda bulunan ve temini kolay olan pomza taşının atıksudan boyanın gideriminde de umut verici bir adsorbent olduğu görülmüştür (şimşek, 2003).

#### **4.3.6. Reçine**

Bitkilerde bir yağ içerisinde erimiş halde veya zamk­larla birlikte bulunurlar. amgiller, baklagiller, maydonozgiller gibi familyalarda reçine taşıyan bitkiler mevcuttur. Bu bitkilerde yağ ve zamk­larla birlikte bulunan reçineler, salgı kanallarında toplanır.

Eskiden eczacılıkta ilaç hammaddesi olarak kullanılan kehribar, Baltık sahillerinde bulunan *Pinus Succinifera* (Kehribar amı) adlı bir am türünün fosilleşmiş reçinesinden ibarettir. Reçineler bitkilerden saf olarak elde edilmeyip, yağ gibi çeşitli maddelerle karışım halinde elde edilir. Reçine elde etmek için bitkinin kabuğu özel bir bıçakla çizilir. Sonra balyoz ile dövölerek veya alev ile yakılarak yaranılır. Bazı bitkilerde ise reçine; etanol, eter gibi maddelerin yardımıyla, tüketme metodu ile elde edilir. Bugün sanayide tabii reçinelerin yerini büyük ölçüde suni reçineler almıştır. Suni reçineler fiziksel yönden doğal reçinelere benzerse de kimyasal yönden farklılıklar gösterir. Termoplastik ve termoset reçineler olarak iki sınıfa ayrılırlar. Suni reçineler en çok plastikte, ayrıca vernik, yapıştırıcı ve iyon değiştiricilerin üretiminde kullanılır (Dakiky ve diğ., 2002).

#### 4.3.7. Kitin

Kitin, özel olarak, böceklerin üst derileri, mantarların hücre duvarları, yengeç ve karides gibi kabukluların kabuklarında bulunan doğal bir polisakkarittir. Selülozdan sonra bulunan en bol ikinci polisakkarittir. Kitinin kompozisyonu asetil C-2 hidroksil grupları hariç selüloza benzer. Kitinin yapısı  $\beta$ -(1,4-) zincirine bağlanan 2-asetamit-2-deoksil-d-glukopiranoz (N-asetil-d-glukoz-amin) 'dan oluşur. Yapısında polimer zinciri arasında güçlü moleküler hidrojen bağlarına sahiptir ve sert kristal yapısına bağlı olarak suda çözünmez (Sugimoto ve diğ., 1998).

Kitin, tarımda, yiyeceklerde ve endüstriyel alanlarda kullanılmıştır. Yakın zamanda biyolojik uygunluk, biyoparçalanabilirlik ve biyolojik aktivite gibi özelliklerine bağlı olarak, biyoilaç farmakoloji ve biyoteknoloji gibi biyometaryel olarak düşünülmüştür. Ayrıca kitin adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak geniş ölçüde kullanılmıştır. Fakat kitinin boya adsorpsiyonunda kullanılmasına ilişkin sınırlı bilgi mevcuttur (Kumar, 2000).

#### 4.3.8. Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en çok bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Renk giderimi için etkin bir adsorbenttir. Kabuklu deniz ürünlerinin yapısında bulunan kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir (Alyüz ve Veli 2005).

Kitosan endüstride çoğunlukla yengeç, karides, karides kabukları ve krill (planktonik kabuklu) gibi deniz ürünlerinin işlenmesi sonucu oluşan atık maddelerden elde edilmektedir. Kitosan 2-amino-2-deoksil-D-glukopiranoz yapısına  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4) glukosidik bağların katılmasından oluşan lineer bir yapıya sahiptir. Bu polimer katyonik özelliğine ve anyonik polielektrolit ile suda çözünmez bir kompleks oluşturma özelliğine bağlı olarak, reaktif boyanın adsorpsiyonunda bilinen en etkili

adsorbenttir. Bundan dolayı, kitosanın reaktif boya gideriminde ucuz ve etkili olmasından dolayı bir potansiyeli vardır (Uzun, 2005).

Kitosan , tekstil atık suyundan reaktif boyaların giderimi için bir adsorbent olarak potansiyele sahiptir, çünkü geniş bir pH aralığında ve yüksek sıcaklıklarda reaktif boyayı adsorbe edebilir (Wong ve diğ., 2003).

Ucuz adsorbentlere duyulan ihtiyaç, atık bertarafının fazlalaşan sorunları sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atık su arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir. Kitosan üretiminde ilk patent 1920'lerde alınmış olup, bu tarihe kadar yüzlerce üretim başvurusu ve daha fazla sayıda ise talep başvurusu olmuştur. Her proses ve başvuru araştırmasında kapsamlı araştırmalar yapılmasına rağmen geniş ölçüm miktarlarında sanayide kullanılabilir ürün son yirmi yıl içerisinde olmuştur (Uzun, 2005).

#### **4.4. Literatür Taraması**

Kapdan ve Kargı (1998) yaptıkları çalışmada, "Direct Sarı FGR-U" tekstil boyarmaddesinin adsorpsiyonlu biyodegradasyon yöntemi ile aktif çamur ünitesinde giderimini incelemişlerdir. Toz aktif karbona alternatif olabilecek, ucuz adsorbentlerden odun külü, zeolit ve odun talaşı ile çalışılmıştır. Odun külü için elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin, diğer adsorbentlere göre oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Odun külü için adsorpsiyon deneylerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri  $q_{max}= 83\text{mg/g}$  ve  $K=13,6 \text{ mg/l}$  olup, toz aktif karbon ile yaklaşık aynı olarak bulunmuştur.

Özdemir ve diğ. (2004), Azo-reaktif boyaların mezoporoz mineraller üzerindeki adsorpsiyon etkisinin karşılaştırılmasını çalışmışlardır. Bu çalışmada üç reaktif boya (Reaktif Siyah 5, Kırmızı 239 ve Sarı 176) kullanılmış ve onların yüksek iyon alış

veriş kapasiteleri, geniş yzzey alanları öğrenilmiştir. Ayrıca bu boyaların sepiyolit ve zeolit tarafından adsorbe edilme mekanizması da incelenmiştir.

Adsorpsiyon sonuçları hem doğal sepiyolit, hem de zeolit reaktif boyaları adsorbe etme kapasitelerinin sınırlı olduğunu, ancak dörüü aminlerle yzzeylerini modifiye etme konusunda oldukça iyi sonuç verdiklerini göstermişlerdir.

Sarı 176, siyah 5 ve kırmızı 239 boyalarının Langmuir Eşitliği kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmış ve bunlar sırasıyla 169.1 g/kg, 120.5 g/kg ve 108.8 g/kg olarak elde edilmiştir. Aynı koşullar altında boya molekülünün hidrofilititesine göre adsorpsiyon kapasitesi, Sarı >Siyah > Kırmızı olarak bulunmuştur.

Langmuir Eşitliği kullanılarak modifiye zeolit üzerinde elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise sarı 176, siyah 5ve kırmızı 239 için sırasıyla 111.1 g/kg, 88.5 g/kg ve 60.5 g/kg olarak elde edilmiştir. Boya molekülünün hidrofilititesine göre adsorpsiyon kapasitesi, Kırmızı > Sarı > Siyah olarak bulunmuştur.

Reaktif boyaların modifiye sepiyolit ve zeolit üzerindeki adsorpsiyon izotermiği karşılaştırıldığında sepiyolit mg/g bazında zeolitten daha iyi bir adsorbent olduğunu görülmüştür. Bununla birlikte, sepiyolit yzzey alanı ile (50.5 m<sup>2</sup>/g) zeolit yzzey alanı (11.80 m<sup>2</sup>/g) karşılaştırıldığında, zeolit daha iyi bir adsorbent olduğu ortaya çıkmıştır.

Akkaya ve diğ. (2005), reaktif sarı 2 (RY2) ve reaktif siyah 5(RB5) boyalarının, kitin ile adsorbsiyonunda ilk konstrasyon, sıcaklık, titreşim oranı ve pH'ın adsorpsiyona etkilerini araştırmışlardır. Farklı sıcaklıklarda birinci, ikinci dereceden kinetikleri ve Weber-Morris eşitliği uygulanarak deneysel veriler elde edilmiştir, birinci dereceden adsorpsiyon sabiti (k<sub>1</sub>), ikinci dereceden adsorpsiyon sabiti (k<sub>2</sub>), ve gözenek difüzyon sabiti (k<sub>p</sub>), sırasıyla bu sıcaklıklarda hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon izotermiği, farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir.



RY2 boyasının kitinle adsorpsiyonunda, düşük sıcaklık ve pH'ta, RB5 boyasının kitinle adsorpsiyonunda yüksek sıcaklık ve pH'ta iyi verim gösterdiği deneysel sonuçlarda ortaya çıkmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre, kitin sulu çözeltilerden asidik boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanılan, çoğu adsorbentle karşılaştırıldığında daha iyi ve daha ucuz bir adsorbent gösterilmiştir.

