

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAKİ REAKTİF BOYALARIN
GİDERİLMESİNDE ALTERNATİF DÜŞÜK MALİYETLİ ADSORBANTLARIN
KULLANILMASI**

Deniz UÇAR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2009**

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAKİ REAKTİF BOYALARIN
GİDERİLMESİNDE ALTERNATİF DÜŞÜK MALİYETLİ ADSORBANTLARIN
KULLANILMASI**

Deniz UÇAR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2009**

Yrd. Doç. Dr. Bülent ARMAĞAN danışmanlığında, Deniz UÇAR'ın hazırladığı “Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Reaktif Boyaların Giderilmesinde Alternatif Düşük Maliyetli Adsorbantların Kullanılması” konulu bu çalışma 07/07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bülent ARMAĞAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Üye: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 105Y257

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirimlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Tekstil Boyaları	3
1.3. Boyar Madde İçeren Atıksuların Çevre Üzerine Etkisi	6
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Seçenekleri	7
2.2. Biyolojik Yöntemler	7
2.2.1. Karma bakteri kültürleri	10
2.2.2. Tek bakteri kültürleri	10
2.3. Kimyasal Yöntemler	11
2.4. Fiziksel Yöntemler	16
2.5. Adsorpsiyon Teorisi	20
2.5.1. Adsorpsiyon	20
2.5.1.1. İnorganik adsorbantlar	20
2.5.1.2. Organik adsorbantlar	21
2.5.2. Adsorpsiyon türleri	22
2.5.2.1. Değişim adsorpsiyonu	22
2.5.2.2. Fiziksel adsorpsiyon	23
2.5.2.3. Kimyasal adsorpsiyon	23
2.5.3. Adsorpsiyona etki eden etmenler	24
2.5.3.1. Adsorbantın yüzey alanı	24
2.5.3.2. Adsorbantın partikül büyüklüğü	25
2.5.3.3. Adsorbat molekülünün büyüklüğü	25
2.5.3.4. Adsorbatın çözünürlüğü	26
2.5.3.5. pH	26
2.5.3.6. Adsorpsiyon sıcaklığı	27
2.5.3.7. Karışma hızı	27
2.5.4. Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon izotermi	27
2.6. Düşük Maliyetli Adsorbantlar ve Boyar Madde Giderimi	29
2.6.1. Endüstriyel ve zirai atık materyalleri	29
2.6.2. Katı atıklardan aktif karbon	29
2.6.3. Zirai katı atıklar	32
2.6.4. Doğal materyaller	34
2.6.4.1. Kil	34
2.6.4.2. Silisli materyaller	35
2.6.4.3. Zeolitler	35
2.6.4.4. Biyoadsorbantlar	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM	37
3.1. Materyal	37
3.2. Yöntem	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	45
4.1. pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	45
4.2. Temas Süresi	48
4.3. Adsorbant Malzeme Miktarı	51
4.4. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	54
4.5. Adsorpsiyon İzotermi	58
4.6. Adsorpsiyon Kinetiği	63
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	68

KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	75
ÖZET.....	76
SUMMARY.....	78

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAKİ REAKTİF BOYALARIN GİDERİLMESİNDE ALTERNATİF DÜŞÜK MALİYETLİ ADSORBANTLARIN KULLANILMASI

Deniz UÇAR

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bülent ARMAĞAN
2009, Sayfa: 81

Bu çalışmada Reaktif bir boyar madde olan Reactive Black 5 (RB5) tekstil boyasının sulu çözeltilerden düşük maliyetli bir adsorbant olan Pamuk (*Gossypium hirsutum*) Çekirdekleri kullanılarak giderimi araştırılmıştır. Pamuk çekirdekleri çalışma öncesinde uygun formasyona getirilmiştir. Bu işlem sırasında çekirdekten arta kalan iki materyal çekirdek kabuğu (ÇK) ve kabuğun iç hücreleri (ÇİH) adsorpsiyon çalışmalarında adsorbant olarak kullanılmıştır. Çalışmada bulunan veriler langmuir ve freundlich izotermlerine göre yorumlanmış ve en uygun değerler ÇİH için Langmuir ve ÇK için freundlich izotermleri sonucunda bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon ise ÇİH için 50 °C sıcaklıkta pH 6'da % 89.98 ve ÇK için 20 °C'de pH 2'de % 96.24 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetik mekanizmalarının değerlendirilmesi için birinci derece kinetik modeli, ikinci derece kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri kullanılmış ve en uygun açıklama pseudo ikinci derece kinetik modeli ile elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Reactive Black 5, Pamuk, Adsorpsiyon, kinetik modelleme

ABSTRACT

MSc Thesis

USİNG OF ALTERNATIVE LOW COST ADSORBANTS FOR REMOVİNG REACTİVE DYES IN WASTEWATER OF TEXTİLE İNDUSTRY

Deniz UÇAR

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Bülent ARMAĞAN
2009, Page: 81**

In this study, removing of Reactive Black 5 textile dyes from aqueous solutions by using cotton (*Gossypium Hirsutum*) seeds as low cost adsorbants was investigated. Cotton seeds was treated for suitable formation. During this treating remained two different material which are seed shell (SS) and seed internal extract (SIE) were used as adsorbants. The obtained data in the study were described according to Langmuir and Freundlich isotherm models and Langmuir model agrees very well with the experimental data of SIE and Freundlich for SS. The highest adsorption rates were found as % 89.98 for SIE at 50 °C, pH 6 and % 96.24 for SS at 20 °C, pH 2. In order to evaluate adsorption kinetic mechanisms, first order rate, second order rate and pseudo second order rate kinetic models were applied and adsorption kinetics were agreed very well with pseudo second order kinetic model.

KEY WORDS: Reactive Black 5, cotton, adsorption, kinetic modelling

TEŞEKKÜR

Tez alıőmam sűresince bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen danıőmanım Sayın Yrd. Do. Dr. Bűlent ARMAĐAN'a, kullandıėım tekstil boyalarını saėladıėı ve deėerli fikirlerini paylaőtıėı iin sevgili kuzenim iėden UAR'a, tűm űniversite yaőantım sırasında dostluėunu benden esirgemeyen Ziraat Műhendisi Tűrker GŪVEN'e laboratuvar alıőmalarım ve tez yazım sűrecimde yardıma ihtiyaım olduėu her anımda yanımda oldukları iin deėerli arkadaőlarım Zeynep YŪCESOY, Akben SŌNMEZ ve Muhsin NAZ'a, ve tűm okul hayatım boyunca benden maddi manevi hibir yardımlarını esirgemeyen aileme teőekkűrű bir bor bilirim.

Deniz UAR, 2009

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Tekstil endüstrisinde kullanılan lif türleri ve bu lif türlerine uygun tekstil boyaları	4
Çizelge 2.1. Ozon ile bazı boyar maddelerin % giderimi.....	14
Çizelge 2.2. Membran filtrasyon yöntemi ile bazı boyar maddelerin % giderimi.....	16
Çizelge 2.3. Boya gideriminde kullanılan metotların avantaj ve dezavantajları.....	19
Çizelge 2.4. Kömür bazlı hammaddelerden elde edilen karbonlu materyaller ve bazı tekstil boyaları ile adsorpsiyon yoğunlukları (mg/g).....	30
Çizelge 2.5. Zirai atıklardan elde edilen adsorbantların çeşitli boyar maddeleri adsorblama yoğunlukları.....	33
Çizelge 4.1. Reactive Black 5 numuneleri ile ÇK ve ÇİH için pH – adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g) ve adsorpsiyon verimi (%) değerleri.....	46
Çizelge 4.2. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli temas süreleri sonucunda adsorpsiyon yoğunlukları (mg/g) ve adsorpsiyon verimleri (%).....	49
Çizelge 4.3. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli miktarlardaki adsorbant malzemeler ile adsorpsiyon yoğunlukları (mg/g) ve verimleri (%).....	52
Çizelge 4.4. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon yoğunlukları (mg/g) ve giderim yüzdeleri (%).....	55
Çizelge 4.5. ÇK ve ÇİH için Freundlich izoterm sabitleri.....	60
Çizelge 4.6. ÇK ve ÇİH için Langmuir izoterm sabitleri.....	61
Çizelge 4.7. Langmuir izotermine göre literatürdeki mevcut çalışmalar ile q_{max} değerlerinin mukayesesi	62
Çizelge 4.8. Birinci derece kinetik modeli oran sabitleri.....	67
Çizelge 4.9. Yalancı ikinci derece kinetik modeli oran sabitleri.....	67
Çizelge 4.10. İkinci derece kinetik modeli oran sabitleri.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi.....	28
Şekil 3.1. Reactive Black 5 boyasının kimyasal yapısı.....	37
Şekil 3.2. Adsorbant üretimi için kullanılan pamuk çekirdeği.....	38
Şekil 3.3. Pamuk çekirdeğinin kabuğundan elde edilen adsorbant.....	39
Şekil 3.4. Pamuk çekirdeğinin iç hücrelerinden elde edilen adsorbant.....	39
Şekil 3.5. Testlerde kullanılan adsorbantların tarımı için kullanılan hassas terazi ve sentetik atıksu numunelerinin hazırlanmasında kullanılan suyu üreten saf su cihazı.....	40
Şekil 3.6. Adsorpsiyon reaksiyonlarının gerçekleştirildiği karıştırıcı (Biosan) ve reaksiyon sonrasında katı – sıvı faz ayırımının yapıldığı santrifuj (Elektro mag).....	40
Şekil 3.7. Konsantrasyon okumalarının yapıldığı T70 UV/VIS Spektrometre cihazı.....	41
Şekil 3.8. RB5 için maksimum absorpsiyon elde edildiği dalga boyu tarama testi (spektrum analizi).....	42
Şekil 3.9. Reactive Black 5 boyası için 596 nm’de kalibrasyon eğrisi.....	42
Şekil 4.1. Reactive Black 5 boyası için her iki adsorbant kullanılarak yapılan pH – adsorpsiyon yoğunluğu grafiği.....	46
Şekil 4.2. Reactive Black 5 boyası için her iki adsorbant kullanılarak yapılan pH testi yüzde verim grafiği.....	47
Şekil 4.3. Çeşitli reaktif boyaların pH’ a bağlı adsorpsiyon yoğunlukları.....	47
Şekil 4.4. Sabitlenmiş ve serbest halde bulunan <i>C. Glutamicum</i> biyokütlesi üzerine RB5 bağlanmasına pH’in etkisi.....	48
Şekil 4.5. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli temas süreleri sonucunda adsorpsiyon yoğunlukları – temas süresi grafiği.....	50
Şekil 4.6. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli temas süreleri sonucunda adsorpsiyon verimi – temas süresi grafiği.....	51
Şekil 4.7. Reactive Black 5, Reactive Blue 19 ve Reactive Red 120 tekstil boyaalarının çelik işlenen ocaklardan elde edilen curuf üzerine adsorplanmasına ilişkin temas süresi – adsorpsiyon yoğunluğu grafiği.....	51
Şekil 4.8. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli miktarlardaki adsorbant malzemeler ile adsorbant miktarı – adsorpsiyon yoğunluğu grafiği.....	53
Şekil 4.9. Reactive Black 5 boyası ile ÇK ve ÇİH için çeşitli miktarlardaki adsorbant malzemeler ile renk giderim yüzdeleri grafiği.....	53
Şekil 4.10. Methylen blue boyasının susuzlaştırılmış buğday kepeği üzerine adsorplanmasına ilişkin adsorbant malzeme miktarı testi sonucu.....	54
Şekil 4.11. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon verimi – sıcaklık grafiği.....	55
Şekil 4.12. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli sıcaklık değerlerinde giderim yüzdeleri – sıcaklık grafiği.....	56
Şekil 4.13. Endotermik reaksiyon örneği olarak Reactive Black 5, Reactive Blue 19 ve Reactive Red 120 tekstil boyaalarının çelik işlenen ocaklardan elde edilen curuf üzerine adsorplanmasına ilişkin sıcaklık – adsorpsiyon yoğunluğu grafiği.....	56
Şekil 4.14. Remazol turuaz mavisi boyasının uçucu kül üzerine adsorplanmasına ilişkin sıcaklık grafiği. Ekzotermik örneği.....	57
Şekil 4.15. Adsorpsiyondan önce ve sonra ÇK.....	57
Şekil 4.16. Adsorpsiyondan önce ve sonra ÇİH.....	57
Şekil 4.17. ÇK için q – Ce grafiği.....	58
Şekil 4.18. ÇİH için q – Ce grafiği.....	58
Şekil 4.19. ÇK için Freundlich izotermi grafiği.....	59
Şekil 4.20. ÇİH için Freundlich izotermi grafiği.....	60
Şekil 4.21. ÇK için Langmuir izotermi grafiği.....	61
Şekil 4.22. ÇİH için Langmuir izotermi grafiği.....	61

Şekil 4.23. Birinci derece kinetik modeline göre ÇİH adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu.....	64
Şekil 4.24. Birinci derece kinetik modeline göre ÇK adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu.....	64
Şekil 4.25. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre ÇİH adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu.....	65
Şekil 4.26. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre ÇK adsorbantı ile adsorpsiyon Kinetiklerinin linearizasyonu.....	65
Şekil 4.27. İkinci derece kinetik modeline göre ÇİH adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu.....	66
Şekil 4.28. İkinci derece kinetik modeline göre ÇK adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu.....	66

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

18. yüzyılda başlayıp 19. yüzyılın ortalarına kadar (1870'ler) süren endüstrileşme sürecinden önce insanoğlunun çevreye bıraktığı atıklar tamamen geri dönüşümü kolay doğada biyolojik olarak rahatça indirgenebilir özellikteydi. Ancak 19. Yüzyılda kömür ve demirin yanında çelik elektrik petrol ve kimyasal maddeler de üretim sürecine sokulunca çevreye bırakılan bazı atıklar bu geri dönüşüm sürecine rahatça katılamamaktadır. Örneğin petrol ve petrol türevi diğer malzemeler doğada 4000 yıla kadar kalabilmektedir. Bunun sonucunda da dünyamız geri dönüşümü olmayan bir şekilde kirlenmektedir. Bu açıdan çevre kirleticisi kaynakların başında endüstriler gelmektedir. Gerek ortama salınan emisyon gazları gerekse zor ayrışan kimyasalların ortama verilmesinden dolayı dünyanın dengesi sanayi devrimi sonrasında ciddi olarak bozulmuş ve bozulmaya devam etmektedir.

Asit yağmurları, Çernobil faciası, iklim değişiklikleri, kuruyan göller, nesli tükenen canlılar, buzulların erimesi, sel felaketleri, kuraklık, salgın hastalıklar, göçler ve su savaşları gibi pek çok yaşanan ve yaşanacak senaryolar endüstri devrimi sonucudur. Tüm bu senaryolar içinde en önemlisi şüphesiz susuzluktur. Su dünyadaki tüm canlıların hayatlarını sürdürebilmeleri için gerekli bir maddedir. Hiçbir canlı su olmadan yaşayamaz.

Günümüzde birçok sanayi sektöründe çeşitli üretim proseslerinde su kullanılmakta ve sonuç olarak atıksu oluşmaktadır. Oluşan atıksular da atıksu arıtma tesislerinden sonra alıcı ortamlara verilmektedir. Günümüzde mühendisler sürekli olarak bu arıtım sürecinde en ekonomik ve en verimli yöntemi aramaktadırlar.

Tekstil endüstrisi her yıl tonlarca atıksu üreten bir sektördür. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltmakta ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul

organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Tüm bunlara ilaveten estetik açıdan da ortamı olumsuz etkilemektedirler. Bu atıksular genellikle yüksek pH ve renk içeriği, düşük biyolojik parçalanabilirlik gibi özellikleri ile kirli atıksular arasında yer almaktadır. Tekstil ürünlerinin çeşitliliğindeki artış ve buna bağlı olarak yüksek değişkenlikte kimyasal özelliklere sahip birçok boyarmaddenin kullanılması, bu sektörün atıksularının arıtılmasını daha zor hale getirmektedir. Bu amaçla, fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar kullanılmaktadır (Kocaer, 2002).

Tekstil endüstrisi atıksuları boyarmadde, BOI, KOI ve AKM ihtiva eden atıksulardır. Bu yüksek renkli bileşikler atıksuyu estetik olarak kötüleştirerek su ortamındaki normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını da azaltırlar. Birçok boyalar bazı mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olup inhibasyona sebep olabilirler (Asfour ve.ark., 1985).

Boyar maddelerin moleküler özellikleri ile çevresel açıdan taşıdıkları önem nedeniyle arıtılabilirliklerinin araştırılması ve arıtma seçeneklerinin ortaya konulması konusu büyük önem taşımaktadır. Büyük bir kısmı biyolojik olarak bozunmayan ve kimyasal maddelerle kolay reaksiyon vermeyen boyarmadde molekülleri bu özelliklerinden dolayı çevresel etkilerinin azaltılması çalışmalarında diğer tüm organik bileşenlerden daha fazla özen göstermek gerekmektedir (Kestioğlu, 2006).

Uygun adsorbantlar ile yapıldığında adsorpsiyon ideal bir renk giderme prosesi olarak değerlendirilebilir. Günümüzde en yaygın adsorbant aktif karbondur. Gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip aktif karbon tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi işlemlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Bu nedenle son yıllarda araştırmacılar ucuz alternatif adsorbant malzeme araştırmalarına yönelmişlerdir (Crini, 2005).

Bu çalışmanın amacı boyar maddelerin alternatif ve düşük maliyetli adsorbantlarla giderimini incelemektir. Çalışma sırasında pamuk bitkisi çekirdeklerinin çeşitli işlemlerden geçirilmesi ile elde edilen adsorbant malzemeler

ile Reactive Black 5 tekstil boyasının birbirleri ile etkileşimleri incelenecektir. Bu incelemede adsorpsiyon prosesine etki eden sıcaklık, adsorbant malzeme miktarı, boya konsantrasyonu, pH, karışma hızı gibi fizikokimyasal parametrelerin adsorpsiyon prosesine etkileri incelenecektir. Elde edilen sonuçlar çeşitli kinetik ve izoterm modellerine uygulanarak hız, adsorbant giderme kapasitesini hesaplama ve termodinamik sabitleri bulmak çalışmanın bir diğer amaçlarındandır.

1.2. Tekstil Boyaları

Tekstil endüstrisi üretiminde kullanılan boyalar, biyolojik arıtmaya dirençli toksik ve refrakte maddeler olup, bir çoğu oldukça karışık polimer yapılara sahiptir. Tekstil terbiyesinin en önemli kısımlarından birisi de ürünün (iplik, kumaş, elyaf vs.) boyanmasıdır. Tekstil boyaları, tekstil ürünlerine renk kazandırmanın yanı sıra bu ürünlere sahip olması istenen ışık, sürtünme, ter, su ve ütü haslıkları gibi özellikleri kazandırmak için uygulanan kimyevi maddelerdir. Terbiye işleminin en önemli girdilerinden olan tekstil boyaları, doymamış organik bileşikler olup kimyasal içerikleri değişik en az iki molekülden oluşurlar ve tekstil liflerinin boyanmasında kullanılırlar. Bu moleküllerden, boya taşıyıcı olarak adlandırılan bir molekül rengi oluştururken diğer molekül de rengin tekstil lifi üzerinde tutunmasını sağlar. Boyalar, ayrı üretim süreçlerinde değişik yöntemlerle elde edilen iki molekülün üçüncü bir üretim aşamasında birleştirilmesiyle elde edilir. Genel anlamda renk, renk tonları ve nüansları boya kimyasında değişik organik maddeler ve bu maddelerin ışık etkisi altında insanın algılamasına yönelik etkileri olarak kabul edilir. Birçok boyanın karıştırılması ile ek renk tonları elde edebilmenin mümkün olduğu boyama endüstrisinde, renk indeksine göre yaklaşık 10 ile 12.000 arasında boya çeşidi bulunmaktadır. Tekstil boyaları, çeşitli renklerin kullanılmasıyla yeni renklerin elde edilebilmesi nedeniyle, sahip oldukları renge göre gruplandırılmamaktadır. Rengin lif üzerine tutunmasını sağlayan ikinci boya molekülü, kimyasal olarak iki değişik maddeyi birbirine bağlama yeteneğine sahip olmalıdır. Bu molekülün renk molekülünü kendisine bağlaması ve daha sonra life tespit etmesi veya kimyasal bir tepkime sonucu lif ile kaynaştırması gerekmektedir. Bu nedenle, boyaların değişik yüzey özelliklerine sahip olan tekstil liflerinde (doğal, viskos, sentetik)

kullanılabilmesi için, lifin türüne uyum sağlayan kimyasal moleküllere sahip olması gerekmektedir. Selüloz lifleri (pamuk, keten, kevenevir, viskoz vs.) tüm kullanım alanlarında reaktif, direkt, vat, kükürt ve naftol boyaları ile boyanabilirler. Söz konusu 5 selüloz boyası selüloz liflerin boyanmasından başka bir uygulama için uygun değildir. Doğal liflerden olan yün ve ipeğin boyanmasında asit boyalar kullanılır. Sentetik liflerden polyester lifler yalnızca dispers boyalar ile boyanabilirken poliakril nitril lifler sadece bazik boyalar ve polyamid lifler sadece asit boyalarla boyanabilmektedir. Tekstil boyalarından baskılı boyama için kullanılan pigmentler ise lif türünden bağımsız olarak her çeşit lifin boyanması için kullanılırlar. Bu çerçevede, tekstil boyalarının genel kullanım alanları aşağıdaki çizelgedeki gibidir.