Uzun (2005), reaktif sarı 2 (RY2) ve reaktif siyah 5(RB5) boyaalarının kitosan ile adsorpsiyonunda ilk konstrasyon, sıcaklık, titreşim oranı ve pH'ın adsorpsiyona etkilerini araştırmıştır. Farklı sıcaklıklarda birinci, ikinci dereceden kinetik ve Weber-Morris eşitliği uygulayarak deneysel veriler elde etmiş, birinci dereceden adsorpsiyon sabiti ( $k_1$ ), ikinci dereceden adsorpsiyon sabiti ( $k_2$ ), ve gözenek difüzyon sabiti ( $k_p$ ), sırasıyla bu sıcaklıklarda hesaplanmıştır.

Deneysel sonuçlarda kitosanın boya gideriminin yüksek sıcaklıklarda olduğu görülmüştür. Kitosanın ağır metal giderimi ve asidik boya adsorpsiyonunda diğer adsorbentlere göre iyi ve ucuz bir adsorbent olduğu görülmüştür.

Gülnaz ve diğ. (2005), reaktif boyanın kurutulmuş aktif çamur ile giderimini araştırmışlardır. Deneysel çalışmalar, kurutulmuş aktif çamurun sıvı çözeltilerden reaktif boyar madde gideriminde uygun olduğunu göstermiştir. Maksimum katman kapasitesi ayrıca diğer adsorbent maddelerle karşılaştırılmıştır. Kurutulmuş aktif çamurun maksimum boya adsorpsiyon kapasitesinin (pH=2'de) sırasıyla 20°C, 35°C ve 50°C'de sırasıyla 116, 93 ve 71mg/g olarak belirlendiği görülmüştür. Langmuir izoterm modeli, RB5 'in kurutulmuş aktif çamura sorpsiyonunu çok iyi tanımlamıştır. FT-IR sonucu; atık kurutulmuş aktif çamurun farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğunu göstermiştir. Atık kurutulmuş aktif çamurdaki bu fonksiyonel gruplar sıvı çözeltideki boya molekülleri ile tepkimeye girebilmektedir.

Birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleri, kurutulmuş aktif çamur ile boyanın adsorpsiyonu bakımından karşılaştırılmıştır. İkinci derece adsorpsiyon kinetiğinin çok daha uygun olduğu açıkça görülmektedir.

Kurutulmuş aktif çamurun reaktif boyanın giderimi için, düşük maliyetli ve doğada bol bulunan bir kaynak olduğu ve aktif karbon gibi daha pahalı adsorbentlere bir alternatif olduğu sonucuna varılmıştır.

Santhy ve Selvapathy (2005), tekstil endüstrisi atıksularındaki reaktif boyaların (Reaktif Turuncu, Reaktif Kırmızı ve Reaktif Mavi) gideriminde hindistan cevizi özü lifinden hazırlanan aktif karbonun verimliliğini araştırmışlardır.

Yapılan deneyler, boya adsorpsiyonunun artan temas süresi ve karbon dozu ile arttığını göstermiştir. Tüm boyalarda maksimum renk gideriminin asidik pH'larda olduğu gözlenmiştir. Boyaların adsorpsiyonunun Freundlich modeline uygun olduğu bulunmuştur. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyonun birinci modeli takip ettiğini ve boyaların Lagergren oran sabitleri değerlerinin  $1.77 \times 10^{-2}$  ile  $2.69 \times 10^{-2}$  1/dk olduğunu göstermiştir. Kolon deneylerinde kullanılan granüler formdaki aktif karbon (polivinil asetatlarının yığılmasından elde edilen), artan yatak derinliği ve azalan debi oranı ile adsorpsiyon verimliliğinin arttığını göstermiştir. Boyaların yatak derinliği ve bakım zamanı arasında lineer ilişki göstermesinden dolayı, yatak derinliği bakım zamanı (BDST) analizleri elde edilmiştir. Tükenmiş karbon tekrarlanan kullanımda, 1.0 M NaOH ile yıkanarak ayırma metodu ile tamamen rejenere edilebilir. Hindistan cevizi özü ile hazırlanan aktif karbon sadece renk gideriminde değil, tekstil atıksularındaki KOI seviyelerinin azaltılmasında da önemli ölçüde etkilidir.

Deney sonuçları hindistan cevizi özü lifinden hazırlanan aktif karbonun tekstil atık suyundan reaktif boya gideriminde uygun bir adsorbent olduğunu göstermiştir. Karbon çekimi Reaktif turuncu ve takip eden Reaktif kırmızı için daha yüksek, Reaktif mavi için en düşüktür.

Chao ve diğ. (2005), reaktif boyaların polimerik adsorbent üzerine adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Reaktif boyanın (reaktif parlak mavi XBR) adsorpsiyonu için, ticari olarak uygun polimerik adsorbent NDA-99 ve iki yeni sentezlenmiş polimerik adsorbent NPA ve AMR kullanmışlardır. Üç polimerik adsorbent üzerinde adsorpsiyon dengesi çalışılarak bir dizi sistem uygulanmıştır. Denge adsorpsiyon verisi elde edilmiş ve sonuçları Freundlich izotermine çok iyi uyduğu görülmüştür.

Sonuçlar göstermiştir ki; gözenek büyüklüğü dağılımı (PSD) ve polimer üzerindeki amino grupları, XBR adsorpsiyon performansında önemli rol oynamıştır. AMR polimeri uygun gözenek büyüklüğü dağılımı (PSD) ve amino gruplarının varlığına bağlı olarak en yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir.

Serbest enerji değişimi  $\Delta G$ , XBR reaktif boyasının çözeltide üç polimerik adsorbent üzerinde adsorpsiyonu, 303K'de ölçülmüştür.  $\Delta G$ 'nin negatif değerleri, tüm adsorpsiyon proseslerinin kendiliğinden ve termodinamik olarak uygun olduğunu göstermiştir.

Polimer adsorbent AMR, uygun gözenek büyüklüğü dağılımı ve amino gruplarının varlığına bağlı olarak, en yüksek adsorpsiyon kapasitesini sergilemiştir. Adsorpsiyon işlemi amino gruplu polimerler için, polimer ağında fiziksel adsorpsiyon ve iyon değişimi yolu ile boya çözeltisinde kimyasal etkileşim ve hidrojen bağları olmak üzere hepsini içermektedir. Freundlich sabiti ( $K_F$ ) ve XBR reaktif boyasının polimerik adsorbentler üzerine adsorpsiyonunun serbest enerji değişimi  $\Delta G$  şunu göstermektedir: AMR>NPA>NDA-99. Bu sıralama XBR'nin denge adsorpsiyon kapasiteleri ile tutarlı olduğunu göstermektedir.

Yang ve Al-Duri (2005) reaktif boyaların aktif karbon üzerinde sıvı-faz adsorpsiyonunun kinetik modellemesini çalışmışlardır. Çalışmada üç reaktif boyanın (RN/F400, RR00 ve RY400) aktif karbonla adsorpsiyon dengesi ve kinetiği kesikli reaktörde çalışılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent partikül büyüklüğünün adsorpsiyon hızına etkisi incelenmiştir. Kinetik verilerin simule edilmiş birinci derece, ikinci derece denge ile ve partikül içi difüzyon modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Her bir karakteristik hız sabiti gösterilmiştir.

Üç adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon dengesinin en iyi dört parametrelili Fritz-Schlünder izoterm modeliyle uyduğu bulunmuştur. Modifiye ve simule edilmiş birinci derece kinetik model önerilmiş ve yaygın kullanılan simule edilmiş birinci derece hız denklemi, ikinci derece hız denklemi ve partikül içi difüzyon modeli olarak adlandırılan üç kinetik modelle karşılaştırılmıştır. Sonuçlardan görülen modifiye ve simule edilmiş birinci derece kinetik model tüm deneysel verilerle en

fazla uyuşmuştur, buda adsorpsiyon çalışmalarında potansiyel olarak genelleştirilmiş kinetik model olduğuna işaret etmektedir.

Modifiye ve simule edilmiş birinci derece kinetik model hız sabitinin artan iç konsantrasyon ve artan adsorbent boyutuyla azaldığı bulunmuştur. Başka bir buluntuda RY/F400 sisteminin hız sabitinin, sırasıyla RN/F400'üne göre oldukça büyük hız sabiti olan RR/F400 sistemininkinden de daha büyük olduğudur. Bu üç reaktif boyanın molekül büyüklüğüne ve polarlığına bağlanmıştır.

Sakkayawong ve diğ. (2005); sentetik reaktif boya atıksuyunda kitosanla adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Kitosan asidik ve bazik koşullar altında, sentetik reaktif boya atıksuyundan (SRDW) rengi giderebilmiştir.