Çizelge 1.1. Tekstil endüstrisinde kullanılan lif türleri ve bu lif türlerine uygun tekstil boyaları
(Anonim 2007, <http://www.scribd.com/doc/8569966/Tekstil-boyalar>)

LİF TÜRÜ	UYGUN TEKSTİL BOYASI
1. DOĞAL LİFLER	
A. Selüloz lifler (pamuk, keten, viskoz)	Reaktif, vat, direkt, kükürt, naftol
B. Yün ve ipek	Asit
2. SENTETİK LİFLER	
A. Poliamid	Asit
B. Polyester	Dispers
C. Polyakrilitil	Bazik
3. HER TÜR LİF	Pigment

Genel olarak kullanıldıkları liflerin türüne göre sınıflandırılan tekstil boyalarının daha alt gruplar halinde sınıflandırılmasında sahip oldukları haslık özellikleri etkili olmaktadır. Haslık, tekstil ürününün ışık, sürtünme (dayanıklılık), su gibi etmenler karşısında gösterdiği özelliklerdir. Tekstil boyalarının kullanım alanları ve haslıkları hakkında bilgiler şu şekildedir:

Reaktif Boyalar, selüloz ile kimyasal bir bağ oluşturan ve suda çözülebilen boyalardır. Reaktif boyamanın avantajı, temiz ve parlak renk tonları ile iyi ışık ve yıkama mukavemeti sağlamasıdır. Dolayısıyla bu boyalar yüksek haslıklara sahiptirler.

Vat Boyalar, selüloz liflerini boyamak için kullanılan ve suda çözülmeyen, sadece belli kimyevi maddelerle çözünür hale getirilen boyalardır. Vat boya ile boyanan selüloz lifleri suda çözülmeyen boya maddesi sayesinde son derece yüksek yıkama ve ışık mukavemetine sahiptirler. Bunun yanında, diğer tekstil boyalarında pek rastlanmayan bir klor mukavemeti gösterirler. Bu ayrıcalıklı haslık özellikleri diğer selüloz boya ile elde edilemez.

İndigo, bitki kökünden ya da bunun suni taklitlerinden elde edilen, suda çözülmeyen boyalardır. Aslında bir vat boya olan indigo, yıkandıkça ağarması nedeniyle bu gruptan ayrılır. Sadece kot kumaşı boyamada kullanılan indigo boyaya bu alanda ikame olacak başka bir tekstil boyası bulunmamaktadır.

Direkt boyalar, suda iyi çözünürler ve sudaki çözümleri direkt olarak selüloz lifine geçtiğinden bu şekilde adlandırılırlar. Direkt boyalar, tekstil boya arasında en basit boyama tekniğine ihtiyaç duyan boya grubudur. Buna karşın suda iyi çözümleri, lif üzerine çok sıkı yapışmamaları nedeniyle yıkama dirençleri azdır ve düşük haslıklara sahiptirler.

Kükürtlü boyalar, suda çözülmeyen boyalardır. Kükürtlü boyalar, kullanım metodları itibariyle vat boyalara benzerlik gösterse de, düşük haslık özelliği nedeniyle vat boyalar yerine ikame edilemezler. Maliyet açısından en ucuz boyalardır.

Asit boyalar, suda çözülen, yün, ipek ve polyamid elyafını boyayan boya gruplarından. Elyafı iyonik olarak bağlanırlar. Işık haslıkları sınırlıdır.

Dispers boyalar, polyester liflerini boyamada kullanılan, suda çözülmeyen boyalardır. Banyoda eşit olarak dağılırlar. Diğer tekstil boylarıyla ikame edilme imkanı yoktur.

Bazik boyalar, poliakrilnitril liflerinin boyanmasında kullanılan, suda çözünebilir maddelerdir. Diğer tekstil boyları ile ikame edilemez.

Pigment, baskı boyama işlemlerinde, lif türünden bağımsız olarak kullanılırlar. Pigmentleri lif üzerine tespit etmek için “yapıştırıcı” denilen uygun yardımcı maddelere ihtiyaç duyulur. Boyama işlemi, yapıştırıcının boya maddesini içine alıp lif üzerine tespit etmesi şeklinde gerçekleşir (Anonim, 2007).

1.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkisi

Tekstil endüstrileri atıksuları yüksek renk, yüksek pH, yüksek sıcaklık, yüksek KOİ ve düşük biyoparçalanabilirlik özellikleri ile karakterize edilirler. Bu endüstride kurulama ve sonlandırma proseslerinden kaynaklanan boyar madde kayıpları ve atıksular yıllardır ciddi çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Atıksudaki boyar maddeler, kimyasallar ve biyolojik değişimler geçirir ve bu sayede akarsulardan oksijenin azalmasına ve zehirlilikleri nedeniyle sulak yaşamın yok olmasına sebep olurlar. Aynı zamanda boyalar estetik problemlere neden olurken biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona direnç gösterirler. Tekstil atıksularının KOİ derişimleri genellikle 1000 mg/L civarında değişirken, içindeki boyar madde derişimi maksimum 200-400 mg/L civarında olmaktadır (Işık, 2004). Tekstil endüstrilerinde kumaşa bağlanmamış kalıntı boyalar da atıksularda rengin artışına neden olurlar (Sponza D.ve ark., 2000). Tekstil endüstrisinde Türkiye’de mevcut arıtma prosesleri istenen renk ve KOİ giderimini sağlayamamakta ve alıcı ortam deşarj limitleri aşılmaktadır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde renk standardı olmadığından boyar maddeleri içeren arıtma tesisi çıkış suları alıcı ortam kalite ve görüntüsünü estetik açıdan bozmaktadır. Kimyasal yapılarından dolayı ışığın suya geçişini engellerler buda alıcı ortamda olumsuz etkilere neden olur (Sponza D. ve ark., 2000).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Seçenekleri

Çıkış sularından boya giderimi için kullanılan bir dizi metot bulunmaktadır. Bu metotlar fiziksel kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana grupta toplanabilir ve her bir grup bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Günümüzde geniş bir yelpazede kimyasal fiziksel ve biyolojik prosesler (fotokatalitik bozunma, membranlar, mikrobiyal prosesler, elektrokimyasal oksidasyon, adsorpsiyon teknikleri vs.) tekstil endüstrisi atıksularından boyar madde gideriminde kullanılmaktadır (Ardejani ve ark. 2008).

Günümüzde, çıkış sularının karmaşık doğası nedeniyle, hiçbir sistem tek başına tüm boyalar için yeterli arıtımı sağlayamamaktadır (Pereira ve ark, 2003). Pratikte, en ekonomik yol olarak yeterli arıtımın sağlanabilmesi için farklı proseslerin kombinasyonları kullanılmaktadır. Boyar maddelerin giderilmesi için adsorpsiyon ve biyolojik yöntemler ve bunların kombinasyonları üzerine çalışmaların yapıldığı ve hala yapılmakta olduğu literatür çalışmalarından anlaşılmaktadır (Crini, 2005).

2.2. Biyolojik Yöntemler

Mikroorganizmalarla endüstriyel çıkış sularından sentetik boya giderimi ciddi avantajlara sahiptir ve son yıllarda umut veren bir yöntem olarak geliştirilmektedir. Tekstil boyaları dayanıklı ve uzun ömürlü olarak dizayn edilirler ve bazı azo boyalarının indirgenmesi için özel enzim üreten mikroorganizmalar kullanılmaktadır (R. Dave ve H. Dave 2008). Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. 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 biyoparçalanmasını zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur (Kocaer, 2002).

Kompleks yapılarına bağlı olarak birçok boya grubu mikrobiyal bozunmaya karşı dayanıklıdır. Buna karşılık bazı kimyasal ve fiziksel metodlar günümüzde çıkış sularının arıtımı için kullanılmaktadır (Muruganandham ve Swaminathan, 2004). Elizalde - González ve arkadaşları (2008), Reaktif Black 5 ve Basic Blue 41 boya gruplarını *Klebsiella sp. UAP-b5* bakterisi kullanılarak giderimini denemişlerdir. Çalışma sırasında boya gruplarının sulu çözeltilerden önce mısır koçanları üzerine adsorpsiyon yaparak ayırmışlar ve sonrasında adsorbe edilerek ayrılan boya gruplarının önceden izole edilmiş *Klebsiella sp. UAP-b5* bakterileri ile biyolojik ortamda bozunmalarını sağlamışlardır. R. Dave ve H. Dave (2008) ise dirençli bir boya olan Acid Red 119 ile kontamine olmuş topraktan ve aynı boyanın bulunduğu sulu çözeltilerden bu boyanın giderimini çalışmışlardır. Çalışmada altı farklı bakteri grubunu kullanmışlar ve her bir bakteri grubu için 100 ppm'lik çözeltilerden doğrudan renk giderimini başarmışlardır. Ancak en etkili boya giderimini 1,25 saatlik inkübasyon sonunda 1000 ppm'lik renk giderimi ile ve 7 saat sonunda da 5000 ppm'lik Acid Red 119 giderimini *Bacillus thuringiensis* SRDD bakterisi ile başarmışlardır. Bu sonuç aynı zamanda bu bakterinin 5000 ppm'lik Acid Red 119 konsantrasyonuna karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Aynı bakteri Acid Brown 14 için % 98, Acid Black 210 için % 92 Acid Violet 90 için %95 ve Acid Yellow 42 için % 95'ten daha fazla verimle renk giderimini sağlamıştır.

Mantarsı boya giderimi, mikrobiyal bozunma, ölü – canlı biyokütle üzerine adsorblama biyoremediasyon sistemleri ortak olarak endüstriyel artıksuların arıtımında kullanılmaktadır. Çünkü bakteri gibi birçok organizma, küf, alg ve fungus, farklı kirlilikleri bünyelerinde biriktirip yok edebilirler (Mc Mullan ve ark., 2001; Banat ve ark, 1996). Ancak biyolojik sistemlerin kullanımları teknik engeller nedeni ile sınırlıdır. Biyolojik arıtım büyük miktarda alana ihtiyaç duyar ve günlük değişen

şartlara karşı aşırı hassasiyet, bazı kimyasalların toksik etkisi, tasarım ve işletimde düşük esneklik nedenleri ile kısıtlanmıştır. Birçok organik madde bozunabilse bile, diğer birçoğu kimyasal yapılarına ve sentetik organik orijinleri gereğince inatçıdırlar. Özellikle biyolojik olmamalarına bağlı olarak azo boyalarının giderilmesi oldukça zordur (Fu ve Viraraghoven, 2001).

Galactomyces geotrichum MTCC 1360 azo ve reaktif tekstil boyalarını giderebilmektedir. Çalkalama sırasında bu hücre 1 saatlik temas süresi sonucunda toksik bir azo boyası olan Methyl red için % 100 renk giderimi sağlamıştır (100 ppm 30 °C). Glikoz ve miselyumun renk giderim hızını arttırdığı gözlenmiş ancak saf su içinde 1g/L melas (şeker tortusu) ilavesi renk giderimi prosesinin sadece 10 dk'da gerçekleşmesini sağladığı görülmüştür (Jadhav ve ark., 2008).

Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve organik olmayan maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium* 'un, lignin peroksidaz, manganzeze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği yapılan bir diğer çalışmadan bilinmektedir (Pearce ve ark., 2003).

Çıkış sularında bulunan rengin giderilmesi için mikrobiyal biyokatalizörler kullanılması şeklindeki alternatif yaklaşımlar, fizikokimyasal proseslere göre bazı avantajlar sağlamaktadır. Özellikle, azo boyalarının sindirimi için tek parça halindeki bakteri hücrelerinin kullanımı geniş bir yelpazede çalışılmaktadır. Aerobik şartlar altında azo boyaları kolayca sindirilemezler. Ancak anaerobik şartlar altında birçok bakteri grubu azo bağlarını indirgeyip renksiz aromatik bileşikler oluşturabilmektedirler. Bu amin bileşikleri bir sonraki anaerobik bozunma için dirençlidirler ancak aerobik bir sistemde kolayca giderilebilirler (Robinson ve ark., 2001).

Sentetik boyaların biyo-bozunmasında kullanılan mikroorganizmalar çok karmaşık yapılarda olabilmektedirler. Oldukça fazla sayıda tür, atıksulardan boya gideriminde denenmiş ancak bu boyaların büyük miktarı biyolojik müdahalelere

karşı dirençli olduğu için herhangi bir verim elde edilememiştir. Bu nedenle yeni hücrelerin izolasyonu veya eski hücrelerin adaptasyonu çalışmaları günümüzde yaygın olarak yapılmaktadır (Grini, 2005).

Renkli atıksulardan renk yıkımında, izole edilmiş enzimler yerine bütün halinde hücrenin kullanılması daha avantajlıdır. Çünkü yapılan masraf gereksiz ve hücre enzimler için ortamın zararlı etkilerine karşı bir koruma sağlayabilirler. Aynı zamanda bozunma sıklıkla bir dizi enzimin sıralı olarak çalışması sonucunda gerçekleştirilir (Grini, 2005).

2.2.1. Karma bakteri kültürleri

Azo boyaları gibi organik olmayan boyaların bozunması genellikle karma kültürler ile gerçekleştirilmektedir. Birçok araştırmacı, metabolik aktivitelerin bir kominite içinde gerçekleştiği durumda yüksek oranlarda biyo-bozunma ve mineralizasyon sağlanabildiğini bulmuştur.

Konu ile ilgili yapılan bir başka çalışmada Jadhav ve arkadaşları, (2008) sülfür içerikli Brilliant Blue G. boyasını 50 °C'de pH, 9'da *Galactomyces geotrichum* MTCC 1360, *Bacillus* sp. VUS ve *P. desmolyticum* bakterilerinden oluşan karma bir tür ile giderimini sağlamışlardır. Çalışma sırasında söz konusu bakteriler ayrı ayrı çalıştırıldıklarında *Galactomyces geotrichum* MTCC 1360 bakterisi 12 saatlik reaksiyon süresi sonucunda %100 ve *Bacillus* sp. VUS bakterisi ile aynı süre sonunda % 33'lük verimle renk giderimi gözlenmiştir.

2.2.2. Tek bakteri kültürleri

Bireysel saf hücrelerin başarılı bir şekilde üstesinden gelemedikleri biyo-bozunma görevlerini bazı mikrobiyal grupların toplu olarak biyodegrade etmeleri, karma türlerin açık bir avantajıdır. (Pearce ve ark., 2003). Ayrıca karma tür çalışmaları pratikte birbirleri ile karşılaştırılabilirler. Ancak, karma türler sistemde gerçekte ne olduğu konusunda sadece makro bir bakış sağlarlar. Sonuçlar, kolayca

tekrar tekrar üretilemez, derinlemesine ve etkili bir yorum oldukça zordur. Bu sebeplerle, renk giderimi konusunda büyük miktarda araştırma tek bakteri grupları kullanarak yapılmıştır. Tek bakteri grubunun kullanılması bulunan verilerin tekrar tekrar üretilmesine olanak tanır ve deneysel verilerin yorumlanmasını kolay kılar. Biyodegradasyonun detaylı mekanizması biyokimya ve moleküler biyoloji dalları ile belirlenebilir ve bu bilim dallarının ışığı altında aktiviteleri enzim sistemlerinin modifiyesiyle arttırılmış hücreler üretilmesi sağlanabilmektedir (Pearce ve ark., 2003).

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için azo bağının elektron alarak indirgenmesi gerekmektedir. Bunun içinde 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 bağını indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır (Robinson ve ark., 2001). Atıksulardan renk giderimine etki eden faktörler, ortamın oksijen miktarı, pH, boya konsantrasyonu, boyanın kimyasal yapısı elektron verici, redoks potansiyeli ve redoks aracıdır (Pearce ve ark., 2003). Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya küttele birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır (Kocaer, 2002).

2.3. Kimyasal Yöntemler

Atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya

uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olması nedeniyle tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntemdir (Kocaer, 2002). Kimyasal yöntemler, flotasyon ve filtrasyonla kombine edilmiş koagülasyon yada flokülasyon, Fe(II) / Ca(OH)₂ ile flokleştirme – çöktürme, elektroflotasyon, elektrokinetik koagülasyon, çeşitli oksidantlarla (ozon gibi) konvensiyonel oksidasyon metotları, ışımaya – elektrokimyasal prosesleri içermektedir. Genel olarak kullanılan kimyasal metodlar oldukça maliyetlidir ve bu metotlarla boyaların giderilmesine rağmen konsantrasyon ve büyük hacimli çamur birikimi yüzleşilmesi gereken başlıca sorundur. Kimyasal arıtım prosesinde fazla miktarda kimyasal kullanımı nedeniyle de ikinci bir arıtım yapılması muhtemeldir. Günümüzde boyar maddelerin atıksulardan giderilmesi güçlü oksidantlar kullanılarak başarı ile gerçekleştirilmektedir. Bu metotlar atıksuların arıtılmasında oldukça etkili olmalarına rağmen ticari olarak uygulanabilirlikleri maliyetleri nedeni ile cazip değildir (Crini, 2005).

Kimyasal arıtımda uygulanan oksidasyon yöntemleri arasında fotokimyasal yöntemler ve elektrokimyasal yöntemler ile kullanılan oksidantlar arasında Fenton ayıracağı, ozon, sodyum hipoklorit sayılabilir.

Wu, (2008) Reactive Red 198 giderimi için UV/TiO₂ kombinasyonu sistemini kullanmış ve pH, boya konsantrasyonu, elektron alıcısı (hidrojen peroksit ve gümüş iyonları), parametrelerinin renk giderimi prosesine etkisini araştırmıştır ve pH 4,7 değerinde en optimum renk giderimini tespit etmişlerdir. Hsin wu ve Chang (2008) Reactive Red 2 nin ileri oksidasyon teknikleri ile giderimini araştırmış ve UV/TiO₂, UV/SnO₂, UV/TiO₂ + SnO₂, O₃, O₃ + MnO₂, UV/O₃ ve UV/O₃ + TiO₂ + SnO₂ kombinasyonlarını denemişlerdir. Çalışma sonucunda pH'nın 7 değeri için optimum renk giderimini tespit etmişler ve oksidant çeşidine göre de renk giderim verimlerini UV/O₃ ≅ O₃ + MnO₂ ≅ UV/O₃ + TiO₂ + SnO₂ > O₃ > UV/TiO₂ + SnO₂ ≅ UV/TiO₂ > UV/SnO₂ şeklinde sıralamışlardır. Oksidant olarak ozonun kullanımı tekstil atıksularından renk gideriminde, biyolojik parçalanabilirliğin artırılmasında, KOI gideriminde ve dezenfektan olarak toksisite gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Selçuk ve Meriç, 2006).

Kimyasal koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme yöntemiyle kireç, demirsülfat ve anyonik polielektrolit kullanılarak yapılan renk giderim çalışmalarında, renk gideriminde %70-96 arasında verim elde edilmiştir (Pala ve Tokat, 2002). Bu çalışmada kirecin renk gideriminde etkili bir koagülant madde olduğu yalnız kireç ile yapılan renk giderme çalışmalarından anlaşılmıştır. Kireç renk giderme özelliğinin yanı sıra ucuz ve bol bulunan madde olması nedeniyle tercih edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan kirecin % 97,2'si Ca(OH)_2 , % 1,29'u CaCO_3 , % 0,8'i Mg(OH)_2 , % 0,05'i toplam kükürttten oluşmaktadır. Rengi giderilen suların tekrar geri kullanılabilirliğinin sağlanması ile önemli ölçüde su tasarrufunun sağlanacağı dolayısı ile arıtma maliyetinin biraz düşürülebileceği görülmüştür. Bu yöntemin en önemli dezavantajının ise oluşacak olan çamurun nasıl bertaraf edilebileceğidir.

Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla 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. KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses floklaşma işlemi de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar (Kocaer, 2002).

Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaşı proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır (Kocaer, 2002). Ozon ile azo boyalarının arıtımı genellikle asidik pH'larda idealdir. Sıcaklık ve UV ışınması önemli bir etkiye sahip değildir. Ozonlamanın tekstil atıksularından renk gideriminde kullanılabilirliği

Reactive Blue 15 boyası için test edilmiş ve artan ozon konsantrasyonları ve sıcaklık ile giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir (Wu ve ark., 2007). Yapılan bir diğer çalışmada işletme parametrelerinin boya giderimine etkisi araştırılmış ve bozunma oranı pH ve sıcaklık arttıkça artmıştır. Ayrıca tekstil atıksularından boya gideriminde membran filtre ve sonradan ozonlama, etkili bir şekilde renk giderimi için alternatif bir metod olarak geliştirilmiştir (Forgacs ve ark., 2004). Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir (Crini, 2005).

Çizelge 2.1. Ozon ile bazı boyar maddelerin % giderimi (Kocaer, 2002)

Boya	Boya Yapısı	Ozon Dozajı (mg/L)	% Giderim
Asit Blue 113	Azo	54.8	97.8
		117.5	98.2
Basic Blue 41.1	Azo	44.5	97.6
		72.0	100.0
Vat Blue 4	Antrakünik	40.2	0.0
		84.6	19.8
Direct Red 89	Azo	44.9	94.4
		79.9	100.0
Reactive Red 184	Azo	40.7	83.2
		82.2	99,2

Boyar madde içeren atıksuların oksidasyon yöntemlerden biri de klorlu bileşiklerle oksidasyon yöntemidir. Bu yöntemde OCl⁻ boya molekülünün amino grubuna etki etmesi neticesinde azo bağının kırılmasını sağlar. Klor katkılı yapılan elektrooksidasyon çalışmalarında azo boya gruplarının tamamen giderildiği gözlenmiştir (Rajkumar ve Jong Guk Kim, 2006).