Sentetik reaktif boya atık suyunda, asidik koşullar altında ve ilk pH'ın etkisi ile, etkin fonksiyonel gruplar (amino grupları) ve boya arasında, elektrostatik etkileşimin meydana geldiği görülmüştür. Üstelik, bazik koşullar altında sentetik reaktif boya atıksu adsorpsiyonu, boyadaki kovalent bağlar, kitosandaki hidroksil grupları tarafından etkilenmiştir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun her ikisinde bazik koşullar altında olduğu görülürken, yıkayarak ayırma testleri kimyasal adsorpsiyonun asidik koşullar altında meydana geldiğini doğrulamıştır.

Kitosanın pH 11 değerinde ve 20, 40 ve 60° C sıcaklıklarda Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 68, 110, 156 mg/g olduğu görülmüştür. Bu da sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermiştir.

Entalpi değişiminin negatif değerleri ( $\Delta H$ ), serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ), bir ekzotermik, kendiliğinden meydana gelen prosesi ve azalan sistem düzensizliğini göstermektedir. Kitosanla sentetik reaktif boya atıksu adsorpsiyonu mekanizması kimyasal adsorpsiyon için, yüksek sıcaklıklarda ve pH'ın geniş aralıklarında meydana gelmiştir.

ATR-FTIR spektrası, boya adsorpsiyonu için kitosan polimerindeki aminlerin asidik koşullar altında etkili fonksiyonel gruplara yöneldiğini, bazik şartlar altında boya

adsorpsiyonu için hidroksil gruplarının etkili fonksiyonel gruplara yöneldiğini doğrulamıştır.

Chiou ve Ya-li (2002); kesikli bir sistemde reaktif boyanın (Reaktif Kırmızı 189) sulu çözeltilerden, çapraz bağlı kitosan yatakları üzerinde adsorpsiyonunu çalışmışlardır.

Farklı partikül büyüklüğünde denge izotermi (2.3-2.5, 2.5-2.7 ve 3.5-3.8 mm) ve başlangıç boya konsantrasyonu (4320, 5769 ve 7286 g/m<sup>3</sup>), sıcaklık (30, 40 ve 50°C), pH (1.0,3.0,6.0 ve 9.0) ve çapraz bağlanma oranına (0.2, 0.5, 0.7 ve 1.0) göre de adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır. Deneysel izotermi ve izoterm sabitlerini tanımlayan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri uygulanmıştır.

Kinetik verileri değerlendirmede, birinci ve ikinci derece kinetik model kullanılmıştır ve hız sabitleri değerlendirilmiştir. Deneysel veriler kütle transferinin yerine, hız sınır basamağındaki kimyasal sorpsiyonu gösteren ikinci derece modele çok iyi uyduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon kapasitesini, boya konsantrasyonundaki artış düşürürken, pH 'daki azalma artırır. Çapraz bağlı kitosan yatakları üzerinde, pH 3.0 ve 3768 g/m<sup>3</sup> başlangıç boya konsantrasyonunda aktivasyon enerjisi 43 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Veli ve Alyüz (2007), sulu çözeltilerden bakır ve çinkonun kil ile giderimini incelemişlerdir. Çalışmada kilin iyi bir adsorbent olduğu görülmüştür.

Wu ve diğ. (2001); reaktif boyanın ve metal iyonlarının kitosan üzerinde sıvı fazda kinetik modellemesini çalışmışlardır. Üç ticari reaktif boyanın ve sudaki Cu (II) iyonlarının adsorpsiyon oranları, kitosan kullanılarak kompleks ajanların yokluk ve varlığında 30°C 'de ölçülmüştür. Basitleştirilmiş üç kinetik model; birinci model, ikinci model ve içpartikül difüzyon modeli, adsorpsiyon mekanizmalarını araştırmak için test edilmiştir. Kompleks ajan yokluğunda reaktif boyaların ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu en iyi şekilde içpartikül difüzyon modeli ile tanımlanmıştır, fakat Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu etilen diammin tetra asetik asit (EDTA), sitrik asit ve

tartarik asit gibi kompleks ajanların yokluğunda en iyi ikinci derece kinetik eşitliği ile tanımlanmıştır.

Bilgin ve Balkaya (2003); atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yününün kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, yün miktarının ve temas süresinin kurşun adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri ve gözenek boyunca difüzyon hız sabiti belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, 200 mg/l kurşun içeren atıksudan yarım saat içerisinde %48 kurşun adsorpsiyonu gerçekleştiği belirlenmiştir.

Kurşun adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiş, gözenek boyunca difüzyon hız sabiti 1,665 mg/g, en iyi süre 30 dakika olarak bulunmuştur. Balcı (2007); temel mavi 41 (BB41) ve Reaktif siyah 5 (RB5) sentetik tekstil boyar maddelerinin kesikli ve sürekli sabit yataklı sistemlerde Ekaliptus kabuğu üzerine adsorpsiyonunu çalışmıştır. Kesikli sistem deneylerinde giriş konsantrasyonu, adsorbent tane boyutu ve pH etkisi araştırılmıştır.

Elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izotermelerinin katsayıları hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada, okaliptüs kabuğunun BB41 boyar maddesini adsorplama yeteneğinin, RB5 boyar maddesini adsorplama yeteneğine göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon üzerinde pH değişimlerinin araştırılmasında, RB5 boyar maddesinin pH 2' de, BB41 boyar maddesinin ise pH 6'da maksimum adsorplandığı ortaya çıkmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini en iyi açıklayan modelin ikinci derece izoterm modeli olduğu ortaya çıkmıştır.

Tantekin (2006); çalışmasında adsorban madde olarak aktif karbon (Dew11Zn5), ham kil ve zeolit kullanmıştır. Dew11Zn5 aktif karbonu, atık kayıtsız ZnCl<sub>2</sub> ile kimyasal aktivasyonla hazırlanmıştır. Hekimhan-Malatya ham kil ve zeolit örnekleri bu çalışmada diğer adsorban maddeler olarak kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbon (Dew11Zn5), ham kil ve zeolit, BET yüzey alanı, gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı gibi gözenek özellikleri, N<sub>2</sub> adsorpsiyon

izotermini temel alan t-plot metodu ile karakterize edilmiştir. Dew11Zn5, kil ve zeolitin BET yüzey alanı sırasıyla 1060, 7.61 ve 1.84 m<sup>2</sup>/g olarak tespit edilmiştir.

Malatya tekstil işletmelerinde kullanılan 23 farklı boya adsorplanan madde olarak seçilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında 25°C ve 1, 3, 12 ve 24 saatte gerçekleştirilmiştir. DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde yalancı ikinci mertebe kinetik modeli kullanılmıştır. Kinetik sonuçlar, DB2RN boyasının sulu çözeltilerden zeolit üzerine adsorpsiyonunun ikinci derece modele uyumlu olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyon tipi, 500 mg/l boya konsantrasyonu için fiziksel adsorpsiyon, 1000 mg/l boya konsantrasyonu için kimyasal adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasının açıkça değerlendirilmesi için içpartikül difüzyon modeli kullanılmıştır. İçpartikül difüzyon modeli sonuçları, yalnızca partikül içine difüzyonun hız kontrol basamağı olmadığı aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da adsorpsiyon hızını kontrol edebildiğini göstermektedir.

Alyüz ve Veli (2005); atıksu arıtımında kullanılan adsorbentler ve adsorbentlerin arıtımdaki teknik uygunluklarını incelemişlerdir.

Aktif karbona alternatif oluşturabilecek, düşük maliyetli kitosan, zeolit, kil gibi doğal adsorbentler; atık çamur, kül gibi endüstriyel atıklar ve pirinç kabuğu, narenciye kabuğu, hindistan cevizi kabuğu gibi tarımsal atıklar üzerinde durulmuş ve bu adsorbentlerin atıksulardan ağır metal gideriminde yeterli bağlama kapasiteleri olduğunu göstermişlerdir.

Çalışma sonucunda, kitosanın özellikle Hg<sup>+2</sup> gideriminde, zeolitin Pb<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> gideriminde, kil, silt ve kumdan oluşan bentonitin Cr<sup>+6</sup> gideriminde iyi sonuçlar verdiğini ortaya koymuşlardır. İncelenen her adsorbentin atıksu arıtımında kendine özgü avantajları olduğu belirlenmiştir.

## **BÖLÜM 5. MALZEME VE YÖNTEM**

### **5.1. Kullanılan Cihazlar**

Adsorpsiyon deneylerinde karıştırıcı olarak su banyolu (NÜVE marka ST 402 model) sallayıcı kullanılmıştır. Kitosan ve boya miktarları Sontorius marka hassas terazide tartılarak belirlenmiştir. Ph ölçümlerinde Testo marka problu pH metre kullanılmıştır. Boya analizleri HACH marka DR 2000 model spektrofotometre ile yapılmıştır. Boya çözeltisini kitosandan ayırmak için NÜVE marka NF615 model santrifüj kullanılmıştır.