Ticari boyalar ışın bozunmasına karşı dayanıklı tasarlanırlar. Bu nedenle boyaların giderimi için uygulanacak en uygun fotokatalitik şartların belirlenmesi ciddi bir uzmanlık gerektirir (Forgacs ve ark., 2004). Ticari ve çevresel önem nedeni ile çeşitli sentetik boyaların giderimi için çok fazla katalisit ve ışın yöntemleri belirlenmiştir. Fotokimyasal yöntemde, boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile renk içermeyen son ürünlere dönüştürür. Hidrojen

peroksit suda bulunan sentetik boyaların giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit, Fe_2S varlığında boya atıksularını etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Çeşitli çalışmalarda UV ışınması ve hidrojen peroksit kombinasyonu denenmiş ve artan H_2O_2 konsantrasyonlarında giderim oranının arttığı tespit edilmiştir. Ancak her bir boya grubu için uygun şartların tespiti oldukça zordur. Bu sebeple makul bir oksidasyon oranında her bir boya grubu için giderim verimini bir ara noktada sabitlemek en uygun çözümdür. Yapılan bir başka çalışmada (Rauf ve ark., 2008) UV/ H_2O_2 Acid Red 94 giderimi için kullanılmış ve artan H_2O_2 konsantrasyonlarında renk giderim oranının da arttığı gözlenmiştir. Maksimum renk giderimi % 90 olarak tespit edilmiştir (0,005 mM boya, 0,042 M H_2O_2 ve pH=6). Elektrokimyasal yöntem ise türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar. Tekstil boyarmaddesi içeren atıksularının 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. Pelegrini ve ark. (1999) tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada ise bir tekstil işletmesinde Acilan Blue boyasının giderimi için elektrokoagülasyon prosesi kullanılmış ve söz konusu boya etkili bir şekilde giderilmiştir (Forgacs ve ark., 2004). Bir başka çalışmada boyaların ortamda TiO_2 bulunması durumunda foto-bozunmaları araştırılmıştır. (Reutergardh ve ark., 1997). Foto-bozunmanın oranı, ortamda katalizörün bulunması durumunda artmaktadır. TiO_2 'in oksidasyondaki rolü bu konu üzerine yapılan çalışmalar içerisinde yer almaktadır. UV ışınması altında azo boyalarının foto bozunma oranları TiO_2 varlığında yüksek oranda kimyasal yapılarına bağlıdır. Birçok boya gurubunun arıtımı TiO_2 ile ve ışınma ile atıksu içerisinde sağlanmakta ve sıcaklık boyaların bozunma oranlarına ciddi bir etki göstermemektedir. Foto-bozunma prosesinde yukarıda belirtilen katalizörlerden başka, üç değerlikli demir – oksalat bileşikleri, üç değerlikli demir – hidroksit bileşikleri de kullanılmıştır (Forgacs ve ark., 2004).

Boyar maddelerin kimyasal arıtım yöntemlerinden biri de kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde atıksuya ilave edilen bazı

kimyasallar ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$) ile çözülmüş ve kolloidal halde bulunan maddeler, yumaklaştırma ve çökeltme ile sudan ayrılmaktadır. Sistemin verimi flokülantın tipine ve pH'sına bağlıdır (Koprivanac ve ark., 1993). Kimyasal çöktürmenin, kullanılan koagülantlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşmasına meydan verilmesi gibi bir dezavantajı vardır (Kocaer, 2002).

2.4. Fiziksel Yöntemler

Membran filtrasyonu yönteminde boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ayrıca Arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Membran filtrasyonu fotokatalitik bozunma metodu ile renk giderimi çalışmalarında da katalizörleri reaksiyon ortamında tutarak fotokatalitik bozunma reaksiyonların verimlerini arttırmaktadırlar (Mozia, 2006). Başlıca membran sistemleri; ters osmoz, ultrafiltrasyon ve elektrodializdir. Bu teknolojiler 1980'lerde vat, indigo boyar maddelerin geri kazanımı amacıyla ABD'de kullanılmıştır. Membran sistemlerinin en önemli problemi membranlarda biriken maddelerin uzaklaştırılmasıdır (Machenbach, 1998).

Çizelge 2.2. Membran filtrasyon yöntemi ile bazı boyar maddelerin % giderimi (Marmagne ve Coste, 1996)

Boya	Boya Yapısı	Mikro filtrasyon ile % Giderim	Ultra Filtrasyon ile % Giderim	Nano Filtrasyon ile % Giderim
Asit Blue 113	Azo	5.0	98.1	99.1
Bazik Blue 41.1	Azo	11.0	98.0	99.5
Vat Blue	Antrakünik	80.5	95.6	98.2
Direct Red 89	Azo	1.7	96	97.7
Reactive Red 184	Azo	6.7	96.2	98.3

Membran prosesler kompleks atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmıştır (Mozia ve ark., 2006). Membran teknolojisi, boyahane atıksularının

arıtılmasında mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranları olarak 1970’li yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Boya banyoları atıksularının arıtılmasında nanofiltrasyon kullanımı ise 1990’lı yıllarda başlamıştır. Ters osmoz ve nanofiltrasyon boyahane atıksularından organik bileşikleri ve bazı iyonları gidermede etkili iken, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları yine boyahane atıksularından kolloidal boyaların giderilmesinde etkilidir (Buckley, 1992).

Hwan Mo ve ark. (2008), poliamid içeren membranlar kullanarak beş farklı çeşit tekstil boyasının (Direct Red 75 – 80 ve 81, Direct Yellow 8 – 27) giderimini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda tüm boyalar için % 100’e yakın sonuçlar elde ederek tekstil endüstrisi atıksularından yine bu endüstri için kullanılabilir kalitede renksiz su üretimini başarmışlardır. Mikrofiltrasyon membranlarının kullanıldığı başka bir çalışmada ise askıdaki TiO_2 (titanyum dioksit) foto-oksidasyon prosesinin bir uygulaması yapılmıştır. Tekstil atıksularından TiO_2 foto-oksidasyon prosesi uygulaması ile renk giderimi çalışılmış, foto-oksidasyonda kullanılan askıdaki TiO_2 membran filtre kullanılarak atıksudan ayrılmış ve geri kazanılarak foto-oksidasyon reaktörüne sürekli olarak geri devir ettirilmiştir (Wu ve ark., 2008).

Tekstil atıksularının arıtımında uygulanan bir diğer metod ise iyon değiştirmedir. Boya içeren atıksuların 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 atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir (Robinson ve ark., 2001). Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir (Nas, 2006).

Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/adsorbant etkileşimi, adsorbantın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır (Kocaer, 2002). Mevcut adsorbant materyaller arasında

atıksulardan kirliliklerin gideriminde aktif karbon en yaygın olarak kullanılan materyaldir. Aktif karbon karbonun belirli kimyasal tuzları ile yüksek sıcaklıklarda aktive edilmesiyle elde edilir. Özellikle yüksek çeşitliliğe sahip boyaların atıksulardan giderilmesinde ticari aktif karbonların etkinliği, aktif karbonu diğer tüm pahalı arıtım metotlarından daha ideal bir yöntem yapmaktadır. Aktif karbon büyük bir yüzey alanına sahip olup birçok adsorbanta göre yüksek adsorblama kapasitesine sahiptir ancak 2 nm den küçük mikropor yapısına sahip olduğu için büyük ölçülerdeki boyalı atık sularda etkili değildirler. Vat ve dispers boyalara karşı etkisizdirler. Doygunluğa ulaşmış aktif karbonun rejenerasyonu da oldukça maliyetlidir ve bir miktar adsorbant kaybı ile sonuçlanır. (Streat ve ark., 1995) Adsorpsiyon hava kabarcıkları üzerine tutunma şeklinde de gerçekleşebilir. Adsorbe edici kabarcık ayırma tekniği (iyon flotasyonu, kolloid adsorblama flotasyonu) yapılan bir çalışmada Direct Blue'nin atıksulardan gideriminde % 99 verim sağlamıştır (Crini, 2005).

Atıksulardan boyar madde gideriminde kullanılan ve yukarıda anlatılan metotların avantaj ve dezavantajları çizelge 2.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Boya gideriminde kullanılan metotların avantaj ve dezavantajları (Grini, 2005)

	Teknoloji	Avantajlar	Dezavantajlar
Konvensiyonel Arıtım Prosesleri	Koagülasyon Flokülasyon	Basit, ekonomik olarak uygulanabilir	Yüksek çamur oluşumu, kaldırma ve elden çıkarmak problemlidir.
	Biyodegradasyon	Ekonomik olarak cazip, kabul edilebilir düzeyde arıtım	Proses yavaşlığı, optimum şartları yaratma gerekliliği, bakım ve besin gerekliliği
	Aktif karbon üzerine adsorblama	En etkili adsorbant, yüksek kapasite, yüksek kaliteli çıkış suyu	Dispers ve vat boyalara karşı etkisiz, yüksek rejenerasyon maliyeti ve rejenerasyon sırasında adsorbant kaybı, yok etmeyen çözüm sunması
Bilinen Eski Giderim Prosesleri	Membran filtrasyonu	Tüm boya çeşitlerini giderimesi, yüksek kaliteli çıkış suyu,	Yüksek basınç, yüksek maliyet, büyük hacimlerin arıtımında elverişsizlik
	İyon değişimi	Rejenerasyon sırasında adsorbant kaybının olmaması, etkinlik,	Ekonomik kısıtlamalar, dispers boyalar için etkisiz olması
	Oksidasyon	Hızlı ve etkili proses	Yüksek enerji maliyeti, kimyasal gereksinimi
Yeni Geliştirilen Giderim Metotları	İleri oksidasyon prosesi	Çamur üretiminin olmaması, az yada sıfır kimyasal sarfıyatı, inatçı boyalarda verimlilik	Ekonomik uygunsuzluk, yan ürünlerin formasyonları, teknik sınırlamalar
	Seçici biyoadsorbantlar	Ekonomik olarak cazip, iyi verim ve seçicilik, mikroorganizmalar üzerinde sıfır toksisite	Proses yavaşlığı, performansın bazı dış faktörlere bağlı olması (pH,tuzluluk)

2.5. Adsorpsiyon Teorisi

2.5.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazda bulunan moleküllerin bir katı yüzeyine transferi ile gerçekleşen ayırma prosesidir. Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanır. Moleküllerin yüzeyine transfer olduğu maddeye adsorbant, yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye adsorbat veya substrat denir (Nas, 2006). Adsorpsiyon temel olarak fiziksel ve kimyasal olarak 2'ye ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbant molekülleri arasında olan Van der Waals kuvvetleri etkin durumdadır. İki molekül arasında elektron transferi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olmasından dolayı desorpsiyon mümkün olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmekle beraber adsorbat molekülleri tüm adsorbant yüzeyinde hareketli durumda olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için ortama dışardan herhangi bir enerji verilme gereksinimi yoktur. (Balci, 2007) Kimyasal adsorpsiyonda adsorbant ve adsorbat arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorbant ile adsorbat birbirlerine kimyasal bağlar ile bağlıdır. Bu durum kimyasal ortamı gerektiği gibi değiştirmedikçe desorpsiyona imkân vermez. Adsorbat, adsorbant yüzeyinde tek noktada kimyasal olarak bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışardan ilave enerji vermek gerekir (Balci, 2007). Adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbantlar, inorganik ve organik olmak üzere iki çeşittir (Forgacs ve ark., 2004).

2.5.1.1. İnorganik adsorbantlar

İnorganik bazda en yaygın adsorbantlar karbon bazlı malzemelerdir. Kullanılan adsorbanttaki karbonun tipi ve bu adsorbantın kullanıma hazırlanması da adsorpsiyon yoğunluğuna etki eden önemli bir faktördür. Örneğin linyit karbonunun adsorpsiyon karakteristiği yüksek oranda hazırlanış şekline bağlıdır (Duggan ve Allen, 1997), Aktif karbon dışında, kömürün, uçucu külün, volastonit ve çin kilini

omega chrom red'in çıkış sularından giderimi için birbirleri ile mukayese edilmişler ve her bir adsorbant grubunun adsorpsiyon proseslerinde çalıştırılabilineceği sonucuna varılmıştır (Shukla ve Gupta, 1992). Asidik, bazik, dispers, direkt ve reaktif boyaların asit ile aktive edilmiş kil ile giderimi Juang ve arkadaşları tarafından (1997) çalışılmış ve bazik boyalar için yüksek adsorpsiyon kapasitesi çalışma sonucuna gözlenmiştir. Konuyla ilgili olarak yapılan diğer çalışmalarda silika, monoamin bileşikleri ile modifiye edilerek Acid Orange 10 giderimi için kullanılmış ve % 90'ın üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon oranları tespit edilmiştir (Donia ve ark., 2008). Bir başka çalışmada silika Basic Blue 2 tekstil boyasının giderilmesi için kullanılmış ve sonrasında aynı adsorbant Rhodamin B, Acid Red 4 ve Nile Blue sülfat boyalarının sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanılmışlardır (Saleem ve ark., 1993). Adsorpsiyon için çeşitli düşük maliyetli endüstriyel atıklar da test edilmiştir. Bu çalışmalar ışığında üç değerlikli demir ve üç değerlikli krom hidroksit, atıksulardan azo boyalarının giderilmesinde kullanılmıştır.

2.5.1.2. Organik adsorbantlar

Organik adsorbantların inorganik adsorbantlara göre bazı avantajları vardır. Genellikle yenilenebilir kaynaklardan elde edilirler ve herhangi bir ticari değeri olmayan endüstri atıkları ya da yan ürünleridirler. Biyogaz atık çamuru kurutulup toz haline getirilmiş ve Rhodamine B boyasının tekstil atıksularından çıkarılması için kullanılmış ve sonuç olarak asidik pH'larda (optimum pH=2,3) verimin arttığı tespit edilmiştir (Sanghi ve Bahattacharya, 2006). Leechart ve arkadaşları, (2008) sulu çözeltilerden Red Reactive 141 giderimini atık odun talaş külü kullanarak giderimini araştırmışlar ve adsorpsiyon veriminin 1 M H₂SO₄ eklenmesi ile arttığını tespit etmişlerdir. Benzer bir çalışma çürük çay yaprakları ile yapılmış ve çalışma sonucunda 30 °C'de katyonik bir boya olan methylene blue boyasının 300,02 mg/g adsorpsiyon yoğunluğunda giderildiği bulunmuştur (Hameed, 2008). Selülozik bir atık olan portakal kabuğunun Congo Red, Procion Orange ve Rhodamine B gideriminde kullanılabilirliği Namasivayam ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ispatlanmıştır (1996). Atık muz dokuları, sulu çözeltilerden Rhodamine B'nin gideriminde kullanılmış ve maksimum % 87'lik bir verim pH 4'te elde edilmiştir.

Atıksulardan boya gideriminde atık muzun alternatif ekonomik bir kaynak olabileceği bu çalışma ile ispatlanmıştır. Ölü ve toz haline getirilmiş Makrofungus *Fomitopsis cornea*'nın Orlamar Red BG, Orlamar Blue G ve Orlamar Red 6TL giderebilirliği araştırılmış ve toz fungus'un boyalar için iyi bir adsorbant olduğu ve adsorpsiyonun yükselen pH ile yükseldiği bulunmuştur (Mittal ve Gupta, 1996).

Adsorpsiyon metodu organik veya inorganik olduğuna bakılmaksızın birtakım eksikliklere haizdir. Proses atıksu içerisinde seçici olamamasından dolayı atıksudaki diğer bileşikler de adsorbant üzerine adsorbe edilebilir ve adsorbe edilecek maddeler arasındaki rekabet boya bağlama kapasitesinde beklenmedik bir etkiye neden olabilir. Tüm bunlara ilaveten, adsorpsiyon prosesi sentetik boyaları atıksudan yapılarını değiştirmeden adsorbant yüzeyinde yoğunlaştırarak giderir. Adsorbantın rejenere edilmesi durumunda rejenere kullanılan çözeltinin (rejenerasyon sonrası yüksek konsantrasyonda boya içeriği bulunan) arıtımı ayrı bir problemdir (Forgacs ve ark., 2004).

2.5.2. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon tiplerinin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbanta doğru elektriksel çekimi, van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur.

2.5.2.1. Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının başka bir maddenin yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu hareket edip bu yüzeyde birikmesidir. Değişim adsorpsiyonu adsorbat ile yüzey arasında elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada zıt yüke sahip adsorbat ile adsorbant yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Aynı konsantrasyondaki potansiyel iyonik

adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Nas, 2006).

2.5.2.2. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van Der Walls kuvvetlerinden meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinin belirli bir yerine bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atıksulardaki birçok kirleticinin ve gazların adsorbant üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşımlarına sebep olan kuvvetin Van Der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbant yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi 40 kJ/mol 'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı takdirde hızlı bir şekilde azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılmaktadır (Nas, 2006).

2.5.2.3. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbant ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağlıdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 40–2000 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondaki kuvvetlerden daha etkili kuvvetler tarafından gerçekleştirilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek

sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır (Nas, 2006). Konu ile ilgili yapılan bir çalışmada Eren (2008), sulu çözeltilerden Crystal violet boyasını manganez oksit ile modifiye edilmiş bentonit üzerine kimyasal olarak bağlamaya çalışmış ve 55 dk'lık temas süresi sonucunda başlangıç boya konsantrasyonunun yarısından fazlasını gidermiştir.

2.5.3. Adsorpsiyona etki eden etmenler

Suda çözünebilirlik adsorpsiyonu etkileyen önemli bir faktördür. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda çözünemeyen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofobik ve hidrofilik olan iki gurubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır (Nas, 2006). Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbantın gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. 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. Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbantın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbantın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır.

2.5.3.1. Adsorbantın yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbantın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, parçacık boyutu küçüldükçe ve gözenekliliği arttıkça artar. Adsorbantın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarı da artmaktadır. Doğal malzemelerden çeşitli killer üzerinde yapılan bir çalışmada killerin adsorpsiyon kapasitelerinin yüzeylerinin poroziteli olmasına ve bu poroziteye bağlı olarak yüzey

alanlarının geniş olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Alkan ve ark., 2004).

2.5.3.2. Adsorbantın partikül büyüklüğü

Bir adsorbat partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Çünkü partikül boyutu azaldıkça toplam adsorbant yüzey alanı artmakta ve adsorbat için tutunacak daha fazla yüzey alanı ortaya çıkmaktadır. Buna örnek olarak, atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Alkan ve ark., 2006).

2.5.3.3. Adsorbat molekülünün büyüklüğü

Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi, karbonda adsorpsiyon için uygun olan ince porların daha aktif kullanılmasını sağlar. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Mikro porların ($d < 2\text{nm}$) hacminde adsorbant içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbantta makro porların ($d > 50\text{nm}$) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun ($2 < d < 50\text{nm}$) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir. Birçok atıksu farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin aktif karbon gözenekleri içerisine girmelerini engellemeleri tehlikesi vardır. Bu olaya *moleküler perdeleme* adı verilmektedir. Bununla birlikte, hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlamaktadır (Nas, 2006).

2.5.3.4. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Polar olan bir madde polar bir adsorbant tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde, adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe ve dolayısıyla çözücü içinde saklanabilirliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar (yakalanırlar). Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşikler kolaylıkla adsorbe olabilmektedir (Nas, 2006).

2.5.3.5. pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktör pH'dır. Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip

olmaktadır. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Rosa ve ark., 2008; Ardejani ve ark., 2007).

2.5.3.6. Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik oluşuna göre değişir. Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir ölçüt olup, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH^0), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyona girenlerin ve ürünlerin tamamının standart durumda buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Konu ile ilgili yapılan bir çalışmada Borah ve arkadaşları (2008), ticari aktif karbon üzerine As(V) adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlar ve uygun değere ulaşmaya kadar artan sıcaklık değerinin adsorpsiyon yoğunluğuna pozitif bir etkisinin olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

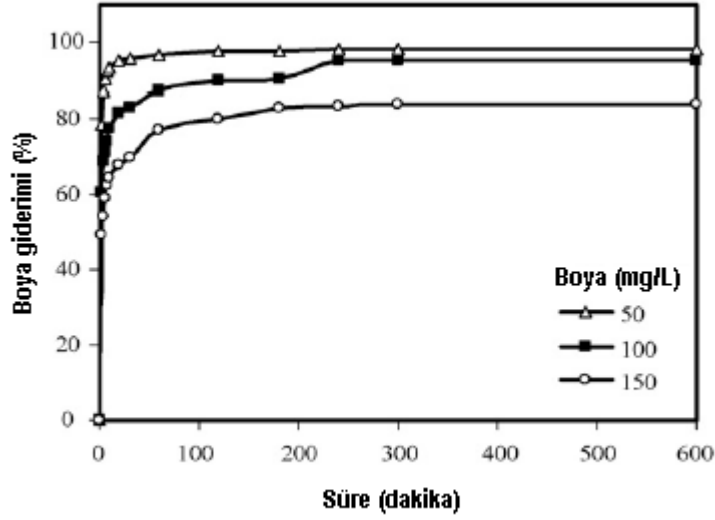
2.5.3.7. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karıştırma sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı en önemli etmendir (Nas, 2006).