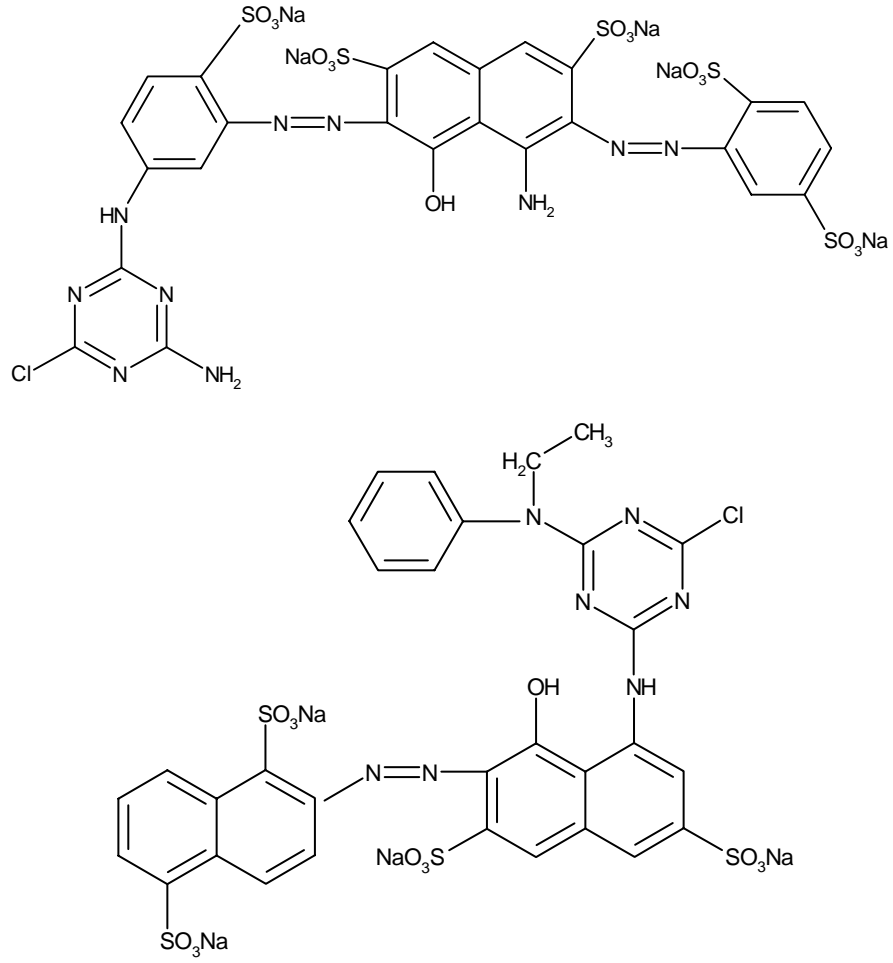
### **5.2. Kullanılan Kimyasallar**

Çalışmada kullanılan reaktif azo boyası Ciba Kimyasal A.Ş.'den sağlanmıştır. Kullanılan boyanın, ürün adı CIBACRON NAVY P-2R-01 boyar maddesidir.

Bu boyar madde %10-20 oranında iki azo gruplu bir sülfatlı boya ile (sodyum 4-amino-6-[[5-[(4-amino-6-kloro-1,3,5-triazil)amino]-2-sulfofenil]azo]-3-[(2,5-disülfofenil)azo] -5-hidroksi-2,7-naftalinesülfonat) ve %1-5 oranında da tek azo gruplu (sodyum 2-[[8-[[4-kloro-6-(etilfenilamino)-1,3,5-triazil-2-yl]amino]-1-hidroksi-3,6-disülfo-2-naftalin] azo]-1,5-naftalindisülfonat) sülfatlı boyanın karışımından oluşmaktadır. Boyanın kimyasal yapısı Şekil 5.1.'de verilmektedir.

Deneysel çalışmada pH ayarlamaları için 0,1 N hidroklorük asit (HCl) ve 0,1 N Sodyum Hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

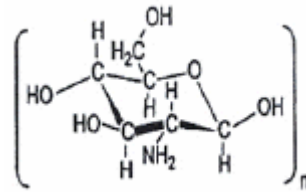




Şekil 5.1. Reaktif azo boyanın kimyasal yapısı

### 5.3. Kullanılan Adsorbent

Yapılan deneysel çalışmada adsorbent olarak kitosan kullanılmıştır. Kitin hammaddesinde doğal bir polimer olan kitosanın, adı; Poli (beta-(14)-2-amino-2-deoksi-D-gluko glukozamin, kimyasal yapısı ( $C_6H_{11}NO_4$ ) $_n$  şeklindedir. Kitosanın kimyasal yapısı Şekil 5.2.'de gösterilmiştir.

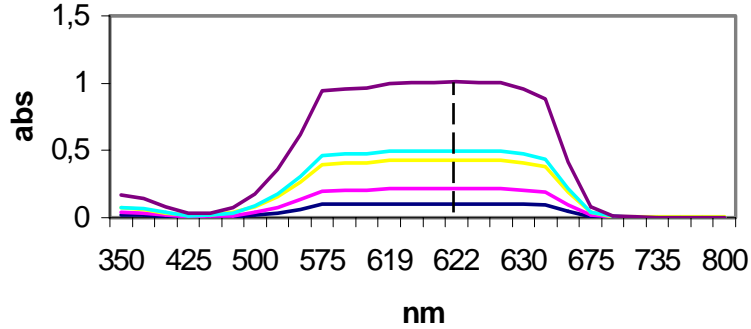


Şekil 5.2. Kitosanın kimyasal yapısı

Kitosan Nokta Tıp Cihaz ve Malzemeleri Sanayi Tic. Ltd. A.Ş.'den temin edilmiştir.

### 5.3.1. Dalga boyu taraması

Reaktif boyanın en yüksek adsorbansı verdiği dalga boyu tespit edilerek, dalga boyu taraması yapılmıştır. Yapılan dalga boyu taraması Şekil 5.3'de görülmektedir.



Şekil 5.3. Reaktif azo boyanın dalga boyu belirlenmesi

### 5.3.2. Deneysel (genel) prosedür

Oda sıcaklığında ( $22\pm 1^\circ\text{C}$ ) reaktif azo boyanın, kitosan ile adsorpsiyonu kesikli reaktör ile çalışılmıştır. 0,1 gr. boya hassas terazide tartılıp, destile su ile 1000ml'ye tamamlanarak, yoğunluğu 100 mg/l'lik çözelti elde edilmiştir. Aynı şekilde 0.15 gr ve 0.2 gr boya ile 150 mg/l ve 200 mg/l çözeltiler elde edilmiştir. Elde edilen çözeltilerden erlenlere 100'er ml alınarak, belirli miktar kitosan eklenmiştir. Hazırlanan numuneler, ağızları kapatılarak değişik sürelerle ve farklı karıştırma hızlarında çalkalanmaya bırakılmıştır. Su banyosundan, belli süre aralıkları ile alınan numuneler santrifüjlenerek süzgeç kağıdı ile süzülmüştür. Boya çözeltilerinin spektrofotometrede absorpsiyon değerlerinin okunması için dalga boyu taraması yapılmıştır. Şekil 5.3'e göre reaktif azo boyanın dalga boyu 622 nm olarak belirlenmiş ve sonuçlar bu dalga boyunda ölçülmüştür. Adsorpsiyon verimi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{Verim} = (C_0 - C_e / C_0) \times 100 \quad (5.1)$$

$C_0$  : Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)

$C_e$  : Çözeltideki boya konsantrasyonu (mg/l)

## **BÖLÜM 6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Bu çalışmada reaktif azo boyanın sulu çözeltilerinden boyanın kitosan ile adsorpsiyonu araştırılmıştır. Karıştırma hızı, boya konsantrasyonu, kitosan miktarı ve pH gibi parametrelerin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre optimum değerler belirlenmiştir.

Adsorplanan maddenin adsorbent ile nasıl etkileştiğini belirlemek için adsorpsiyon izotermlerini kullanılmıştır. Bu izotermlerden Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon sabitleri ve adsorpsiyonun temel enerjisi hesaplanmıştır. Deney sonuçlarının birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygulanabilirliği incelenmiş ve hız sabitleri hesaplanmıştır.