2.5.4. Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbant ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu

sabit kalır. Bu duruma ilişkin literatürde yapılan bir çalışmaya ait temas süresi grafiği aşağıda verilmiştir (Ardejani ve ark., 2008).



Şekil 2.1. Temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi (pH : 6, sıcaklık, 20 °C karışma hızı 200 RPM), (Ardejani ve ark., 2008)

Bir adsorbant ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumunda çözültide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorbant ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Langmuir ve Freundlich gibi bilim adamları adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden izoterm eşitliklerini ortaya koymuşlardır. Adsorpsiyon izotermi uygulamalarında yaygın olarak su ve atıksularda kirleticilerin, adsorpsiyon davranışlarını tanımlamada kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbantın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atıksuda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbantın verilen atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağı, adsorbantın adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içindeki adsorbantın ömrünü tahmin etmede kullanılır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi uygunluk göstereceği, deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine uygulanmasıyla bulunur. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturması izoterm çeşidi hakkında bilgi verir. r^2 'si 1'e yakın değer alan izoterm o

adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izotermde de uygun olabilmektedir.

2.6. Düşük Maliyetli Adsorbantlar ve Boyar Madde Giderimi

Önceki bölümlerde bahsedilen problemler nedeniyle araştırmalar, maliyetli aktif karbonun yerine yeni düşük maliyetli adsorbantların üretimi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu nedenle dikkatler düşük maliyet ile konsantre haldeki atıksulardan boyar maddelerin giderilmesi için çeşitli doğal materyaller üzerine çevrilmiştir. Gerçekte maliyet adsorbant malzemelerin karşılaştırılmasında gerçekten önemli bir parametredir. Bailey ve arkadaşlarına göre, (1999) bir adsorbant, ya düşük bir süreçte çalışıyorsa, ya doğada bol olarak bulunuyorsa ya da başka bir endüstrinin atık ürünü olarak elde edilebiliyorsa düşük maliyetli olarak dikkate alınabilir. Endüstriyel ve zirai işletimlerden kaynaklanan bazı atık ürünler, doğal materyaller ve biyo – adsorbantlar potansiyel ekonomik alternatif adsorbantlardır. Bu malzemelerin birçoğu üzerinde çalışılmış ve boya giderimi çalışmaları için önerilmiştir.

2.6.1. Endüstriyel ve zirai atık materyaller

Endüstriyel ve Zirai yan ürünler doğada bol bulunmaları, ucuz olmaları, düşük işletim süreçleri ve etkili materyaller olmaları nedeni ile düşük maliyetli adsorbantlar olarak göz önüne alınabilirler. Literatürde bu konuda kurutulmuş buğday kepekleri (Özer ve Dursun, 2006), atık metal hidroksit çamuru (Silvia ve ark., 2008) badem kabukları (Ardejani ve ark., 2008) gibi materyaller mevcuttur.

2.6.2. Katı atıklardan aktif karbon

Ticari olarak bulunabilen aktif karbonlar genellikle talaş, hindistan cevizi kabukları, linyit ya da kömür gibi doğal materyallerden elde edilmektedir (Rozada ve ark. 2003). Ucuzluğu ve bol miktarda bulunması nedeniyle, aktif karbon üretiminde kömür en yaygın ham maddedir (Carrasco – Martin ve ark, 1996). Kömür bazlı adsorbantlar araştırmacılar tarafından boya gideriminde başarıyla kullanılmışlardır

(Karaca ve ark., 2004). Saf bir materyal olmaması nedeniyle, kömür farklı yüzey özelliklerine ve dolayısıyla farklı sorpsiyon özelliklerine sahiptir. Çizelge 2.4.'te kömür bazlı adsorbant ve katı atıklardan elde edilen karbonlu materyallere ait adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Kömür bazlı hammaddelerden elde edilen karbonlu materyaller ve bazı tekstil boya ile adsorpsiyon yoğunlukları (mg/g) (Crini, 2005)

Ham Madde	Boya	q_m (mg/g)
Çamağacı	Acid blue 264	1176
Çamağacı	Basic blue 69	1119
Mısır koçanı	Acid blue 25	1060
Küspe	Basic red 22	942
Şekerkamışı iliği	Basic red 22	941.7
Mısır koçanı	Basic red 22	790
Küspe	Acid blue 25	674
Şekerkamışı iliği	Acid blue 25	673.6
Çamağacı	Basic blue 9	556
Pirinç kabuğu	Basic green 4	511
Küspe	Acid blue 80	391
Atık gazete kağıdı	Basic blue 9	390
Kömür	Basic blue 9	250
Atık karbon çamuru	Acid blue 113	219
Atık karbon çamuru	Acid yellow 36	211
Atık karbon çamuru	Ethyl orange	198
Kanalizasyon çamuru	Basic red 46	188
Maun talaşı	Acid yellow 36	183.8
Kömür	Basic red 2	120
Kanalizasyon çamuru	Basic blue 9	114.94
Odun kömürü	Acid red 114	101
Pirinç kabuğu	Acid yellow 36	86.9
Pirinç kabuğu	Acid blue	50
Linyit kömürü	Basic blue 9	32

(Çizelge 2.4'ün devamı)

Linyit kömürü	Acid red 88	30.8
Taşkömürü	Acid red 88	26.1
Pirinç kabuğu	Basic blue 9	19.83
Saman	Basic blue 9	19.82
Hurma lifleri	Basic blue 9	17.3
Fındıkkabuğu	Basic blue 9	8.82
Hindistan cevizi lifleri	Acid violet	8.06
Hindistan cevizi lifleri	Direct red 28	6.72
Şeker kamışı küspesi	Acid orange 10	5.78
Hindistan cevizi lifleri	Basic violet 10	2.56

Zirai olarak bol bulunan talaş gibi yan ürünler de aktif karbon üretiminde ucuz ve yenilenebilir bir kaynak teşkil etmektedirler (Crini, 2005). Bu katı atıklar, çok az ekonomik değere sahiptirler yada tamamen ücretsizdirler ve genellikle sahipleri için elden çıkarma arayışlarına sebep olurlar. Bu nedenle bu malzemelerin aktif karbona dönüşümleri ekonomik bir fayda sağlar, atık elden çıkarma maliyetlerinin düşmesine yardımcı olur ve en önemlisi mevcut pahalı aktif karbon sistemlerine bir alternatif teşkil ederler.

Küspe, hindistan cevizi lifleri muz özütü, hurma çekirdekleri, hint irmiği atığı, ipek pamuk kabuğu, ekin koçanı, mısır koçanı, saman pirinç lifi, pirinç kabukları, meyve taşları fındıkkabuğu, talaş, hindistan cevizi ağacı talaşı, bambu ve manyok kabuğu gibi zirai atıklardan elde edilen çok çeşitli karbonlu adsorbantlar bulunmaktadır. Aynı zamanda, aktif çamur üretimi için pet şişeler, atık araba lastikleri, kanalizasyon çamurları, atık gazete kağıtları, atık karbon çamurları ve yanmış ocak curufları gibi şehir atıklarından ve endüstriyel yan ürünlerden elde edilen malzemeler üzerine raporlar mevcuttur (Crini, 2005).

Ardejani ve arkadaşları (2008) badem kabuğunun farklı kısımlarından (iç, dış ve iç dış kombinasyonu) elde ettikleri adsorbant malzeme ile Direct Red 80 boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlar ve badem kabuğunun iç kısmı ve dış

yüzeylerinin karışımı olarak elde ettikleri malzemenin pH 6 da % 97'lik bir verimle Direct Red 80 boyasını giderdiğini bulmuşlardır.

2.6.3. Zirai katı atıklar

Ham zirai katı atıklar ve orman endüstrilerinden talaş ve kabuk gibi atık materyaller adsorbantlar olarak kullanılmaktadır. Bu materyaller büyük miktarlarda bulunabilmektedir ve fizikokimyasal karakteristiklerine ve düşük maliyetlerine göre potansiyel adsorbantlar olarak göz önüne alınabilirler. Bu materyallerden talaş orman işleri endüstrisinde bol olarak bulunur ve bazı durumlarda ücretsiz olarak temin edilebilir. Bazen de çok düşük ve ihmal edilebilir bir maliyete sahiptir.

Kereste endüstrisinden elde edilen bir diğer atık ürün ağaç kabuklarıdır. Ağaç kabukları kereste endüstrisinden arta kalan ve atıksulardan boya gideriminde etkili olan önemli atıktır (Leechart ve ark., 2008) ve bu atıklar bol miktarda bulunabilirler. Düşük maliyetleri ve büyük miktarlarda kolayca bulunabilirlikleri nedeniyle, bir adsorbant olarak oldukça caziptirler. Talaş gibi, orman endüstrisinden elde edilen adsorbantlar için maliyet sadece üretildikleri yerden uygulanacakları yere kadar olan taşıma ücretlerinden ibarettir.

Bir zirai yan ürün olan eğrelti otu, sulu çözeltilerden kirliliklerin giderilmesi için son yıllarda üzerinde çalışılan bir malzemedir. Eğrelti otu ana bileşen olarak lignin ve selüloz içeren kompleks bir materyaldir. Eğrelti otunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi Basic Red 13 için 408 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorbant partikül büyüklüğü düştükçe kapasite de artmaktadır. Adsorpsiyon mekanizması da kimyasal bağlanma ve iyon değişimi şeklinde gerçekleşmektedir (Ho ve ark., 2005).

Ucuz ve kullanıma hazır diğer zirai katı atıklar sulu çözeltilerden renk gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Tüm bu kaynaklar çizelge 2.5.'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Zirai atıklardan elde edilen adsorbantların çeşitli boyar maddeleri adsorblama yoğunlukları (Crini, 2005)

Adsorbant	Boya	q _{max} (mg/g)
Ağaç kabuğu	Basic red 2	1119
Ağaç kabuğu	Basic blue 9	914
Pirinç kabuğu	Basic red 2	838
Şeker endüstrisi çamuru	Basic red 22	519
Eğrelti otu	Basic red 13	408
Çam ağacı talaşı	Acid yellow 132	398.8
Palmiye meyvesi salkımı	Basic yellow	327
Pirinç kabuğu	Basic blue 9	312
Çam ağacı talaşı	Acid blue 256	280.3
Asma	Basic red 22	210
Pirinç kabuğu külü	Direct red 28	171
Mısır küspesi	Basic blue 69	168
Asma	Basic yellow 21	160
Mısır küspesi	Basic blue 69	152
Hindistan cevizi lifi	Basic blue 9	120.43
Hindistan cevizi lifi	Basic violet 10	94.73
Ökalyptus kabuğu	Remazol BB	90
Ham hurma lifleri	Basic Blue 9	80.3
Fly ash	Basic Blue 9	75.52
Mısır küspesi	Basic red 22	75
İşlenmiş talaş	Basic green 4	74.5
Odun talaşı	Basic blue 69	74.4
Metal hidroksit çamuru	Reactive Red 2	62.5
Metal hidroksit çamuru	Reactive Red 141	56.18
Metal hidroksit çamuru	Reactive Red 120	48.31
İşlenmiş talaş	Basic Gren 4	26.9
Fe(III)/Cr(III) hidroksit	Basic Blue 9	22.8
Muz özütü	Methyl Orange	21
Muz özütü	Basic Blue 9	20.8

(Çizelge 2.5'in devamı)

Muz özütü	Basic Violet 10	20.6
Portakal özütü	Methyl Orange	20.5
Mısır küspesi	Acid Red 114	20
Portakal özütü	Acid Violet	19.88
Portakal özütü	Basic Blue	18.6
Mısır küspesi	Acid Blue 25	17.5
Portakal özütü	Basic Violet 10	14.3
Uçucu kül	Alizarin Sulfonic	11.21
Hindistan cevizi lifi	Acid Violet	7.34
Odun talaşı	Acid Blue 25	5.99
Şeker kamışı tozu	Basic Gren	4.88
Muz özütü	Direct Red	5.92
Kırmızı çamur	Direct Red 28	4.05
Neem talaşı	Basic Violet 3	3.78
Neem talaşı	Basic Green 4	3.42

2.6.4. Doğal Materyaller

2.6.4.1. Kil

Killer, düşük maliyetleri birçok kıtada bol bulunmaları yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve iyon değişimi için potansiyel olmaları nedeniyle adsorbant olarak güçlü bir alternatiftirler. Killer tabaka halinde bir yapıya sahiptirler ve adsorbant malzeme olarak göz önüne alınırlar. Sahip oldukları tabaka halindeki yapının farklılıklarına göre sınıflandırılırlar. Smektit, mika, kaolinit, vermikülit ve sepiolit gibi birkaç sınıfta kil mevcuttur. 2005 yılı fiyatlarına göre satış fiyatı 0.04 – 0.12 ABD doları / kg'dır ve bu fiyatla aktif karbondan 20 kat daha ucuzdur. Son yıllarda bentonit kaolinit diyatomit ve fullerin toprağı gibi kil minerallerinin hem organik hem de inorganik bileşiklerin adsorblanması konularına artan bir ilgi vardır. Diğer tüm mineraller gibi kil minerali de modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi arttırılabilmektedir (Özdemir ve ark., 2004).

2.6.4.2. Silisli materyaller

Silika taneleri, cam, şap taşı, perlit ve dolomit gibi doğal silisli adsorbantların kullanımları, düşük maliyet ve bol olarak bulunabilirlikleri nedeniyle artmaktadır. Gözenekli yapıları, geniş yüzey alanları ve mekanik stabiliteleri çeşitli kirliliklerin giderilmesi çalışmalarında silisli yapıları cazip bir adsorbant yapmıştır. Ancak Ahmet ve Ram'e göre (1992) alkali çözeltilere karşı düşük dirençli olmalarından dolayı, 8 den daha düşük pH değerleri için kullanımları sınırlıdır. (Ahmed ve Ram, 1992). Boyalarla olan etkileşimlerini arttırmak için silika yüzeyleri modifiye edilebilirler (Krysztafkiewicz ve ark, 2002). Phan ve arkadaşlarının (2000) yaptıkları çalışmada modifiye edilmiş silika taneleri asit boyalarının renkli çıkış sularından giderilmesinde daha iyi bir potansiyele sahip oldukları ortaya konmuştur.

2.6.4.3. Zeolitler

Zeolitler, farklı boşluk yapılarına sahip bol gözenekli alüminyum silikatlardır. 40 doğal türden daha fazla zeolit çeşidi bulunmaktadır. Ancak en çok bulunan ve en sık çalışılan zeolit clinoptilolittir (Armağan ve ark., 2004). Adsorbant materyallerin gerekli oldukları durumlarda zeolitler sıkça kullanılmaya başlanmıştır. İyon değişimi için uygun olan kafes yapıları sayesinde ağır metal iyonları, fenoller gibi kirliliklerin gideriminde uygulanabilirlikleri nedeniyle son yıllarda sıkça çalışılmaktadır. Tekstil boyaları için zeolitlerin giderim verimleri killer kadar yüksek olmamasına rağmen, kolay bulunabilmeleri ve düşük maliyetli olmaları gibi üstünlükleri dezavantajlarını telafi edebilmektedir. Doğal zeolitlerin adsorbant davranışları üzerine birçok araştırma yürütülmüştür (Özdemir ve ark., 2004, Armağan ve ark., 2004). Ancak ham clinoptilolit oldukça düşük adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle reaktif boyaların giderilmesinde kullanışlı değildirler (Armağan ve ark., 2004). Zeolitler için bir diğer dezavantaj kolon uygulamaları için düşük geçirgenliğe sahip olması ve bu nedenle ekstra destekleyici malzemelere ihtiyaç duymasındır. Boyaların adsorpsiyonunda killer kadar yüksek verime sahip olan zeolitlerin düşük maliyetleri, kolay temin edilebilirlikleri onların avantajları arasında sayılmaktadır.

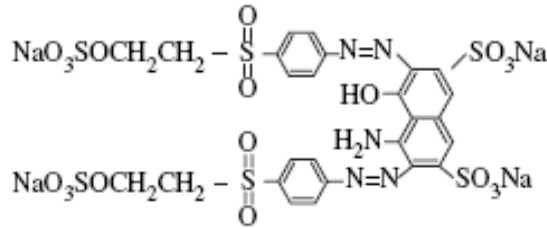
2.6.4.4. Biyoadsorbantlar

Kitin gibi biopolimerlerin boya gideriminde kullanımı yeni yaygınlaşan bir biosorpsiyon metodudur. Kitin ve kitosan bol bulunan ve yenilenebilir bir kaynaktır. Çok düşük konsantrasyondaki boyaların (ppm ya da ppb seviyelerinde) gideriminde kullanılabilir bir yöntemdir. Doğal olarak oluşan mukopolisakkarit olan kitin mantarlar, böcekler, yumuşakçalar ve kabuklular gibi çok geniş bir yelpazede doğal kaynaklarda bulunmaktadır. Ancak kitin ve kitosan büyük miktarlardaki kabuklu hayvanların dış kabuklarının gıda proseslerinin bir yan ürünü olarak bulunmasından dolayı kitin sadece ticari olarak kabuklu hayvanlardan (yengeç, kerevit vs.) çıkartılır. Dünya çapında yıllık kitin üretim miktarı 1.2×10^6 ton olduğu tahmin edilmektedir ve kitin ve proteinlerin bu kaynaktan geri kazanımı bütçeye ilave bir kaynaktır. Bir endüstrinin katı atıklarının başka bir endüstrinin atıksularının arıtımında kullanılması sadece katı atık deşarj probleminin çözülmesi açısından değil aynı zamanda ekonomik açıdan da faydalıdır. Kitin ve kitosan üzerinden çeşitli araştırmalar son yıllarda yapılmaktadır. (Wong ve ark., 2004). Konu ile ilgili yapılan bir çalışmada kesikli sistemde sulu çözelti içinde boya giderimi için Zhang (2008) *Proteus mirabilis* ekstrasellüler yapısını kullanmıştır. Yapılan biyoadsorpsiyon sonucunda Basic Blue 54 boyası 5 dk'lık bir temas süresi sonucunda adsorpsiyon denge konumuna ulaşmış ve adsorpsiyon yoğunluğu 2.009 mg/g olarak bulunmuştur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, kesikli sistemde, pamuk bitkisinin çekirdeklerinden elde edilen adsorbant malzeme üzerine RB5 boyasının adsorplanması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda kullanılan RB5 ve boyası Konya’da faaliyet gösteren bir tekstil endüstrisinden ve adsorbant malzeme olarak kullanılan pamuk çekirdekleri ise Şanlıurfa ilinde bulunan bir iplik fabrikasından temin edilmiştir. RB5 boya numunesi hassas terazide tartılıp saf su ile stok çözelti olarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Laboratuvar testlerinde kullanılan numuneler bu stok çözeltinin gerekli miktarının uygun oranlarda seyreltilmesi ile elde edilmiştir. RB5 isimli boyanın kimyasal yapısı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Reactive Black 5 boyasının kimyasal yapısı (Duk Jong Joo, 2007)

Pamuk adsorbant malzeme için bu çalışmada ham madde niteliği taşımaktadır. Bu bitki ebegümeçigiller (*Malvaceae*) familyasından anavatani Hindistan olan, kültürü yapılan bir bitki türüdür (Anonim, 2002). Pamuk bitkisi her türlü toprakta yetişebilen bir bitki olmakla birlikte, yüksek verim ve kaliteye ulaşabilmek için toprağın derin profilli ve alüviyal olması gerekmektedir. Derin, kumlu – killi, su tutma yeteneği yüksek, geçirgenliği, işlenmesi ve sulanması kolay topraklar pamuk tarımı için ideal topraklardır. Ülkemizde pamuk üretimi Çukurova, Ege, Güneydoğu Anadolu Bölgeleri ile Antalya yöresinde yoğun olarak

yapılmaktadır (Gencer, 1987). Şekil 3.2'de deneysel çalışmalarda kullanılan pamuk çekirdeği görülmektedir.



Şekil 3.2. Adsorbant üretimi için kullanılan pamuk çekirdeği

Deneysel çalışmalarda pamuk çekirdeğinden elde edilmiş olan iki tür adsorbant kullanılmıştır. Her iki tür adsorbant da pamuk çekirdeğinden elde edilmiştir. Şekil 3.2'de görülen pamuk çekirdekleri ezilerek uygun formasyona getirilmiştir. Bu işlem sırasında çekirdeğin özüt kısmı toz halinde ve kabuk kısmı daha iri parçacıklar şeklinde kalmışlardır. Literatürde bazı bitki çekirdeklerinin farklı kısımlarından elde edilen adsorbantlar üzerine uygulamalar mevcuttur (Ör: Ardejani, 2008). Bu çalışmalara benzer bir uygulama olarak elde edilen adsorbant guruplardan biri pamuk çekirdeklerinin sadece dış kabuğundan ve diğer adsorbant ise bu kabuğun içinde bulunan çekirdek içi hücrelerinden elde edilmiştir (Şekil 3.3 - 3.4). Kullanılan her iki adsorbant gurubu ilk olarak ezilip sonrasında öğütülmüştür. Adsorbantların her ikisi de elde edildikten sonra toz ve pisliklerden temizlenmesi için saf su ile yıkanıp 1 mm elekten geçirilip etüvde kurutulmuştur (105 °C, 2 saat).