### **6.1. Karıştırma Hızının Etkisi**

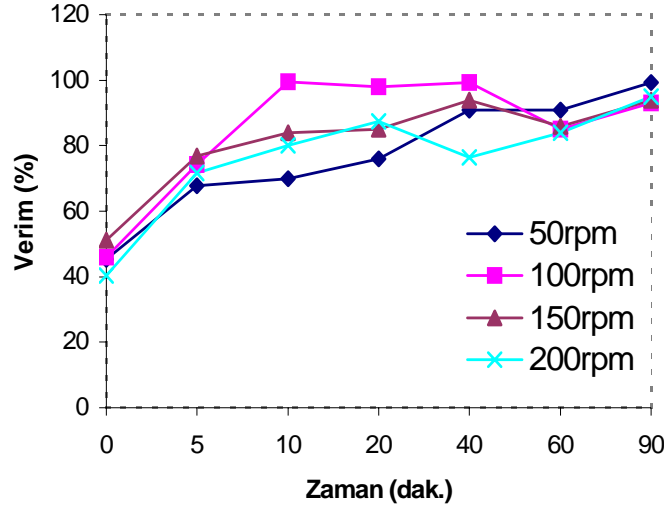
Karıştırma hızını belirlemek için, reaktif azo boyanın sulu çözeltilerinden kitosanla adsorpsiyonunda 0,5 gr kitosan seçilmiştir. 100 mg/l çözeltiden erlenlere 100'er ml alınarak farklı karıştırma hızlarında (50,100,150,200 rpm) 0,5 gr kitosan ilave ederek da sıcaklığında deneysel çalışma yapılmıştır. Karıştırma işleminden sonra numuneler santrifüjdan geçirilmiş ve süzgeç kağıdı ile süzülerek 622 nm'de spektrofotometrede Absorbans değerleri ölçülmüştür. Çalışmanın sonuçları Şekil 6.1. 'de görülmektedir.

Şekil 6.1.'den görüldüğü gibi verim belirgin bir şekilde 100 rpm hızda maksimumdur.

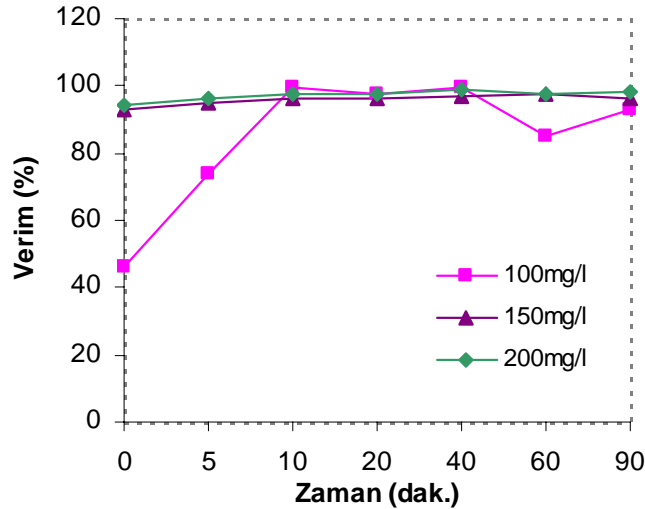
### **6.2. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi**

Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini gözlemlemek için 100, 150 ve 200 mg/l çözeltiler elde edilerek, 100 ml erlenlere 0.5 gr. kitosan ilave edilmiş, optimum karıştırma hızı 100 rpm'ye ayarlanmış ve oda sıcaklığında farklı sürelerde karıştırma

işlemleri yapılmıştır. Karıştırma işleminden sonra numuneler santrifujdan geçirilmiş ve süzgeç kağıdı ile süzülerek 622 nm’de spektrofotometrede absorbans değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 6.2’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1. Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi, başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/l, kitosan miktarı 0.5 gr, dalga boyu 622 nm, sıcaklık  $22\pm 1^\circ\text{C}$ .



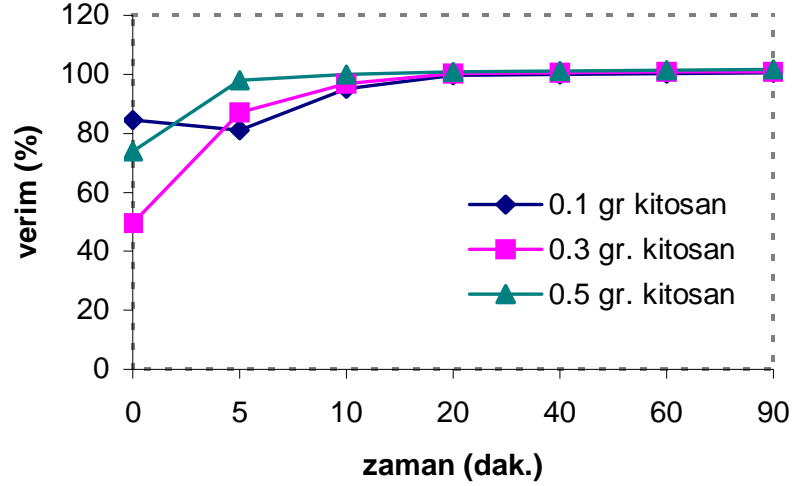
Şekil 6.2. Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyonunda boya konsantrasyonunun etkisi, karıştırma hızı 100 rpm, kitosan miktarı 0.5 gr, dalga boyu 622 nm, sıcaklık  $22\pm 1^\circ\text{C}$ .

Şekil 6.2.’de görülmüştür ki farklı boya konsantrasyonlarının çalışıldığı deneysel verilerden konsantrasyon olan 100 mg/l alınan çözelti adsorpsiyonu maksimumdur.

### 6.3. Kitosan Miktarının Etkisi

Önceki deneylerden elde ettiğimiz, reaktif boya adsorpsiyonunda, optimum değerler başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/l, karıştırma hızı 100 rpm alınarak, erlenlere

alınan 100 ml numunelere 0.1, 0.3 ve 0.5 gr. kitosan ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan çalışmada farklı sürelerle numuneler karıştırmadan alınmış, santrifüjden geçirilmiş ve süzgeç kağıdı ile süzülerek 622 nm’de spektrofotometrede absorbans değerleri ölçülmüştür (Şekil 6.3.).



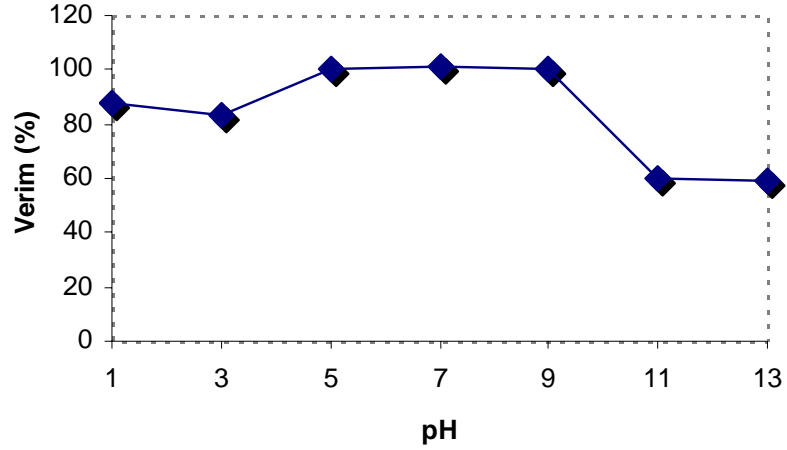
Şekil 6.3. Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyonunda optimum şartlarda kitosan miktarının etkisi, başlangıç konsantrasyonu 100 mg/l, karıştırma hızı 100 rpm, dalga boyu 622 nm, sıcaklık 22±1°C.

Şekil 6.3.’den görüldüğü gibi optimum şartlarda en fazla boya giderimi 0.5 gr kitosan miktarı ile sağlanmıştır.

#### 6.4. Ph’ın Etkisi

Boyanın kitosan ile adsorpsiyonunda pH’ın etkisini belirlemek için önce çözeltinin pH’ı ölçülerek, bu değer 6.45 olarak bulunmuştur. Konsantrasyonu 100 mg/l olan çözeltiden 100 ml erlenlere alınarak 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl ile pH ayarlamaları yapılmıştır. Çalışmada pH 1-13 aralığında çalışılmıştır. Bunu için optimum veriler 0.5 gr kitosan, 100 rpm karıştırma hızı, 100 mg/l çözelti kullanılarak oda sıcaklığında deneyler yapılmıştır.

Karıştırma işleminden sonra numuneler 5 dakika santrifüjlenerek süzgeç kağıdı ile süzülmüş, 622 nm’de spektrofotometride absorbans değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 6.4.’ de gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyonunda optimum şartlarda pH değerinin etkisi, başlangıç konsantrasyonu 100 mg/l, kitosan miktarı 0.5 gr., karıştırma hızı 100 rpm, dalga Boyu 622 nm, Sıcaklık 22±1°C.

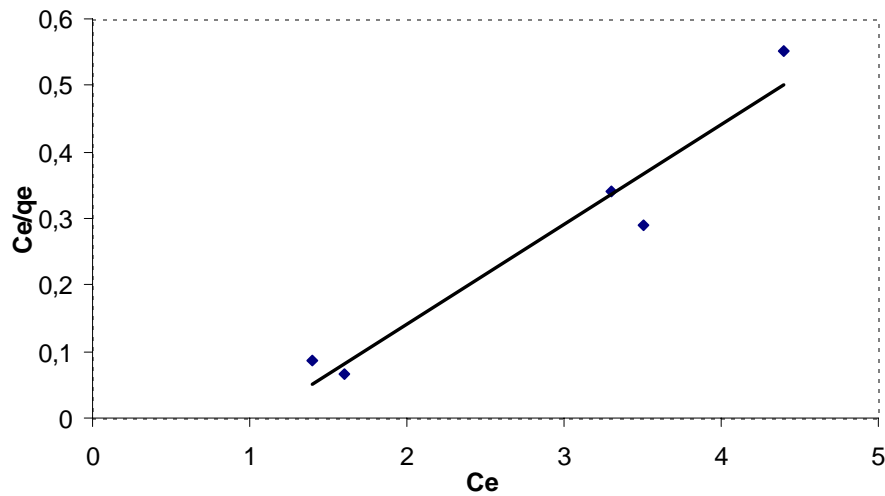
Şekil 6.4. 'den de görüldüğü üzere maksimum verim pH 7de elde edilmiştir.

## 6.5. Adsorpsiyon İzotermi

### 6.5.1. Langmuir izotermi

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kV_m} + \frac{C_e}{V_m} \quad (6.1)$$

Langmuir izoterm denklemi kullanılarak, aşağıdaki Şekil 6.5. kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği çizilmiştir.



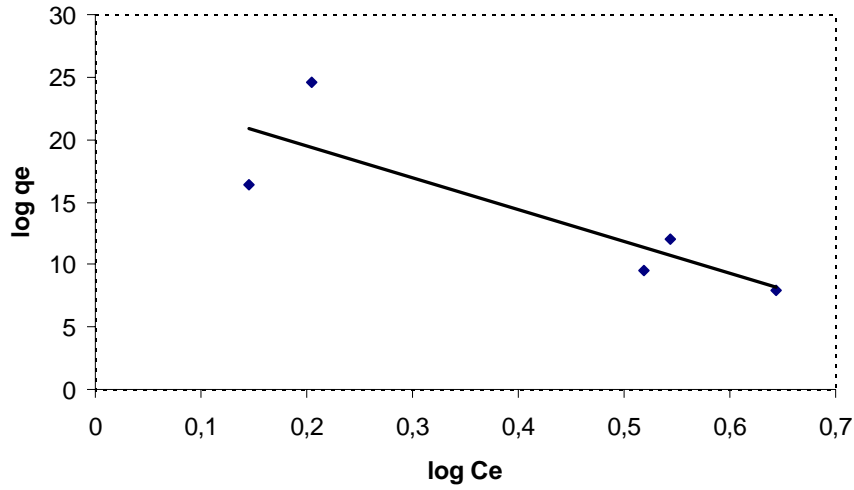
Şekil 6.5. Kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi

Deneysel sonuçlardan elde edilerek hesaplanan  $C_e/q_e$  ve  $C_e$  arasındaki bağıntı Şekil 6.5.'de gösterilmektedir.

### 6.5.2. Freundlich izotermi

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.2)$$

Freundlich izoterm denklemini kullanılarak, aşağıdaki Şekil 6.6. kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği çizilmiştir.



Şekil 6.6. Kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi

Şekil 6.6.  $\log q_e$  ve  $\log C_e$  arasındaki bağıntıyı göstermektedir.

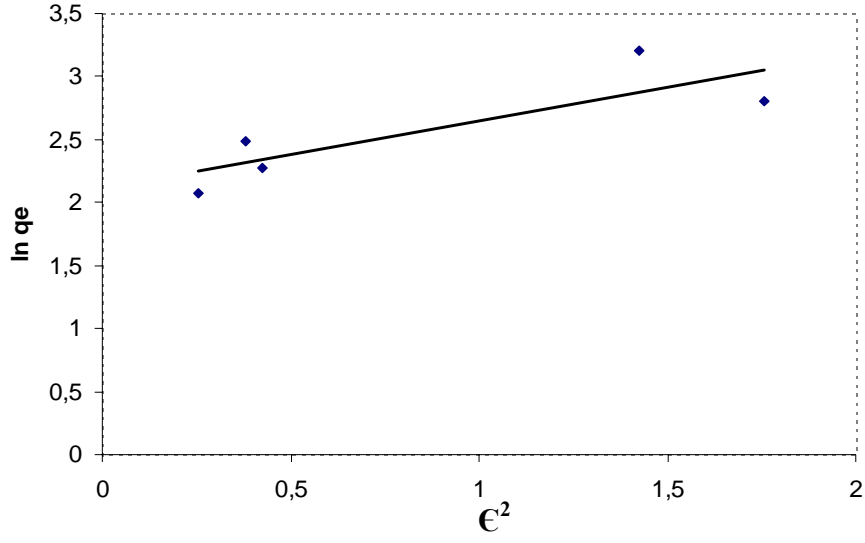
### 6.5.3. Dubinin-Radushkevich izotermi

$$\ln q_e = \ln V'_m - K' \varepsilon^2 \quad (6.3)$$

Dubinin-Radushkevich izoterm denklemini kullanılarak, aşağıdaki Şekil 6.6. kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm grafiği çizilmiştir.

$$E = (-2K')^{-0.5} \quad (6.4)$$

Denklemden elde edilen E adsorpsiyon işleminin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla hesaplanmıştır.



Şekil 6.7. Kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu D-R adsorpsiyon izotermi

Şekil 6.7'de  $\ln q_e$ 'nin  $e^2$  ile değişimi verilmiştir.

Deneysel verilerden elde edilen izoterm sabitleri Tablo 6.1. 'de özetlenmiştir.

Yukarıdaki grafiklerin eğimlerinden elde edilen sabitler aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 6.1 : Langmuir, Freundlich ve D-R İzoterm Parametreleri

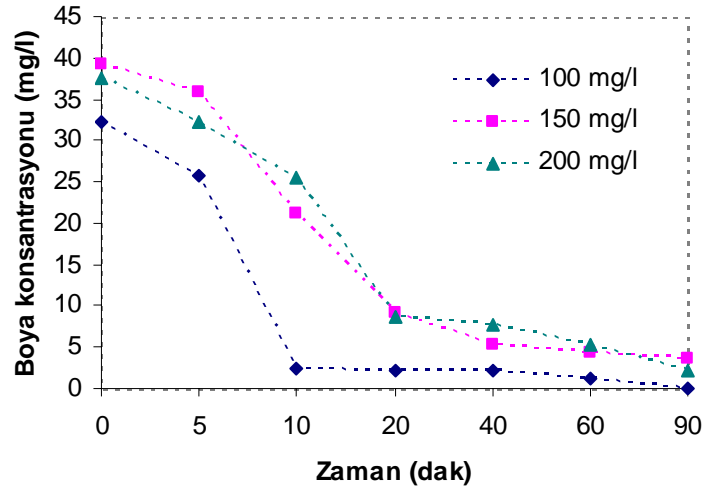
| Langmuir izoterm sabitleri |        |       | Freundlich izoterm sabitleri |         |        | D-R izoterm sabitleri                  |                  |               |        |
|----------------------------|--------|-------|------------------------------|---------|--------|--|------------------|---------------|--------|
| $V_m$<br>(mg/g)            | k      | $r^2$ | $K_f$                        | n       | $r^2$  | $K'$<br>( $\text{mol}^2\text{k/J}^2$ ) | $V_m'$<br>(mg/g) | E<br>(kJ/mol) | $r^2$  |
| 6,648                      | 0,9372 | 0,939 | $10^{24,55}$                 | -25,393 | 0,7075 | 0,5409                                 | 8,235            | 0,9614        | 0,7034 |

## 6.6. Adsorpsiyon Kinetikleri

### 6.6.1. Birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiği

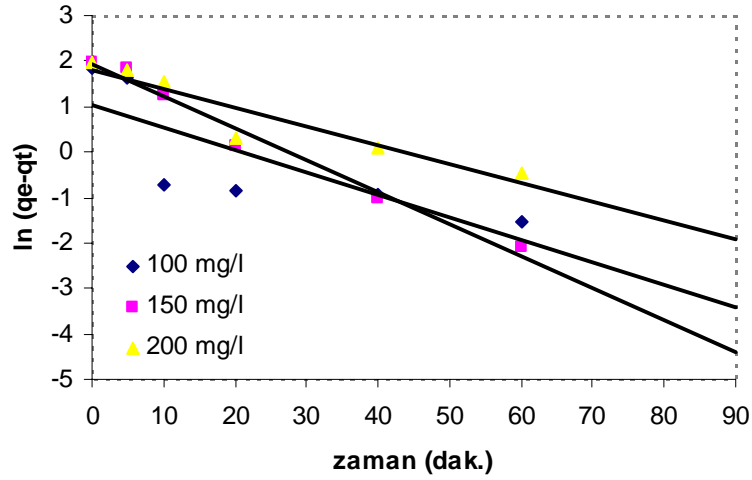
100, 150 ve 200 mg/l konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin zamana göre boya konsantrasyon grafiği çizilerek, kitosan ile reaktif azo boyanın adsorpsiyon kinetiği Şekil 6.8.'de gösterilmektedir.