Şekil 3.3. Pamuk çekirdeğinin kabuğundan elde edilen adsorbant



Şekil 3.4. Pamuk çekirdeğinin iç hücrelerinden elde edilen adsorbant

Kullanılan boyar maddenin 1 gramı TKA marka saf su cihazı ile üretilen 1000 ml suda ($EC = 2 \cdot 10^{-6}$ $\mu\text{hos/cm}$) çözülerek 1000 mg/L'lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. Yine aynı marka saf su cihazından elde edilen saf su ile stok çözeltiler seyreltilerek laboratuvar çalışmaları yürütülmüştür. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan boyanın tartılması ve adsorbant malzemelerin tartılması için laboratuvarımızda bulunan Precisa 250 A SCS marka hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Testlerde kullanılan adsorbantların tartımı için kullanılan hassas terazi ve sentetik atıksu numunelerinin hazırlanmasında kullanılan suyu üreten saf su cihazı

Hazırlanan çözeltiler ve adsorbant malzemelerin adsorpsiyon reaksiyonunu gerçekleştirebilmeleri için Tübitak projesi bütçesinden temin edilen laboratuvar ölçekli Biosan OS 10 marka karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.6). Karıştırıcıda gerekli sürelerde karışan sentetik atıksu numuneleri, sonrasında katı – sıvı faz ayrımı için santrifüje tabi tutulmuşlardır. Bu işlem için Elektro mag M 450 P marka santrifüj kullanılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Adsorpsiyon reaksiyonlarının gerçekleştirildiği karıştırıcı (Biosan) ve reaksiyon sonrasında katı – sıvı faz ayrımının yapıldığı santrifuj (Elektro mag)

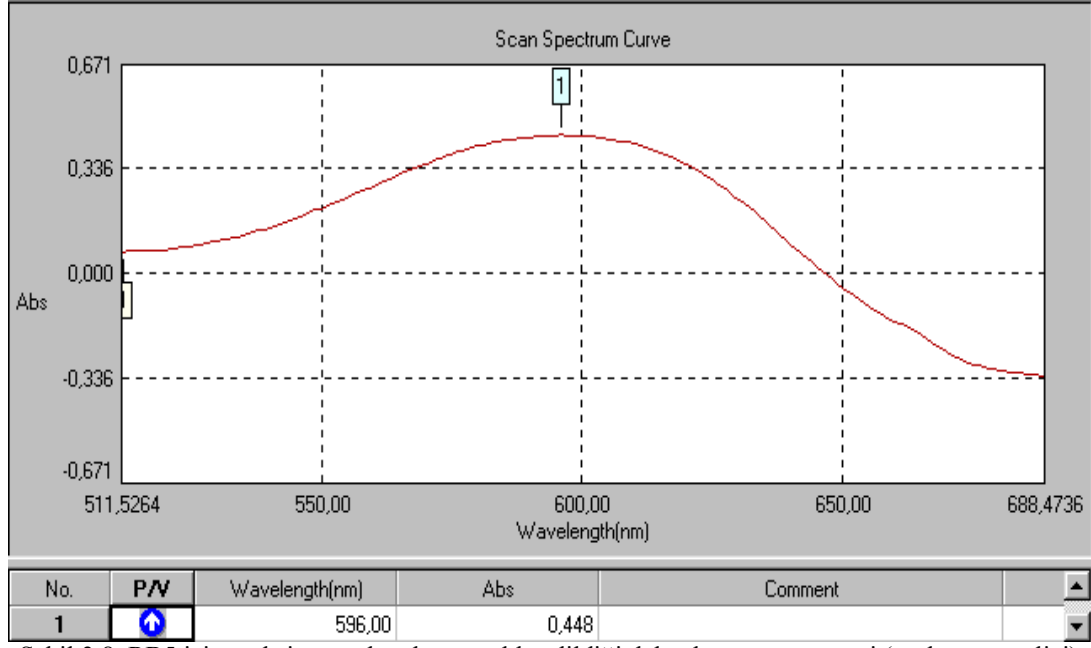
Santrifüj işlemlerinden sonra absorbens ölçümü ve bu absorbens değerine göre son konsantrasyonların ölçümü için T70 UV/VIS Spektrometre kullanılmıştır (şekil 3.7).



Şekil 3.7. Konsantrasyon okumalarının yapıldığı T70 UV/VIS Spektrometre cihazı.

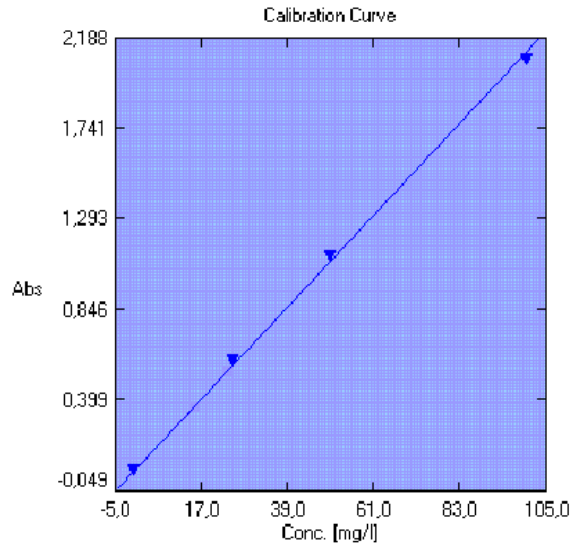
3.2. Yöntem

Boyar maddelerin konsantrasyonlarını tespit etmek için spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde öncelikle boyar maddeler için spektrum analizi yapılarak maksimum absorbensin bulunduğu dalga boyunun tespiti gerekmektedir. Bunun için T70 UV/VIS spektrofotometri cihazı ile 50 ppm RB5 numunelerine spektrum analizi yapılmıştır. Yapılan analizler neticesinde RB5 için maksimum dalga boyu $\lambda = 596$ nm olarak bulunmuştur (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. RB5 için maksimum absorbansın elde edildiği dalga boyu tarama testi (spektrum analizi).

RB5 boyası için spektrum analizlerinden sonra cihaz bu dalga boyuna ayarlanarak konsantrasyon ölçüm tesleri için kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon için 0 – 25 – 50 ve 100 ppm lik boya çözeltileri kullanılarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir (şekil 3.9).



Şekil 3.9. Reactive Black 5 boyası için $\lambda = 596 \text{ nm}$ 'de kalibrasyon eğrisi.

Tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyonla renk giderilmesi, birçok fizikokimyasal prosesin etkisi altındadır (Kocaer, 2002). Bu çalışmada adsorpsiyon işlemine etki eden tüm parametreler (pH, temas süresi, adsorbant malzeme miktarı, boya konsantrasyonu, sıcaklık) test edilmiştir. Testlerde giriş ve çıkış konsantrasyonlarına bağlı olarak adsorpsiyon yoğunluğu:

$$\Gamma = a (C_i - C_d) / (1000 k) \dots \dots \dots (3.1)$$

Γ = Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)

C_i = Adsorbantın başlangıç konsantrasyonu (ppm)

C_d = Adsorbantın denge konsantrasyonu (ppm)

k = Kullanılan adsorbant (katı) miktarı (g)

a = Çözelti hacmi (L)'ni ifade etmektedir.

formülü ile bulunmuştur.

ve

Adsorpsiyon yoğunluğu :

$$E = (C_i - C_s) / C_i * 100 \dots \dots \dots (3.2)$$

Burada,

E = % Verim.

C_i = Giriş boya konsantrasyon (ppm)

C_s = Çıkış boya konsantrasyonu (ppm)

Laboratuvar çalışmasında 40 ml'lik cam şişelere 25 ml sentetik atıksu numuneleri ve adsorbant malzeme miktarı testleri dışındaki tüm testler için 0.1 g adsorbant kullanılmıştır. Adsorbant malzeme ekli sentetik atıksu numuneleri belirli sürelerde karıştırıcıda reaksiyona tabi tutulmuşlar ve sonrasında da santrifüjlenip spektrofotometre de ölçümleri alınmıştır. İzoterm deneyleri için 50 – 100 – 150 – 200 – 500 – 750 ve 1000 ppm'lik sentetik atıksu numuneleri hazırlanarak testleri yapılmıştır. Temas süresinin tespiti için 5 – 10 – 15 – 30 – 60 – 90 – 120 – 180 ve

240 dk'lık zaman süreçlerinde karıştırıcıya bırakılan numunelerin analizleri yapılarak en uygun temas süresi bulunmuştur. Adsorbant malzeme miktarı testlerinde ise 0.1 – 0.3 – 0.5 – 0.8 ve 1 g'lık miktarlarda adsorbant malzeme ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ph için ise farklı pH'larda numuneler hazırlanarak en fazla boyanın giderilebileceği pH değeri tespit edilmiştir. Bu amaçla testlerde pH 2 – 4 – 6 – 8 ve 10'a ayarlanarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyonun en iyi gerçekleştiği pH tespit edilmiştir. PH'ın istenen aralıklara getirilmesi için NH₄ ve HCl kullanılmıştır. Tüm testlerden sonra reaksiyon şişesindeki çözelti 4000 RPM de 15 dk santrifüjlenerek katı sıvı faz ayrımı yapılmış ve sonrasında sıvı fazdan alınan numunelerin spektrofotometre ile son ölçümleri yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

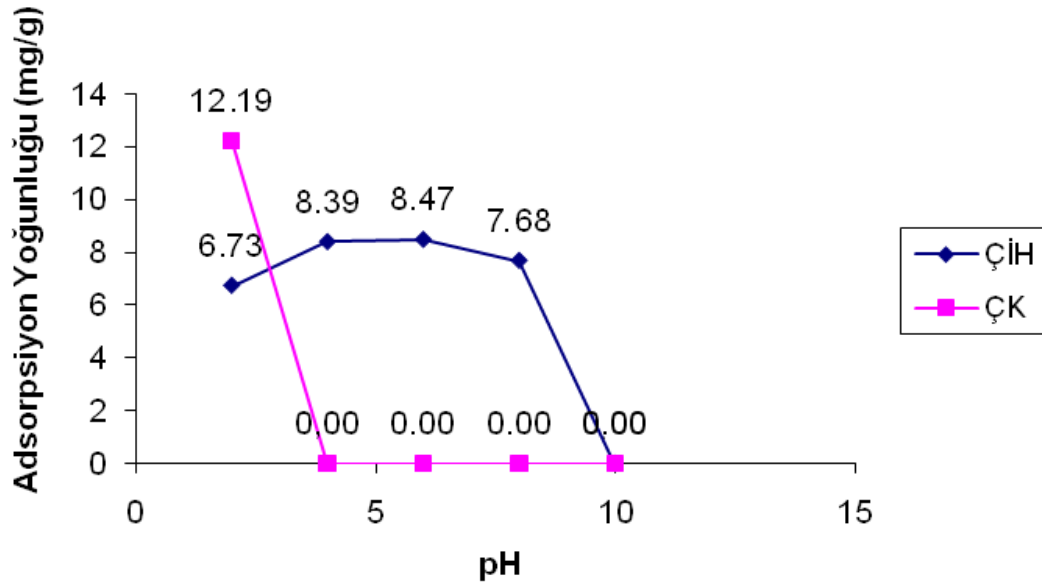
Bu çalışmada Reactive Black 5 tekstil boyasının pamuk çekirdeklerinden elde edilen çeşitli adsorbantlar üzerine adsorpsiyon mekanizmaları araştırılmıştır. Deneysel, adsorpsiyon sürecine etki eden pH, adsorbant malzeme miktarı, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi fizikokimyasal parametreleri çalışılmıştır. Yapılan çalışma kesikli sistem batch reaktör olup başlangıç boya konsantrasyonu testleri haricinde her bir çalışma için 50 ppm boya konsantrasyonu kullanılmıştır. Adsorbant malzeme miktarı ise ilgili test haricinde 0.1 g olarak alınmıştır. Testlerde kullanılan sentetik atıksu numunelerinin hacimleri 25 ml olarak belirlenmiştir.

4.1. pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

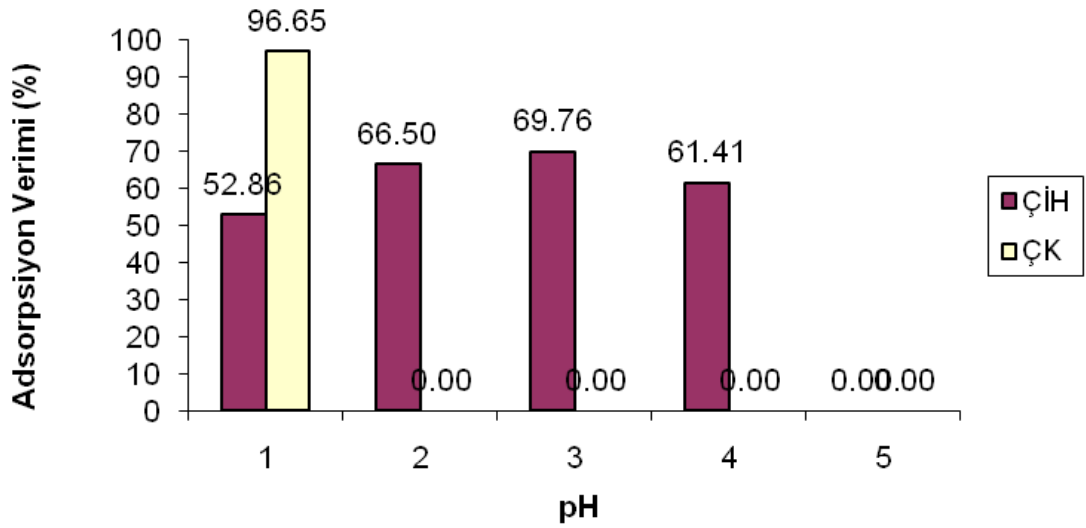
Adsorpsiyon sürecine pH'nın etkisini belirlemek üzere RB5 – çekirdek kabuğu ve çekirdek iç hücreleri için ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. Bu amaçla pH'nın adsorpsiyon prosesine etkisinin tespiti için 0.1 g adsorbant alınarak 150 RPM'de 4 saatlik temas süresinde 25 ml 50 ppm sentetik atıksu numuneleri ile deneyler icra edilmiştir. Çekirdek kabuğu ile yapılan testlerde pH'ın 4 – 6 – 8 ve 10 olduğu değerlerde ve çekirdek iç hücreleri ile yapılan pH testlerinde ise pH=10 için herhangi bir renk giderimi tespit edilmediğinden bu testler için verim 0'dır. Elde edilen her iki adsorbant grubu için pH'a bağlı adsorpsiyon yoğunlukları ve giderim yüzdeleri çizelgeler ve grafikler halinde sunulmuştur (Çizelge 4.1; Şekil 4.1). Çekirdek kabuğu (ÇK) için pH=2'de q_e : 12.19 mg/g ve çekirdek iç hücreleri (ÇİH) için pH=6'da q_e : 8.47 mg/g olarak bulunmuştur. Çıkış konsantrasyonlarına bağlı olarak giderim verimleri de çekirdek kabuğu için pH 2'de % 96.652 ve çekirdek iç hücreleri için pH 6'da % 67.760 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2).

Çizelge 4.1. Reactive Black 5 numuneleri ile ÇK ve ÇİH için pH – adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g) ve adsorpsiyon verimi (%) değerleri (T=20 °C, adsorbant miktarı =0.1g, karıştırma süresi = 4 saat $V_{numune} = 25\text{ml}$, karışma hızı=150 RPM)

pH	Çekirdek kabuğu için adsorpsiyon verimi (mg/g)	Çekirdek kabuğu için adsorpsiyon verimi (%)	Çekirdek iç hücreler için adsorpsiyon verimi (mg/g)	Çekirdek iç hücreleri için adsorpsiyon verimi (%)
2	12.19	96.65	6.73	52.86
4	0.00	0.00	8.39	66.50
6	0.00	0.00	8.47	69.76
8	0.00	0.00	7.68	61.41
10	0.00	0.00	0.00	0.00

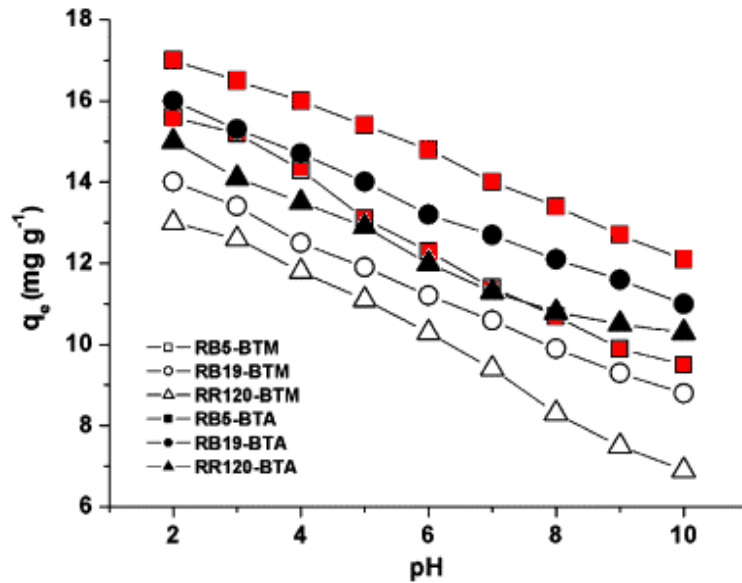


Şekil 4.1. Reactive Black 5 boyası için heriki adsorbant kullanılarak yapılan pH – adsorpsiyon yoğunluğu grafiği (T=20 °C, adsorbant miktarı =0.1g, karıştırma süresi = 4 saat $V_{numune} = 25\text{ml}$, karışma hızı=150 RPM)

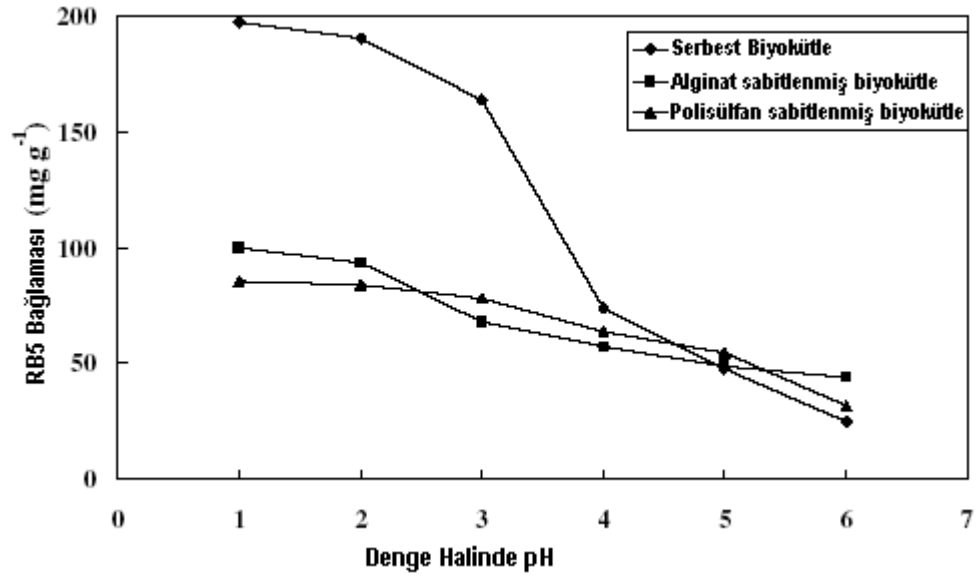


Şekil 4.2. Reactive Black 5 boyası için heriki adsorbant kullanılarak yapılan pH testi yüzde verim grafiği (T=20 °C, adsorbant miktarı =0.1g, karıştırma süresi = 4 saat, $V_{numune} = 25ml$, karışma hızı=150 RPM)

Adsorpsiyonla renk giderimi proseslerine pH büyük oranda etki eder. Reactive Black 5 için literatürden bu boyanın düşük pH'larda giderilebildiği anlaşılmaktadır (Xue ve ark., 2008). Aşağıda çeşitli reaktif boyalar ve Reactive Black 5 için literatürden de pH'a bağlı adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yoğunluğu örnekleri verilmiştir (Şekil 4.3; Şekil 4.4).



Şekil 4.3. Çeşitli reaktif boyaların pH'a bağlı adsorpsiyon yoğunlukları (RB5: Reactive Black 5, RB19: Reactive Blue 19, RR120: Reactive Red 120; BTM : Değitmenle öğtölmüş oksijen ocağı curufu, BTA : Asitle işlenmiş oksijen ocağı curufu), (Xue ve ark., 2008)



Şekil 4.4. Sabitlenmiş ve serbest halde bulunan *C. glutamicum* biyokütlesi üzerine RB5 bağlanmasına pH'nin etkisi (Vijayaraghavan ve ark., 2007)

pH testlerinde çekirdek iç hücreleri üzerine Reactive Black 5 adsorpsiyonu testlerinde en yüksek verim pH 6'da gözlenmiştir. Literatürde yaygın olarak düşük pH değerlerinde giderilen RB5 numunelerinin çekirdek iç hücreleri için pH=6 değerinde giderilmesini bu değerde iyonlar ile adsorbant yüzeyi arasındaki etkileşimin pH=6 değerinde en uygun seviyede olması şeklinde açıklamak mümkündür.

Yapılan bu testte adsorpsiyon reaksiyonunun gerçekleştiği optimum pH değerleri tespit edilmiş ve gelecek testler içinde sentetik atıksu numuneleri bu pH değerlerine getirilerek diğer testler icra edilmiştir.