Şekil 6.8. Kitosan ile reaktif azo boyanın adsorpsiyon kinetiği

Reaktif azo boyanın adsorpsiyon sabitlerini açıklamak için önce birinciden reaksiyon kinetiğine uygunluğu incelenmiştir. Bu amaçla  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana bağımlılığını veren grafiği çizilmiştir ve 100, 150 ve 200 mg/l konsantrasyonlar için  $r^2$  değerleri hesaplanmıştır.

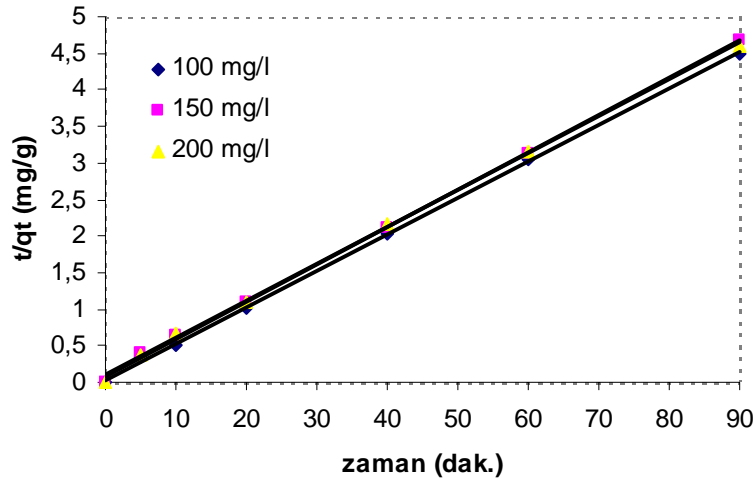


Şekil 6.9. Kitosan ile reaktif azo boyanın adsorpsiyonu için birinciden reaksiyon kinetiği

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6.5)$$

Birinci derecen reaksiyon denklemi kullanılarak  $k_1$  sabiti hesaplanır.

Daha sonra, reaktif azo boyanın adsorpsiyon sabitlerini açıklamak için ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygunluğu incelenmiştir. Bu amaçla  $(t/q_t)$ 'nin zamana bağımlılığını veren grafiği çizilmiştir ve 100, 150 ve 200 mg/l konsantrasyonlar için  $r^2$  değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 6.10. Kitosan ile reaktif azo boya adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6.6)$$

İkinci dereceden reaksiyon denklemi kullanılarak  $k_2$  sabiti hesaplanır.

Tablo 6.2. Reaktif azo boya gideriminde birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitlerinin, deneysel ve hesaplanan  $q_e$  değerlerinin karşılaştırılması

| Başlangıç Boya Konsantrasyonu | $q_e$ , deneysel (mg/g) | Birinci Derece |                           |        | İkinci Derece    |                           |        |
|-------------------------------|-------------------------|----------------|---------------------------|--------|------------------|---------------------------|--------|
|                               |                         | $k_1$ (1/dak)  | $q_e$ , hesaplanan (mg/g) | $r^2$  | $k_2$ (g/mg dak) | $q_e$ , hesaplanan (mg/g) | $r^2$  |
| 100 mg/l                      | 19,98                   | 0,0491         | 2,7579                    | 0,6166 | 0,0694           | 20,0803                   | 0,9997 |
| 150 mg/l                      | 19,28                   | 0,0703         | 6,886                     | 0,9774 | 0,0319           | 19,6078                   | 0,9993 |
| 200 mg/l                      | 19,58                   | 0,0411         | 6,0327                    | 0,8793 | 0,0254           | 19,8019                   | 0,9988 |

$q_e$ , deneysel ve  $q_e$ , hesaplanan değerler arasındaki fark göz önüne alındığında, kitosan ile reaktif azo boya gideriminin ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı görülmektedir. Birinci dereceden reaksiyon kinetiğinde  $q_e$ , deneysel ve  $q_e$ , hesaplanan değerleri arasındaki fark oldukça büyükken, ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine ait değerler arasındaki farkın çok küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine ait tüm korelasyon katsayıları, birinci dereceden reaksiyon kinetiğine ait korelasyon katsayılarından daha yüksektir.,

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada reaktif azo boyanın sulu çözeltilerden kitosan ile adsorpsiyonu araştırılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu, pH'ın etkisi, kitosan miktarı, reaksiyon hızı gibi parametrelerin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir.

22±1°C sıcaklık ve farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda optimum pH değeri 7 olarak belirlenmiştir. Giderimde en etkin verimi sağlayan kitosan miktarının 0.5 gr olduğu bulunurken, adsorpsiyon kısa sürede tamamlanmıştır. 0-90 dakikalık zaman aralığında yapılan çalışmada, kitosan ile reaktif boya gideriminde 0. dakikada dahi %40-85 oranlarında giderim verimine ulaşılmıştır. Yapılan deneylerde optimum karıştırma hızı 100 rpm olarak belirlenmiştir.

Elde edilen deneysel veriler, adsorpsiyon proseslerinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich izotermine göre değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçların, reaktif azo boya için tüm izotermelere uyum sağladığı ortaya konmuştur. Langmuir izotermi kullanılarak tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 6.648 mg/g olarak belirlenmiştir. Freundlich izotermine adsorpsiyon duyarlılığı -25.393 olarak bulunmuştur. Dubinin Radushkevich izotermine adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özelliklerini ortaya koymak amacıyla adsorpsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Reaktif azo boya adsorpsiyonu için bulunan enerji değeri 0,9614 kJ/mol'dur. Bu değer küçük olması, gerçekleşen adsorpsiyon işleminin fiziksel özellikte olduğunu ortaya koymaktadır. Reaktif azo boyanın kitosan ile gideriminin ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir. İkinci dereceden reaksiyon kinetiğine ait  $q_{e, hesaplanan}$  değeri ve  $q_{e, deneysel}$  değeri çok yakındır.  $q_{e, hesaplanan}$  değerleri sırasıyla 19.98, 19.28 ve 19.58 iken,  $q_{e, deneysel}$  değerleri 20.08, 19.60 ve 19.80 olarak bulunmuştur. Birinci dereceden reaksiyon kinetiğinde bu değerler arasındaki fark büyük olduğundan, adsorpsiyon birinci dereceden kinetik ile ifade edilemez. Ayrıca birinci derece reaksiyon

kinetiğinde reaktif boya adsorpsiyonu için elde edilen korelasyon katsayıları sırasıyla  $r^2$  için 0.6166, 0.9774 ve 0.8793 iken, ikinci derece reaksiyon kinetiğinde elde edilen korelasyon katsayıları  $r^2$  için 0.9997, 0.9993 ve 0.9988 olarak bulunmuştur.

Bu çalışma sonucunda reaktif azo boyanın, sulu çözeltilerden gideriminde kitosanın etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceği görülmüştür.

## KAYNAKLAR

Akkaya, G., Uzun, İ., Güzel, F., “Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin”, *Dyes and Pigments* **xx**, 1-10, (2005).

Aksu, Z., Yener, J., “A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents”, *Waste Management*, 21,695-702, (2001).

Aksu, Z., “Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling”, *Biochemical Eng. J.*, 7,79-84, (2001).

Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., “Biosorption of iron (III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms”, *Process Biochem.*, 34,483-491, (1999).

Allen, S.J., Khadher, K.Y.H., Bino, M., “Oxidation of dyestuffs in wastewaters”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **62**, 111–117, (1995).

Alyüz, B. ve Veli, S., “Ağır Metal içeren Atıksu Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler”, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 3/2005, 94-105, (2005).

Balcı, B., “Atıksulardan Tekstil Boyamaddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 64-64, (2007).

Başbüyük, M. ve Forster, C. F., “An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) And Live Activated Sludge System”, *Process Biochem.*, 38,1311-1316, (2003).

Bektaşoğlu, S., Boya Sanayi, *T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi*, (2007).

Bilgin, A., Balkaya N., “Atıksudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı”, *Çev-Kor*, Cilt:12, Sayı: 47, 1-4 (2003).

Bousher, A., Shen, X., Edyvean, R.G.J., “Removal of coloured organic matter by adsorption onto low cost waste materials”, *Water Research* **31**, 2084–2092, (1997).