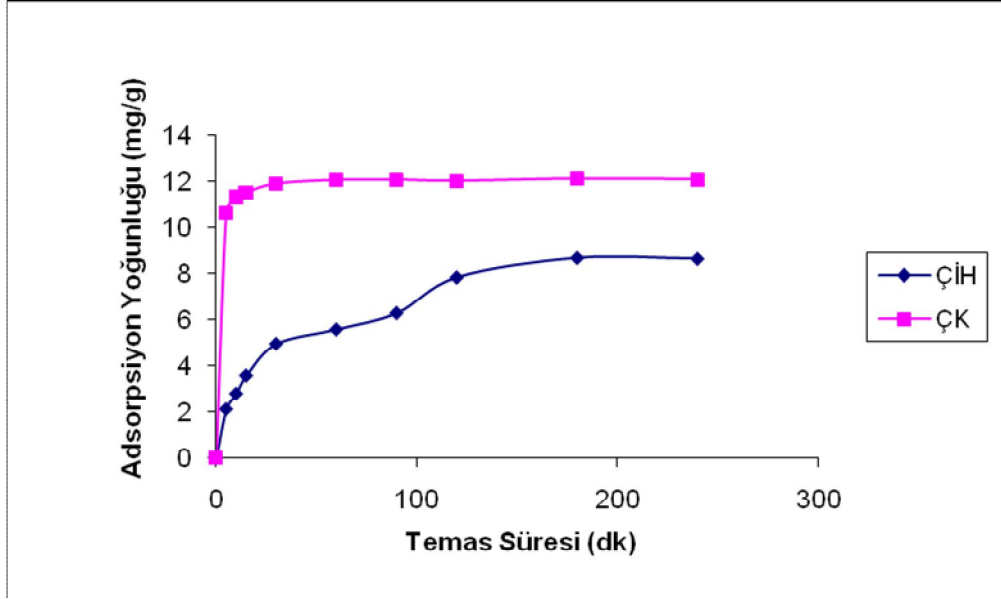
4.2. Temas Süresi

Her iki adsorbant malzeme en ideal temas süresinin tespiti için numuneler sırası ile 5 – 10 – 15 – 30 – 60 – 90 – 120 – 180 ve 240 dk'lık süreçlerde reaksiyona tabi tutulmuşlardır. Bir önceki pH testinde elde edilen ve adsorpsiyon reaksiyonunun en verimli gerçekleştiği pH değerleri (çekirdek kabuğu için pH=2 ve çekirdek iç hücreleri için pH=6) bu test için ayarlanmıştır. Test için 100 mg adsorbant malzeme,

25 ml 50 ppm sentetik atıksu numunelerine eklenmiş ve deneyler icra edilmiştir. Adsorpsiyon denge konumuna çekirdek kabuğu 30. dk'da ulaşırken, çekirdek içi hücrelerinden elde edilen malzeme ile 120 dk'lık zaman süresi gerekmektedir (şekil 4.5). 30. dk sonucunda çekirdek kabuğu adsorpsiyon verimi q_e :11.879 mg/g ve 180 dk lık temas süresi sonucunda çekirdek iç hücreleri için adsorpsiyon verimi q_e :8.663 mg/g bulunmuştur. Bulunan değerlere ait çizelge ve şekiller aşağıda verilmiştir (çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli temas süreleri sonucunda adsorpsiyon yoğunlukları (mg/g) ve adsorpsiyon verimleri (%), (T=20 °C, adsorbant miktarı =0.1g, pH_{ÇK} : 2, pH_{ÇİH} :6, V_{numune} = 25ml, karışma hızı=150 RPM)

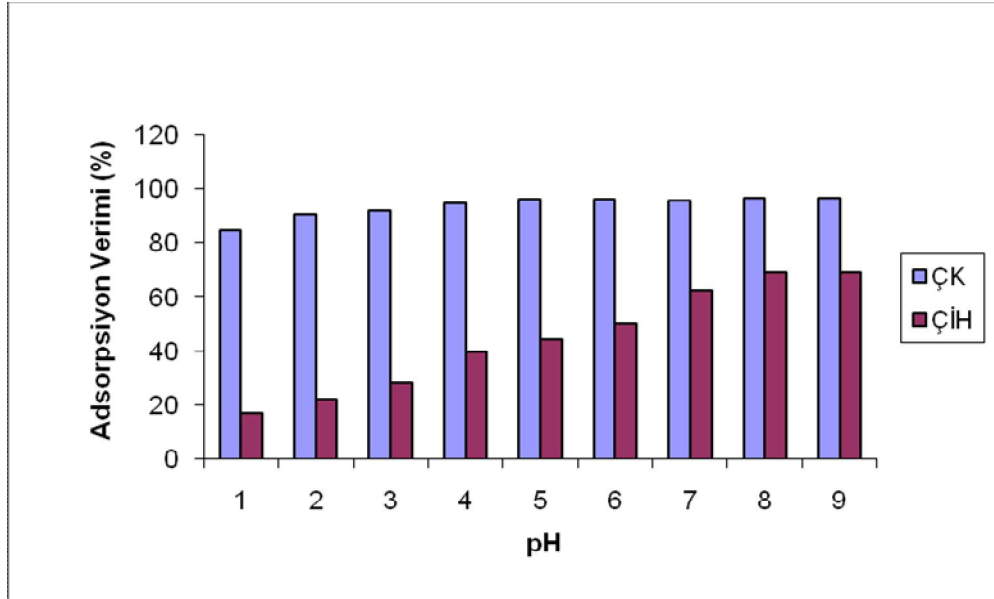
Temas Süresi (dk)	Çekirdek kabuğu için adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	Çekirdek kabuğu için adsorpsiyon verimi (%)	Çekirdek iç hücreler için adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	Çekirdek iç hücreler için adsorpsiyon verimi (%)
5	10.622	84.976	2.109	16.879
10	11.299	90.392	2.787	22.297
15	11.498	91.988	3.572	28.583
30	11.879	95.034	4.951	39.61
60	12.036	96.292	5.574	44.592
90	12.048	96.388	6.281	50.25
120	12.000	96.002	7.829	62.632
180	12.097	96.776	8.663	69.311
240	12.069	96.552	8.627	69.016



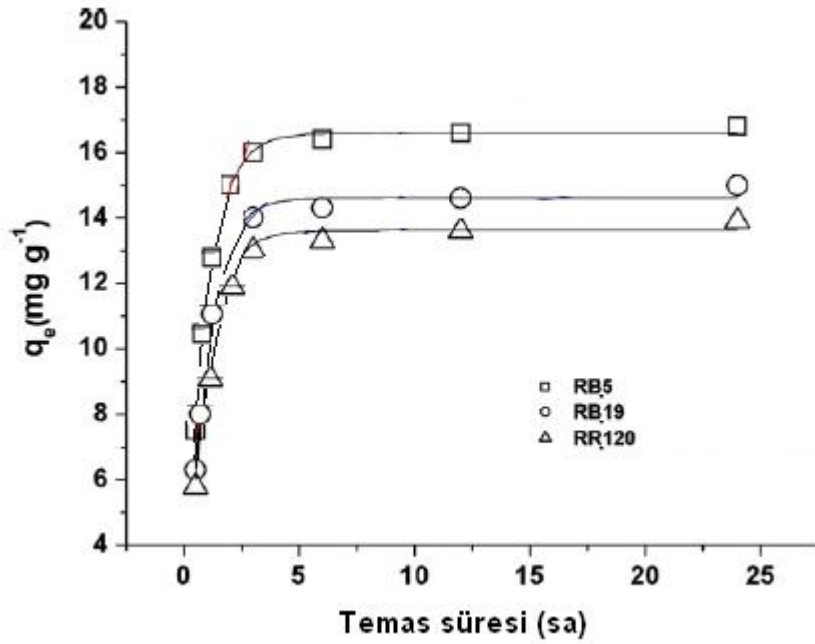
Şekil 4.5. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli temas süreleri sonucunda adsorpsiyon yoğunlukları – temas süresi grafiği (T=20 °C, adsorbant miktarı =0.1g, pH_{ÇK} : 2, pH_{ÇİH} :6, V_{numune} = 25mL, karışma hızı=150 RPM).

Temas süresi testlerine başlandığında sentetik atıksu içindeki boya molekülleri adsorbant malzeme üzerindeki yüzey alanına birikmeye başlamaktadır. Zamanla buradaki birikim artar ve bir süre sonra doygunluk değerine ulaşır ve daha fazla boyanın bu yüzeye bağlanmasına imkân kalmaz. Bu doygunluk değerine ulaştığı noktada adsorpsiyon yoğunluğu daha fazla artamaz. Literatürde Reactive Black 5 için adsorpsiyon denge konumu örnekleri aşağıda grafik halinde sunulmuştur (şekil 4.7).

Adsorpsiyon reaksiyonunun dengeye ulaştığı temas süresi değerleri bu testte tespit edilmiş ve devam eden laboratuvar çalışmalarında bulunan bu değerler (ÇİH için 120 dk ve ÇK için 30 dk) kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli temas süreleri sonucunda adsorpsiyon verimleri – temas süresi grafiği (T=20 °C, adsorbant miktarı =0.1g, pH_{ÇK}: 2, pH_{ÇİH}:6, V_{numune} = 25ml, karışma hızı=150 RPM)



Şekil 4.7. Reactive Black 5, Reactive Blue 19 ve Reactive Red 120 tekstil boyalarının çelik işlenen ocaklardan elde edilen curuf üzerine adsorplanmasına ilişkin temas süresi – adsorpsiyon yoğunluğu grafiği (Xue 2008)

4.3. Adsorbant Malzeme Miktarı

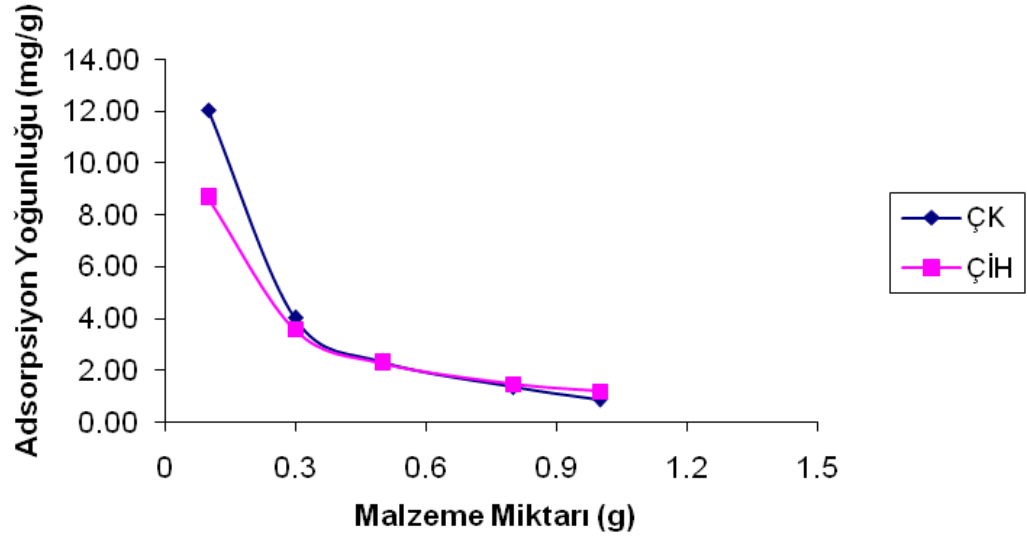
Optimum adsorbant malzeme miktarının belirlenmesi amacıyla farklı miktarlardaki adsorbant malzemeler ile tekstil sentetik atıksu numuneleri reaksiyona

tabi tutulmuşlardır. Deney için çekirdek kabuğu ile pH 2’de ve çekirdek iç hücreleri ile ise pH 6’da 25 ml 50 ppm RB5 numuneleri 0.1 – 0.3 – 0.5 – 0.8 ve 1 g’lık miktarlarda adsorbant malzemeler ile teste tabi tutulmuştur. Temas süresi için önceki testlerde elde edilen ÇK için 30 dk değeri ve ÇİH için 120 dk temas süreleri kullanılmıştır. Deneyler neticesinde çekirdek kabuğundan elde edilen adsorbant malzeme için en yüksek adsorpsiyon verimi % 96.18 ile 0.1 g adsorbant malzeme için bulunmuştur. ÇİH için ise % 92.62’lık verim 0.8 g adsorbant malzeme ile tespit edilmiştir (çizelge 4.3). Adsorpsiyon yoğunlukları ise adsorbant malzeme miktarı ile ters orantılı olduğu için artan malzeme miktarlarına karşın azalım göstermişlerdir. Bu bağlamda en yüksek adsorpsiyon verimi her iki adsorbant için 0.1 g ile (ÇK için 12.2 ve ÇİH için 8.64 mg/g) tespit edilmiştir (şekil 4.9). Adsorbant madde miktarı testi için elde edilen şekiller aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli miktarlardaki adsorbant malzemeler ile adsorpsiyon yoğunlukları (mg/g) ve verimleri (%). (T=20 °C, pH_{ÇK} : 2, pH_{ÇİH} :6 t_{ÇK}=30dk, t_{ÇİH}=120dk, V_{numune} = 25mL, Karışma hızı=150 RPM)

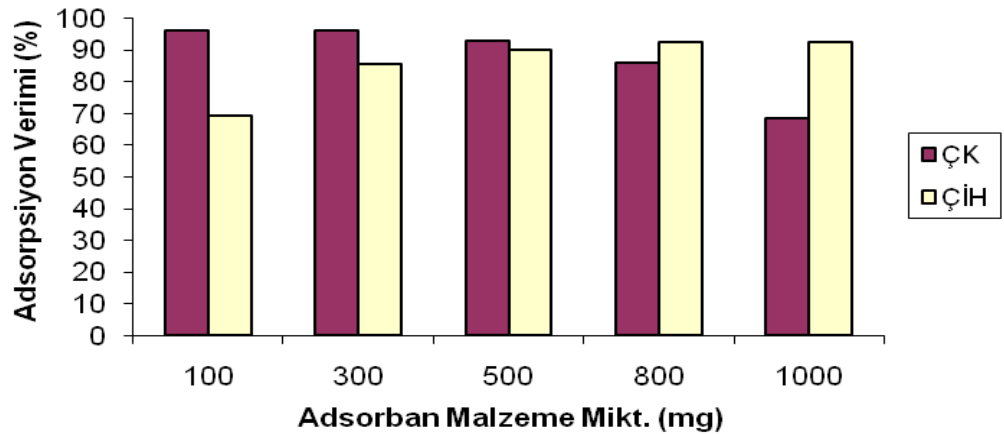
Adsorbant malzeme miktarı (g)	Çekirdek kabuğu için adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	Çekirdek kabuğu için adsorpsiyon verimi (%)	Çekirdek iç hücreler için adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	Çekirdek iç hücreler için adsorpsiyon verimi (%)
0.1	12.02	96.18	8.64	69.18
0.3	4.00	96.10	3.56	85.56
0.5	2.32	92.91	2.25	89.92
0.8	1.34	85.85	1.45	92.62
1	0.85	68.39	1.16	92.52

Adsorbant Malzeme Mik. - Adsorpsiyon Yoğunluğu



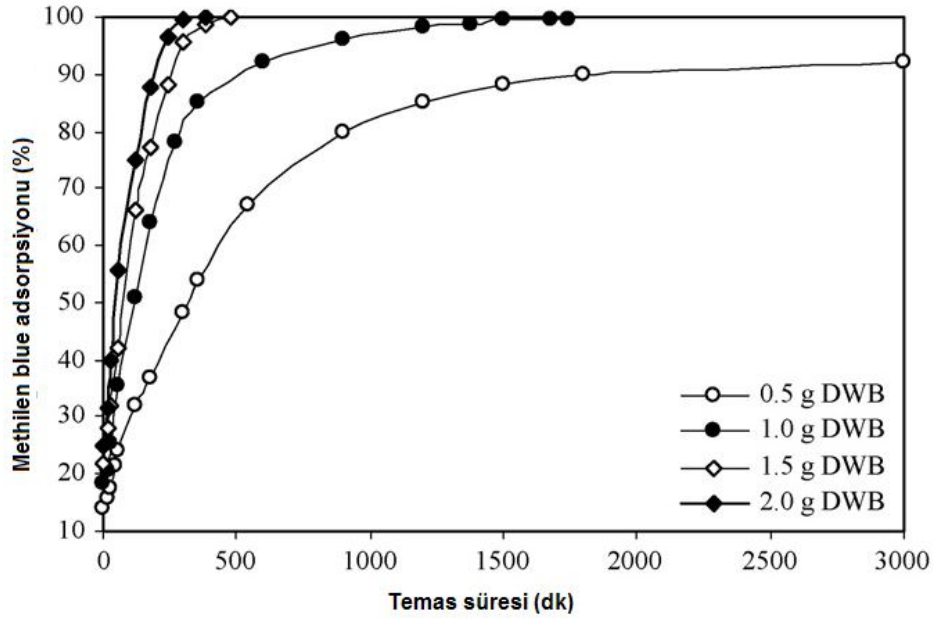
Şekil 4.8. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli miktarlardaki adsorbant malzemeler ile adsorbant miktarı – adsorpsiyon yoğunluğu grafiği (T=20 °C, pH_{ÇK}: 2, pH_{ÇİH}: 6 t_{ÇK}=30dk, t_{ÇİH}=120dk V_{numune} = 25ml, karışma hızı =150 RPM)

Normal olarak adsorbant malzeme arttıkça bu malzeme tarafından yakalanan boya moleküllerinin sayısı da fazla olacağı beklenir. Ancak çekirdek kabuğu için yüksek dozajlarda adsorbant malzemeden suya bulanıklık yaratıcı organik maddeler karıştığı için bu dozajlarda bulanıklığa bağlı olarak çıkış suyu RB5 konsantrasyonu yüksek çıkmıştır. Yüksek miktarda adsorbant uygulamalarında çıkış konsantrasyonunun yüksek çıkmasının muhtemel sebebi budur.



Şekil 4.9. Reactive Black 5 boyası ile ÇK ve ÇİH için çeşitli miktarlardaki adsorbant malzemeler ile renk giderim yüzdeleri grafiği (T=20 °C, pH_{ÇK} = 2, pH_{ÇİH}=6 t_{ÇK}=30dk, t_{ÇİH}=120dk, V_{numune} = 25ml, karışma hızı =150 RPM)

Literatürde verilen adsorbant malzeme miktarına bağlı adsorpsiyon yoğunluğu grafiği aşağıdaki şekildedir.



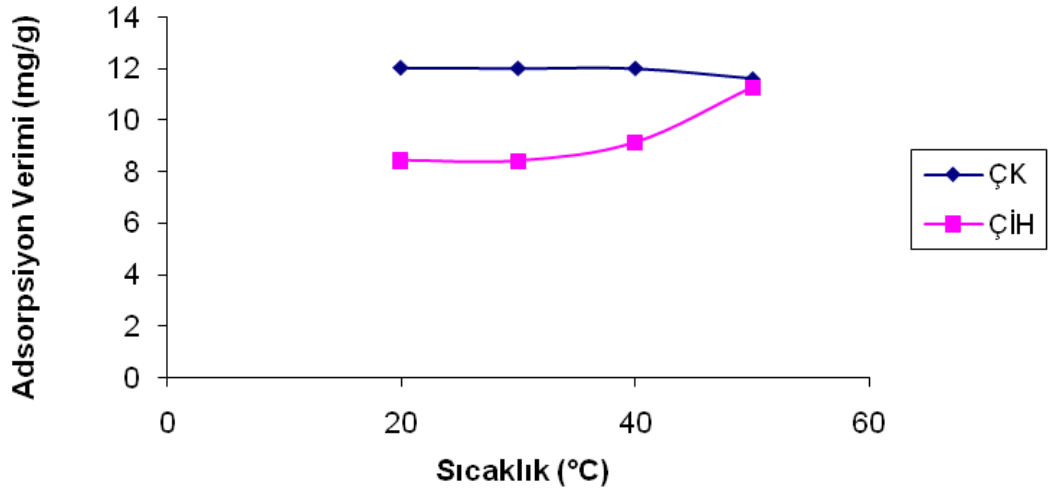
Şekil 4.10. Metylen blue boyasının susuzlaştırılmış buğday kepeği üzerine adsorplanmasına ilişkin adsorbant malzeme miktarı testi sonucu (Özer ve Dursun, 2006)

4.4. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

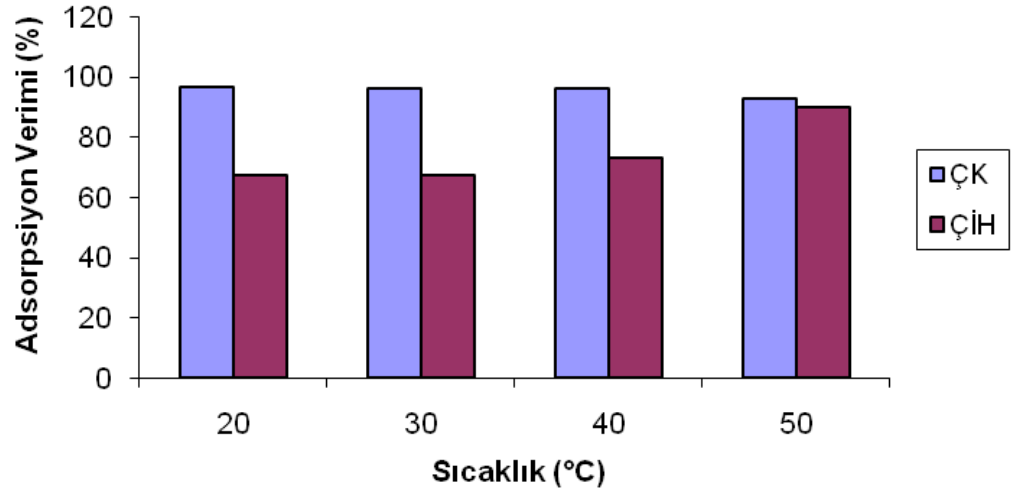
Gerçekleşen reaksiyonların sıcaklıktan etkilenip etkilenmediklerinin belirlenmesi amacıyla değişen sıcaklık aralıklarında adsorpsiyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Deneyler için 25 ml 50 ppm RB5 numuneleri içerisine 0.1 g adsorbant malzeme eklenmiştir. pH, çekirdek kabuğu için en iyi çalıştıkları değer olan pH=2'ye ve çekirdek iç hücreleri için ise pH=6'ya ayarlanarak testler 20 – 30 – 40 ve 50 °C de icra edilmiştir. Testler neticesinde çekirdek kabuğu için 20 °C'de 12.030 mg/g olan giderim verimi 50 °C 'de 11.573 mg/g'a düşmüştür. Çekirdek iç hücreleri için ise durum 20 °C'de 8.402 mg/g olan giderim verimi 50 °C' de 11.247 mg/g'a yükselmiştir. Bu nedenle elde edilen neticelerden çekirdek kabuğu ile RB5 arasındaki adsorpsiyon reaksiyonunun sıcaklıktan etkilenmediği (12.030 mg/g ile 11.573 mg/g arasındaki fark ihmal edilerek), çekirdek iç hücreleri ile RB5 arasındaki adsorpsiyon reaksiyonunun da sıcaklıkla arttığı sonucuna (8.402 mg/g'dan 11.247 mg/g'a) varılmıştır (çizelge 4.4, şekil 4.11, şekil 4.12).

Çizelge 4.4. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon yoğunlukları (mg/g) ve giderim yüzdeleri (%). ($pH_{ÇK} = 2$, $pH_{ÇİH} = 6$, $t_{ÇK} = 30dk$, $t_{ÇİH} = 120dk$, adsorbant miktarı= 100mg karışma hızı =150 RPM, $V_{numune} = 25ml$)

Sıcaklık (°C)	Çekirdek kabuğu için adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	Çekirdek kabuğu için adsorpsiyon verimi (%)	Çekirdek iç hücreler için adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	Çekirdek iç hücreler için adsorpsiyon verimi (%)
20	12.030	96.244	8.402	67.216
30	12.006	96.052	8.385	67.080
40	12.001	96.014	9.102	72.820
50	11.573	92.584	11.247	89.980

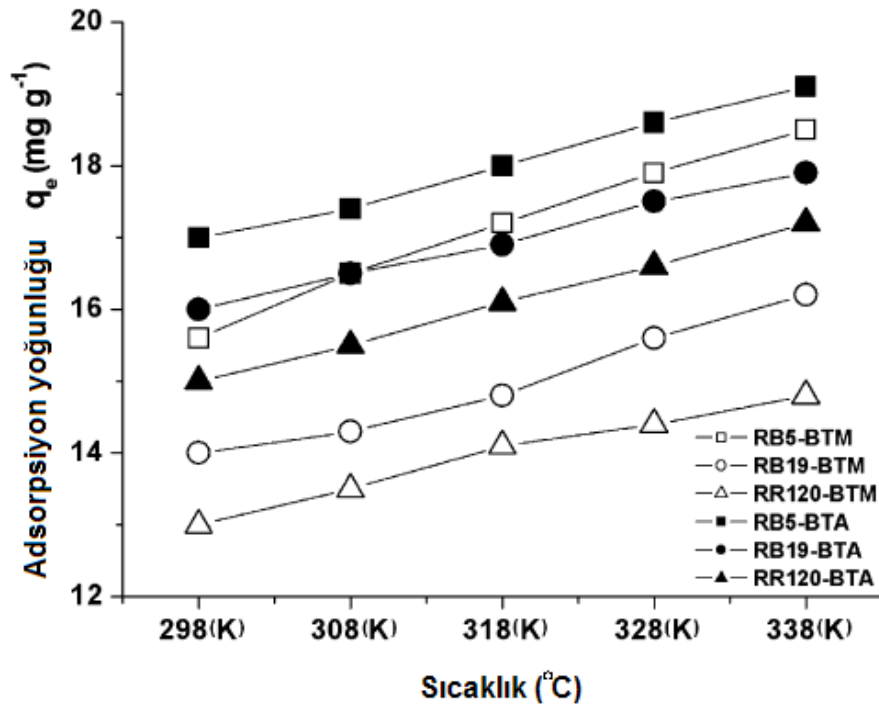


Şekil 4.11. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon verimi – sıcaklık grafiği ($pH_{ÇK} : 2$, $pH_{ÇİH} : 6$, $t_{ÇK} = 30dk$, $t_{ÇİH} = 120dk$, adsorbant miktarı=0.1g karışma hızı =150 RPM, $V_{numune} = 25ml$)

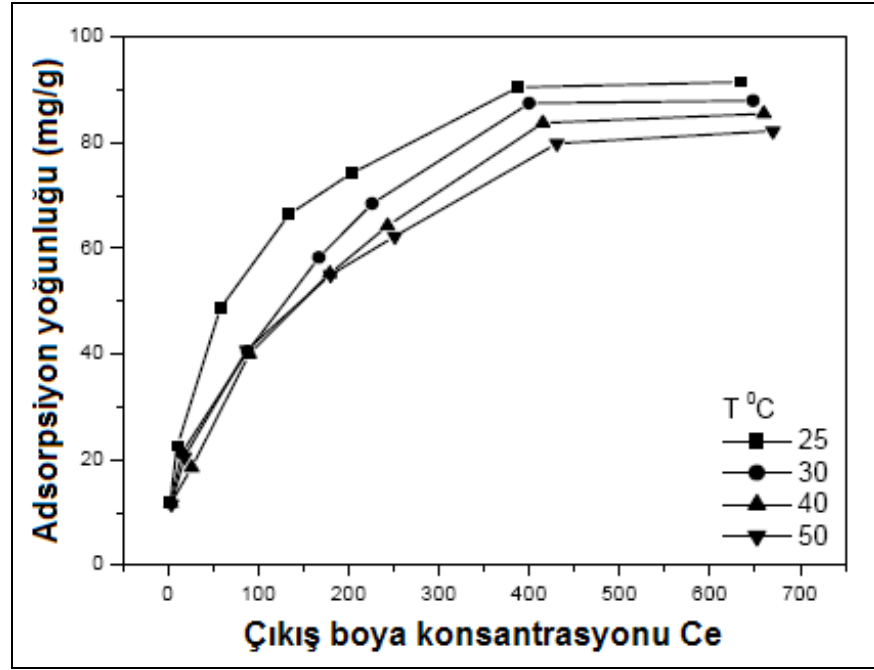


Şekil 4.12. Reactive Black 5 boyası ile ÇK, ve ÇİH için çeşitli sıcaklık değerlerinde giderim yüzdeleri – sıcaklık grafiği ($pH_{ÇK}$: 2, $pH_{ÇİH}$: 6 $t_{ÇK}$ =30dk, $t_{ÇİH}$ =120dk, adsorbant miktarı=0.1g karışma hızı =150 RPM, V_{numune} = 25ml)

Hem endotermik hem de ekzotermik adsorpsiyon reaksiyonları için literatürde mevcut benzer sonuçlar aşağıda grafikler halinde verilmiştir (şekil 4.13, şekil 4.14)



Şekil 4.13: Endotermik reaksiyon örneği olarak Reactive Black 5, Reactive Blue 19 ve Reactive Red 120 tekstil boyalarının çelik işlenen ocaklardan elde edilen curuf üzerine adsorplanmasına ilişkin sıcaklık – adsorpsiyon yoğunluğu grafiği. (Xue, 2008)



Şekil 4.14. Remazol turuaz mavisi boyasının uçucu kül üzerine adsorplanmasına ilişkin sıcaklık grafiği. Ekzotermik örneği. (Nas, 2006)

Yapılan tüm çalışmalardan sonra heriki adsorbant materyalde meydana gelen görüntü değişimi şekil 4.15 ve 4.16 da verilmiştir.



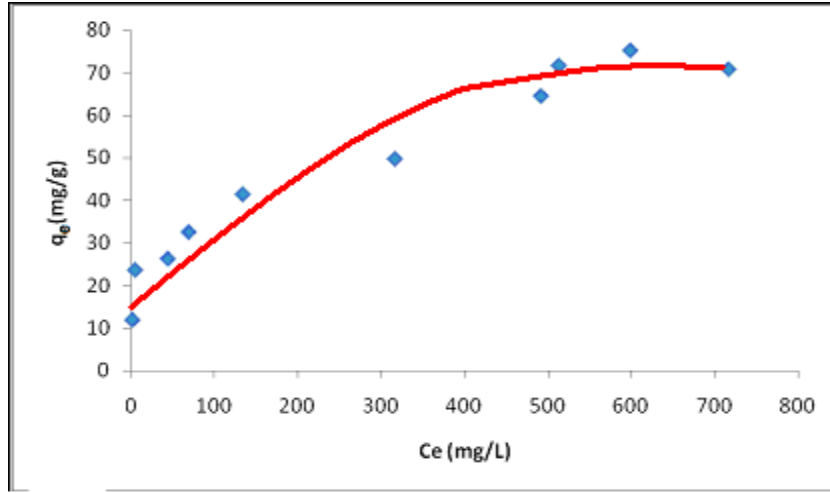
Şekil 4.15. Adsorpsiyondan önce ve sonra ÇK



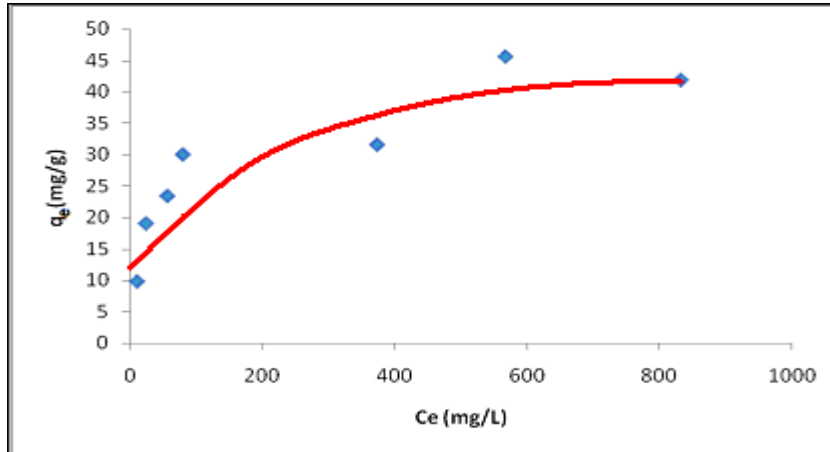
Şekil 4.16. Adsorpsiyondan önce ve sonra ÇİH

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Genellikle, adsorbant tarafından adsorbe edilen madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Buna bağlı grafikler Şekil 4.17 ve şekil 4.18’de görülmektedir. Konsantrasyonun elde edilen fonksiyonuna ise “adsorpsiyon izotermi” ismi verilmektedir. Yapılan deneysel çalışmada, izoterm belirlenirken, sıcaklık sabit tutulup farklı konsantrasyonlardaki sentetik atıksu numunelerinde adsorpsiyon çalışmaları sürdürülmüştür. Bu çalışmalarında ÇK için 30. dk’da, ÇİH için 120. dk’da boya konsantrasyonunun dengeye vardığı görülmüştür. Bu nedenle izoterm hesaplamalarında bu sürelerde elde edilen boya konsantrasyonları, denge konsantrasyonları olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.17. ÇK için q – Ce grafiği



Şekil 4.18. ÇİH için q – Ce grafiği.

Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon çalışmalarında, Freundlich, Langmuir tarafından geliştirilen eşitlikler en sık kullanılan izoterm modelleridir (Rosa ve ark., 2008). 1912 yılında ampirik olarak çıkarılan Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (4.1)$$

Burada,

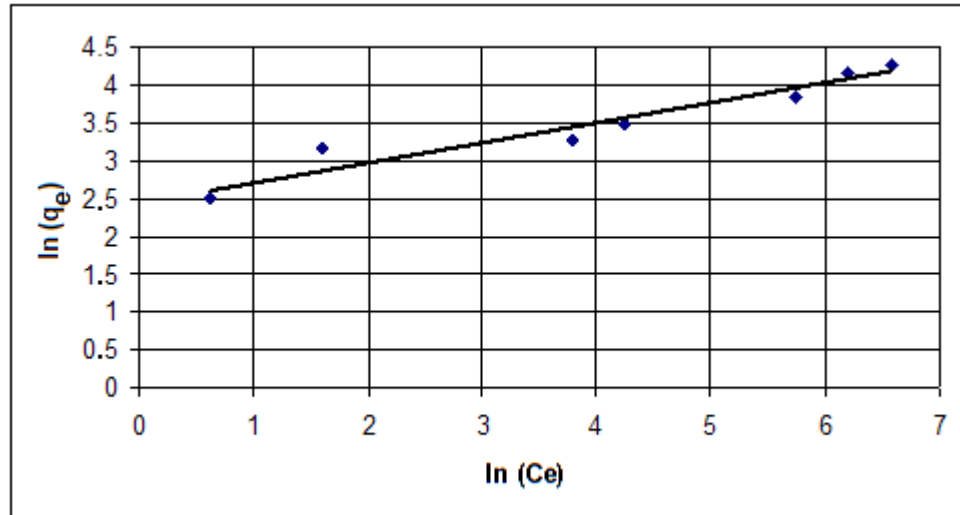
q_e = Birim kütle başına adsorbe olunan boya miktarı, mg boya /g adsorbant

C_e = Reaksiyonun dengeye ulaştığı andaki boya konsantrasyonu, mg/L

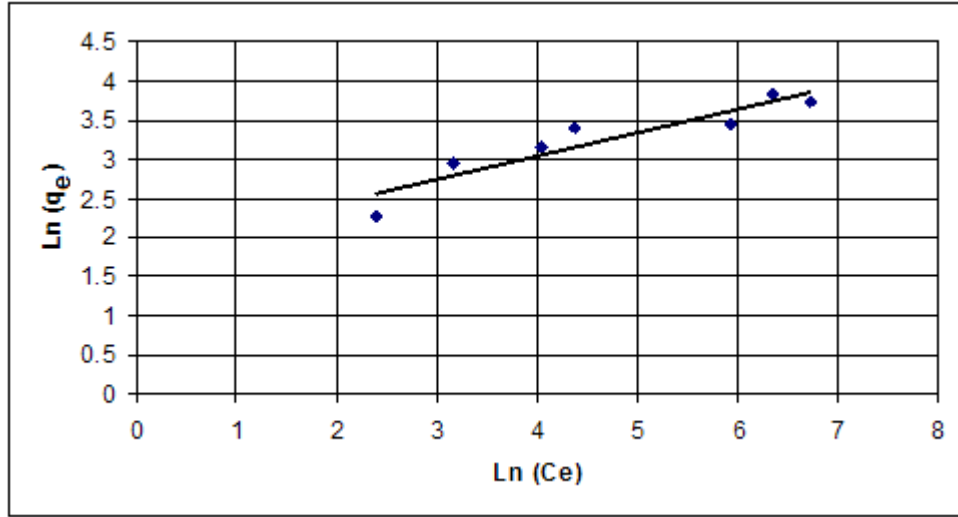
K_F = Freundlich kapasite faktörü

$1/n$ = Freundlich şiddet parametresini ifade etmektedir.

Adsorpsiyon izoterm deneylerinde elde edilen sonuçların uygunluğunu araştırmak için hesaplamalardan elde edilen sonuçlar şekil 4.19 ve şekil 4.20'de görülmektedir.



Şekil 4.19. ÇK için Freundlich izotermi grafiği



Şekil 4.20. ÇİH için Freundlich izoterm grafiği

Adsorpsiyon kapasitesi (K_F) değerinin, ÇK için daha yüksek olduğu görülmektedir (çizelge 4.5). ÇK adsorbantının RB5 numunelerini ÇİH adsorbantına kıyasla daha iyi adsorbe ettiğini söylemek mümkündür.

Çizelge 4.5. ÇK ve ÇİH için Freundlich izoterm sabitleri ($T= 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{ÇK}}=2$, $\text{pH}_{\text{ÇİH}}=6$, $t_{\text{ÇK}}=30\text{ dk}$, $t_{\text{ÇİH}}=120\text{ dk}$, $V_{\text{numune}}= 25\text{ml}$, karışma hızı=150 RPM)

Adsorbantlar	$q_e = K_F C_e^{1/n}$		
	K_F	n	R^2
ÇK	11.623	3.83	0.92
ÇİH	6.44	3.38	0.86

Langmuir izotermi ise denklem 4.2'deki oransal ifade ile açıklanmaktadır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}}, \quad \dots\dots\dots(4.2)$$

Burada,

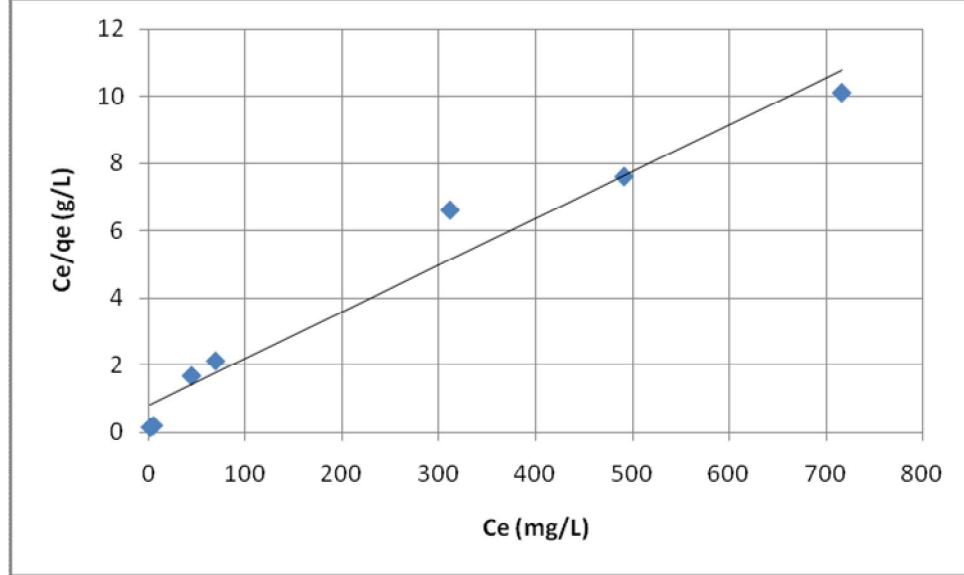
q_e = Birim adsorbant başına adsorbe olunan boya miktarı, (mg boya /g adsorbant)

C_e = Reaksiyonun dengeye ulaştığı andaki boya konsantrasyonu, (mg/L)

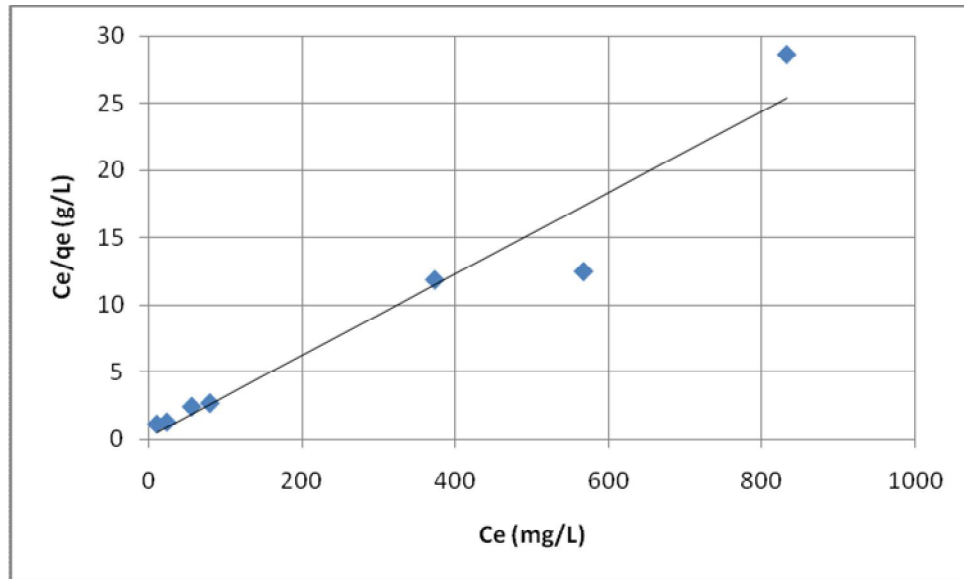
q_{\max} = Maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir (mg/g)

K_L = Langmuir adsorpsiyon sabiti ($\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$)

Adsorpsiyon izoterm deneylerinde elde edilen sonuçların uygunluğunu araştırmak için hesaplamalardan elde edilen sonuçlar şekil 4.21 ve şekil 4.22'de görülmektedir.