Chao, L., Zhaoyang, L., Aimin, L., Wei, L., Zhenmao, J., Jinlong, C., Quanxing, Z., “Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties”, *Separation and Purification Technology*, 44, 115-120, (2005).

Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M. and Panswad, T., "Anaerobic Decolorisation of Reactive Dye bath, Effluents By a Two Stage UASB System With Tapioca As a Co-Substrate", *Water Research*, 34(8), 2223-2232, (2000).

Chiou, M., Ya-li, H., "Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye On Cross-Linked Chitosan Beads", *Journal of Hazardous Materials*, B93, 233-248, (2002).

Chu, H. C., Chen, K. M., "Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass", *Process Bio.*, 37, 1129-1134, (2002).

Correia, V.M., Stephenson, T. and Judd, S.J., "Characterisation of Textile Wastewaters-A Review", *Environmental Technology*, 15, 917-929, (1994).

Coughlin, M. F. Kinkle, B. K. Tepper, A. and Bishop, P. L., "Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity In Biofilms", *Water Science and Technology*, 36(1), 215-220, (1997).

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., "Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents", *Advances in Environ. Res.*, 6, 533-540, (2002).

Geundy, M. S., "Color Removal from Textile Effluents by Adsorption Techniques", *Wat. Res.*, 183-192, (1994).

Gregg, J., Sing, K.S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", *Academic Press*, London, New York, (1982).

Gülnaz, O., Kaya, A., Dinçer, S., "The Reuse of Dried Activated Sludge for Adsorption of Reactive Dye", *Journal of Hazardous Materials*, 212-216, (2005).

Himmelblau, D.M., Riggs, J., "Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering", 7th ed., *Prentice Hall*, London, (2004).

Ho, Y. S., McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochem.*, 34, 451-465, (1999).

Kang, S.F. and Chang, H.M., "Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent", *Water Science and Technology*, 36(12), 215-222, (1997).

Kapdan, İ.A. ve Kargı, F., "Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin Coriolus Versicolor ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi", *İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 1-7, (2000).

Kapdan, İ.A. ve Kargı, F., "Atıksulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi", *Türk J.Engin Çevre Bilimleri*, 24, 161-169, (1998).

Karcher, S. Kornmüller, A. and Jekel, M., "Removal of Reactive Dyes By Sorption/Complexation With Cucurbituril", *Water Science and Technology*, 40(4-5), 425-433, (1999).

Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., "Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*)", *Process Biochem.*, 39,179-183, (2003).

Kilisliloğlu, A., Bilgin, B., "Thermodynamic and Kinetic Investigation of Uranium adsorption on Amberlite IR-118-h Resin", *Appl. Radiat. Isotopes*, 50,155, (2003).

Kumar MNVR. "A review of chitin and chitosan applications", *React. Funct. Polym.* 27-41, (2000).

Levine, I.N., "Physical Chemistry", 5th ed., *Mc Graw Hill*, New York, (2002).

Machenbach, I., "Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment", *Membrane Technology*, 96, 7-11, (1998).

Namasivayam, C., Kavitha, D., "Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste", *Dyes and Pigments* 54, 47-48, (2002).

Naumczyk, J. Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F., "Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters", *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24, (1996).

Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., McKay, G., "Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan", *Chemosphere*, 52,1021-1030, (2003).

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., "Removal of PCBs from wastewater using fly ash", *Chemosphere*, 53, 655-665, (2003).

Oneill, C., Hawkws, F. R., Hawkws, D. L., Esteves, S. and Wilcox, S. J., "Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye", *Water Research*, 34(8), 2355-2361, (2000a).

Oneill, C., Lopez, A.,Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D.L. and Wilcox, S., "Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 249-254, (2000b).

Orfao, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R., "Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons, Influence of Ph", *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 480-489, (2006).

Özdemir, O., Armağan, B., Turan, M., Çelik, M., S., "Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals", *Dyes and Pigments*, 62, 49-60, (2004).

Pelegri, R., Zamora, P.P., Andrade, A.R., Reyes, J. and Duran, N., "Electrochemically Assisted Photocatalytic Degredation of Reactive Dyes", *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 83-90, (1999).

Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G., "A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone", *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37, (1995).

Quek, S.Y., "Adsorption of Heavy Metal from Aqueous Solution by Natural Low-Cost Materials", Ph.D. thesis, *The University of Birmingham*, (1998).

Rengaraj, S., Arabindoo, B., "Murugesan, V., Preparation and characterisation of activated carbon from agricultural wastes", *Indian Journal of Chemical Technology* 6, 1-4, (1999).

Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P., "Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Rewiev on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative", *Bioresource Technoloy*, 77, 247-255, (2001).

Rozzi, A., Antonelli, M. and Arcari, M., "Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse", *Water Science and Technology*, 40(4-5), 409-416, (1999).

Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., "Nakbanpote, W., Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan", *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 36-42, (2005).

Santhy, K., Selvapathy, P., "Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon", *Bioresource Technology*, 113-120, (2005).

Sawyer, C. N., McCarty P. L. "Chemistry For Environmental Engineering", 3<sup>rd</sup> Ed., *McGraw Hill Inc.*, Singapore, 519, (1978).

Sewekow, U., "Treatment of Reactive Dye Effluents with Hydrogen Peroxide/Iron(II) Sulphate", *Melliand Textilberichte*, 74, 153-156, (1993).

Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L., "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters", *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356, (1998).

Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", *McGraw Hill Int.*, 310-327, (1981).

Socha, K., "Treatment of Textile Effluents", *Textile Month*, 12, 52-56,(1991).

Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H., "Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği", *I.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 19-34, (2000).



Strickland, A.F. and Perkins, W.S., “Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation”, *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11-15, (1995).

Suchapa, N., Thiravetyan, P., Towprayoon, S., “Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge effect of temperature, pH and electrolytes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 270, 255-261, (2004).

Sugimoto M, Morimoto M, Sashiwa H, Saimoto H, Shigemasa Y., “Preparation and characterization of water-soluble chitin and chitosan derivatives”. *Carbohydr Polym*, 49-59, (1998).

Şimşek, N. Esra, “Tekstil Atıksularında Boya Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli (2003).

Tantekin, T., “Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, 70-71, (2006).

Tchobanoglous, G., Stensel, H.D., “Wastewater Engineering: Treatment And Reuse”, 4. Baskı, *Metcalf & Eddy Inc.*, N.Y., 1819 s., (2003).

Tünay, O., Kabdaslı, I., Eremektar, G. ve Orhon, D., “Color Removal From Textile Wastewaters”, *Water Science and Technology*, 34(11), 9-16, (1996).

Unkroth, A Wagner, V. and Sauerbrey, “R. Laser-Assisted Photochemical Wastewater Treatment”, *Water Science and Technology*, 35(4), 181-188, (1997).

Uzun, I., “Aktif Karbonla Sulu Çözeltilerden Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyon Kinetiği ile İzotermelerinin İncelenmesi ve Diğer Bazı Adsorplayıcıları İle Yüzde Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, (1997).

Uzun, I., “Sulu Çözeltilerden Chitosan ve Mcm Chitosan ile Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Olarak İncelenmesi”, Doktora Tezi, *D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, (2001).

Uzun I. “Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan”. *Dyes and Pigments*; 76-83, (2005).

Uzun I, Guzel F., “Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated(mcm)-chitosan from aqueous solution”, *J Hazard Mater*, 118-141, (2005).

Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G., “The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent”, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41, (1998).

Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., McKay, G., “Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses”, *Process Biochem.*, in press, (2003).

Wu, J. and Wang, T., "Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor", *Water Research*, 35(4), 1093-1099, (2001).

Wu, F., Tseng, R., Juang, R., "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan", *Water Research*, 35, 613-618, (2001).

Veli, S., Öztürk, T., "Kinetic Modeling Adsorption Of Reactive Azo Dye On Powdered Activated Carbon And Pumice", *Fresenius Environmental Bulletin*, 212-218, (2005).

Veli, S., Alyüz, B., "Adsorption of Coper and Zinc from aqueous solutions by using natural clay", *Journal of Materials*, 149, 226-233, (2007).

Veliyev, E.V., Öztürk, T., Veli, S., Fatullagev, A.G., "Application of Diffusion Model for Adsorption of Azo Reactive Dye on Pumice", *Polish J. Environ. Stud.*, 347-353, (2006).

Vlyssides, A.G. Papaioannou, D. Loizidou, M. Karlis, P.K. and Zorpas, A.A., "Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater", *Waste Management*, 20, 569-574, (2000).

Yang, R.T., "Adsorbents: Fundamental and Applications", *Wiley*, Newyork, (2003).

Yang, X., Al-Duri, B., "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon", *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 25-34, (2005).

## **ÖZGEÇMİŞ**

1981 yılında İzmit'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmit'te tamamladı. 2000 yılında girdiği Kocaeli Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2004 yılında mezun oldu. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.

2006 yılından bu yana Özel Sektörde İş Sağlığı Güvenliği ve Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.