Şekil 4.21. ÇK için Langmuir izotermi grafiği



Şekil 4.22. ÇİH için Langmuir izotermi grafiği

Çizelge 4.6. ÇK ve ÇİH için Langmuir izoterm sabitleri (T= 20 °C, pH_{ÇK}=2, pH_{ÇİH}=6, t_{ÇK}=30 dk t_{ÇİH}=120 dk V_{numune}= 25ml, karışma hızı=150 RPM)

Adsorbantlar	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$		
	q_{max}	K_L	R^2
ÇK	76.92	0.015	0.96
ÇİH	33.33	0.15	0.94

" q_{max} " maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve " K_L " adsorbant ile adsorbat arasındaki ilgiyi ifade etmektedir (İleri, 2006). Dolayısıyla, K_L 'nin değeri düştükçe, adsorbant malzemeler ile boya arasındaki ilgi artmaktadır. Langmuir izotermi'ne göre sabitler incelendiğinde, heriki adsorbant için en yüksek " q_{max} " değeri 76.92 ile ÇK üzerinde elde edilmiştir. Buna göre ÇK adsorbantının RB5 giderim kapasitesinin ÇİH'ye göre daha iyi olduğunu söylemek mümkündür. ÇK ve ÇİH adsorbantları ile yapılan RB5 adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen etkileşim katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında, adsorpsiyonun heriki adsorbant malzeme için için Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum sağladığı görülmektedir ($R^2_{(ÇK)} = 0.96$, $R^2_{(ÇİH)} = 0.94$). Literatürdeki benzer çalışmalar ile langmuir izotermine göre q_{max} değerlerinin karşılaştırılması aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.7. Langmuir izotermine göre literatürdeki mevcut çalışmalar ile q_{max} değerlerinin mukayesesi

Kaynak	Adsorbant	Boya	pH	q_{max} (mg.g ⁻¹)
Mevcut çalışma	ÇİH	Reactive Black 5	6	33.33
Mevcut çalışma	ÇK	Reactive Black 5	2	76.92
Armağan, 2003	Zeolit	Everzol Brilliant Red	5 – 8	111.11
Armağan, 2003	Zeolit	Everzol Black B	5 – 8	60.61
Armağan, 2003	Zeolit	Everzol Yellow	5 – 8	88.5
Rosa ve ark., 2008	Kitin pulları	Reactive Yellow145	-	188
Rosa ve ark., 2008	Kitin pulları	Reactive Black 222	-	199
Rosa ve ark., 2008	Çapraz bağlı kitin tanecikleri	Reactive Orange 16	2	30
Rosa ve ark., 2008	Çapraz bağlı kitin tanecikleri	Reactive Orange 16	10	5.6
Rosa ve ark., 2008	Kitin	Reactive Red141	2 – 5	156
Silvia ve ark., 2008	Atık metal hidroksit çamru	Ramazon Brilliant Blue	7	97
Silvia ve ark., 2008	Atık metal hidroksit çamru	Ramazon Brilliant Blue	4	275
Silvia ve ark., 2008	Atık metal hidroksit çamru	Ramazon Brilliant Blue	10	22
Özer ve Dursun., 2007	Kurutulmuş buğday kepeği	Methilen Blue	2.5	122

4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Atıksulardan boya giderimi için dizayn edilecek sistemlerin optimizasyonu için her bir sistem için kinetik verilerden en uygun kolerasyonu belirlemek oldukça önemlidir. Boya adsorpsiyonunun kinetiği birinci derece oran eşitliği, yalancı ikinci derece eşitliği ve ikinci derece oran eşitliği kullanılarak modellenenabilir.

$$\text{Birinci derece oran eşitliği} \quad : \quad \frac{\text{Log}(q_e - q_t)}{q_e} = \frac{-K_v \cdot t}{2}, 3 \quad \dots\dots\dots(4.3)$$

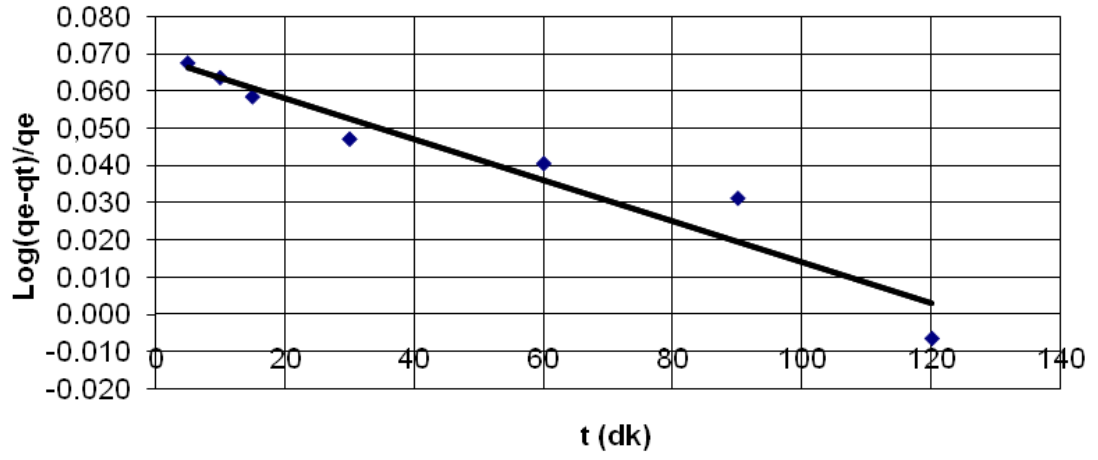
$$\text{Yalancı ikinci dereceden eşitliği} \quad : \quad \frac{t}{q} = \frac{1}{2K \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots\dots\dots(4.4)$$

$$\text{İkinci derece oran eşitliği} \quad : \quad \frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad \dots\dots\dots(4.5)$$

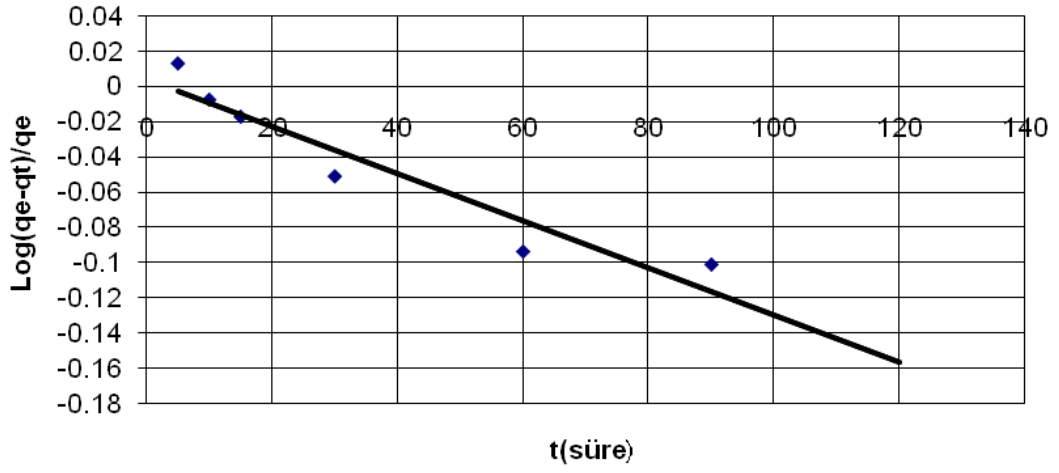
Burada, K_v birinci derece için oran sabiti (dk^{-1}); K , yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon oran sabiti ($dk^{-1} \cdot g/mg$); k , ikinci derece için oran sabiti ($dk^{-1} \cdot g/mg$); q_e ve q_t sırası ile denge durumunda ve t anında her bir ünite adsorbant üzerine adsorplanan boya miktarıdır (mg/g).

$\text{Log}(q_e - q_t)/q_e$ ye karşılık t , t/q ya karşılık t ve $1/(q_e - q_t)$ ye karşılık t ÇİH için sırasıyla şekil 4.23, 4.25 ve 2.27 ve ÇK için şekil 4.24, 4.26 ve 4.28'te verilmiştir.

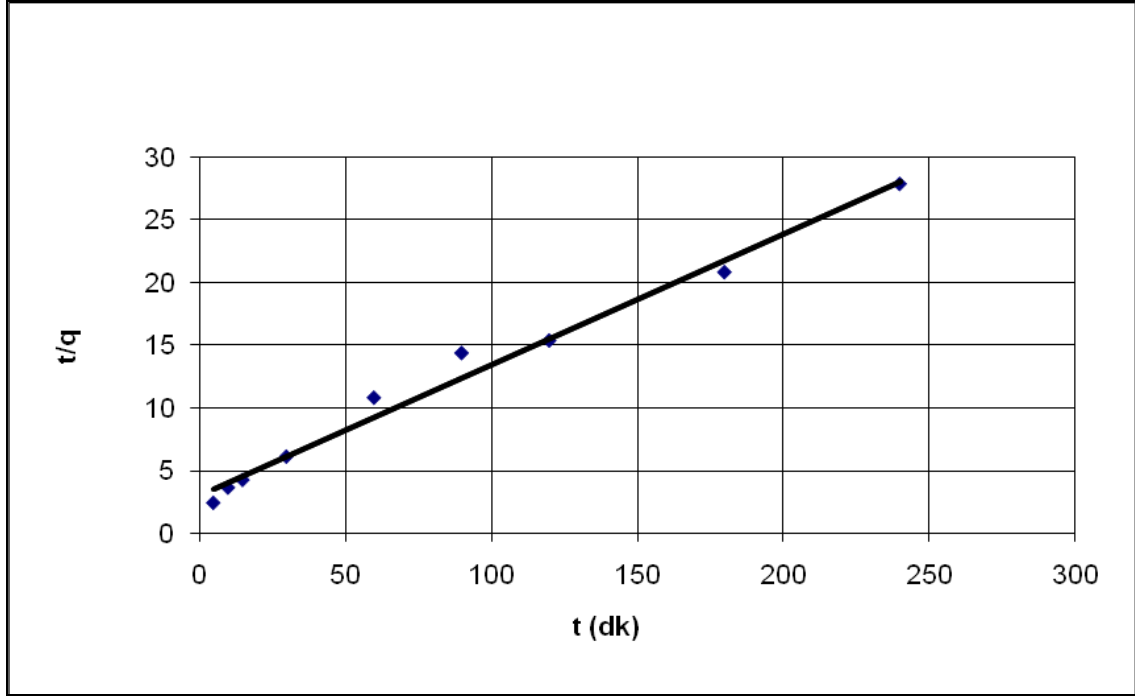
Yapılan kinetik modellemede yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeli yüksek kolerasyon sabitleri ile adsorpsiyon prosesini iyi bir şekilde açıklamıştır. Birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli ve ikinci derece kinetik modelleri için grafiklerin eğimlerinden ve kesişim noktalarından hesaplanan sabit değerleri sırasıyla çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Çizelge 4.9'de gösterilen q_e değeri deneysel çalışmalarda elde edilen q_e değerine oldukça yakın olması yapılan testlerin yalancı ikinci dereceden model ile en iyi açıklanabilirliğini doğrulamaktadır.



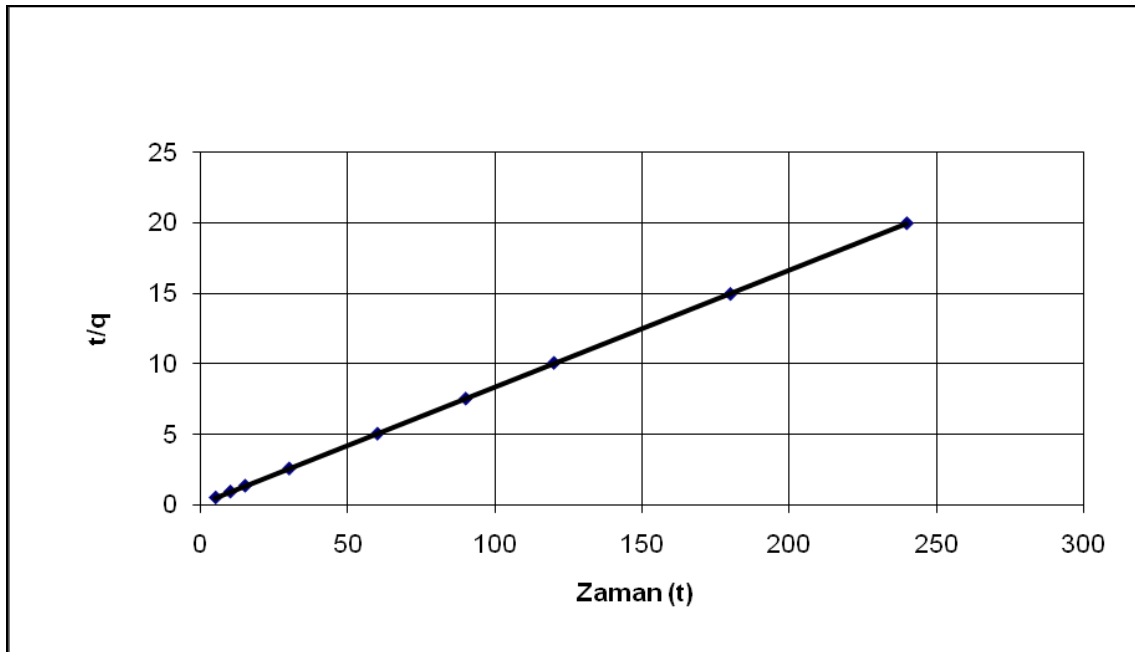
Şekil 4.23. Birinci derece kinetik modeline göre ÇİH adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu



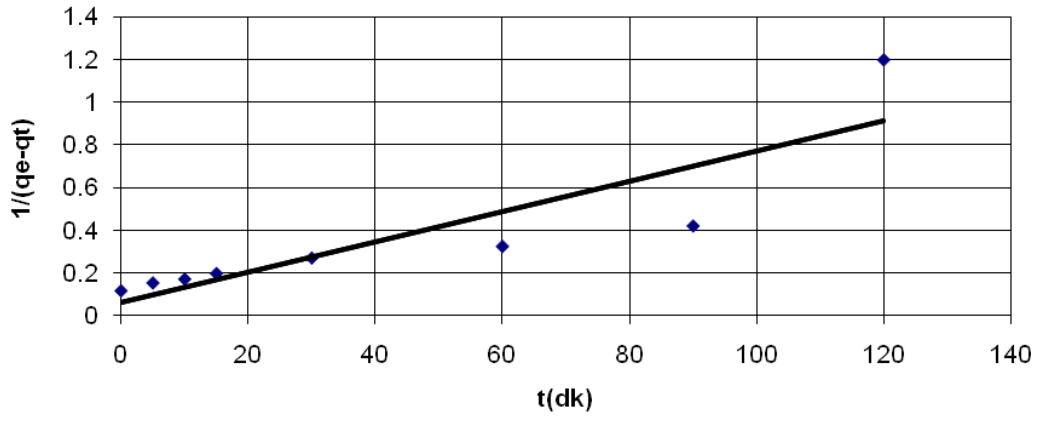
Şekil 4.24. Birinci derece kinetik modeline göre ÇK adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu



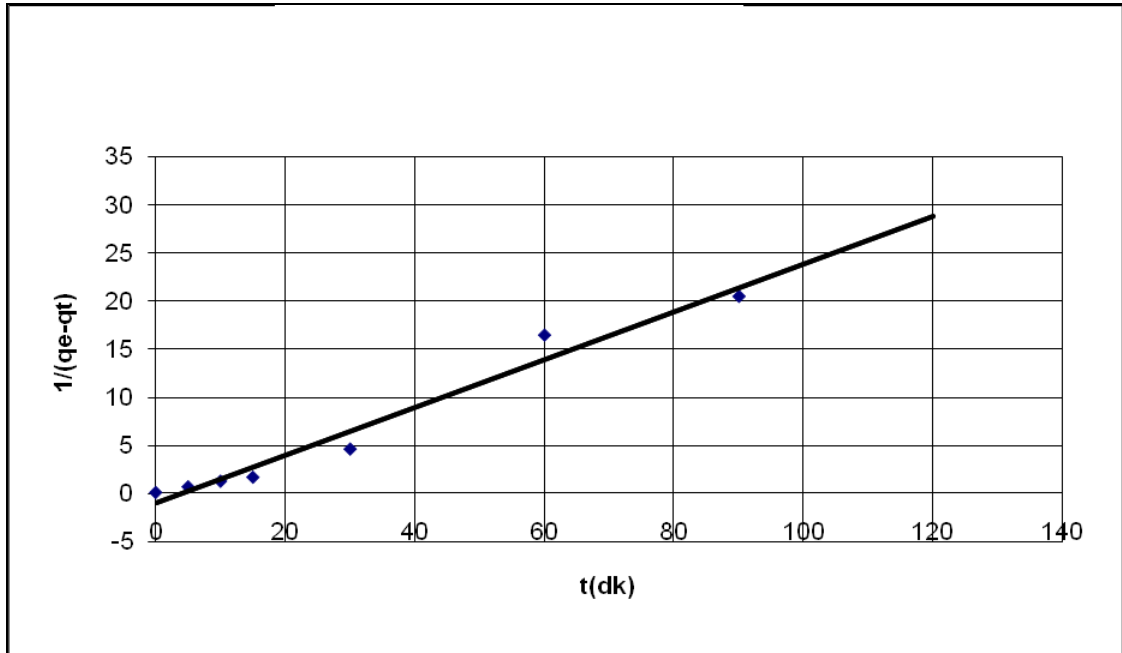
Şekil 4.25. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre ÇİH adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu



Şekil 4.26. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre ÇK adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu



Şekil 4.27. İkinci derece kinetik modeline göre ÇİH adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu



Şekil 4.28. İkinci derece kinetik modeline göre ÇK adsorbantı ile adsorpsiyon kinetiklerinin linearizasyonu

Çizelge 4.8. Birinci derece kinetik modeli oran sabitleri (T= 20 °C, pH_{ÇK}=2, PH_{ÇİH}=6, V_{numune}= 25ml, karışma hızı=150 RPM)

Birinci derece kinetik model parametreleri	Kv (dk⁻¹)	R²
ÇİH	0.069	0.98
ÇK	0.004	0.908

Çizelge 4.9. Yalancı ikinci derece kinetik modeli oran sabitleri (T= 20 °C, pH_{ÇK}=2, PH_{ÇİH}=6, V_{numune}= 25ml, karışma hızı=150 RPM)

Yalancı ikinci derece kinetik modeli parametreleri	q_e (mg/g)	K (dk⁻¹.g/mg)	R²
ÇİH	9.615	0.0017	0.98
ÇK	12.195	0.062	0.99

Çizelge 4.10. İkinci derece kinetik modeli oran sabitleri (T= 20 °C, pH_{ÇK}=2, PH_{ÇİH}=6, V_{numune}= 25ml, karışma hızı=150 RPM).

İkinci derece kinetik modeli oran sabitleri	q_e (mg/g)	K (dk⁻¹.g/mg)	R²
ÇİH	15.625	0.007	0.77
ÇK	1.01	0.247	0.96

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, pamuk (*Gossypium Hirsutum*) çekirdeğinden elde edilen iki farklı türdeki adsorbant malzeme kullanılarak tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan Reactive Balck 5 (RB5) isimli bazik özellikli boyar maddenin adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir.

Yapılan çalışmada pamuk çekirdeğinin kabuk kısmından elde edilen adsorbant malzemenin çekirdeğin iç hücrelerinden elde edilene nazaran daha iyi adsorplama yeteneğine sahip olduğu görülmüştür.

Yapılan kesikli sistem çalışmalarında ilk olarak RB5 reaktif boyasının çeşitli konsantrasyonlarda spektrofotometre cihazı yardımıyla maksimum absorbans değerleri bulunup bu değerlere bağlı olarak konsantrasyon eğrisi çizilmiştir. İkinci olarak temas süresi, pH, sıcaklık, adsorbant malzeme miktarı ve başlangıç konsantrasyonu gibi fizikokimyasal parametrelerin adsorpsiyon mekanizmasına etkileri araştırılmıştır. Yapılan temas süresi testlerinde ($pH_{ÇK}= 2$, $pH_{ÇİH}=6$ $T= 20^{\circ}C$, $C_i = 50$ ppm, $m_{adsorbant} = 0.1g$, Karışım hızı= 150 RPM) ÇK 30 dk'da denge konumuna ulaşırken ÇİH, 120 dk'da denge konumuna ulaşmıştır. Kinetik modellemenin yapılabilmesi için zamana bağlı adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Deneysel sonuçları üzerinden gerçekleştirilen kinetik çalışmada adsorbantların yalancı ikinci dereceden modeline en iyi uyumu gösterdiği bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesine büyük etki eden pH için yapılan deneylerde en ideal pH ÇK için 2, ÇİH için 6 olarak tespit edilmiştir ($t=4$ sa, $T= 20^{\circ}C$, $C_i = 50$ ppm, $m_{adsorbant} = 0.1g$, Karışım hızı= 150 RPM). Literatürdeki çalışmaların çoğunluğunda ÇK adsorbantı için elde edilen sonuca benzer olarak, pH 2 değeri için en ideal arıtımın yapılabildiği görülmektedir. Ancak pH'ın arıtmadan önce 2 değerine düşürülmesinin ve arıtım sağlandıktan sonra da deşarj için tekrardan 7 değerine çıkarılması zor bir süreçtir. pH değeri 2 olan bir atıksu alıcı ortamlara verilemez. Konu ile ilgili yapılan çalışmalar genellikle maliyeti düşürme yönündedir ancak pH'da yapılan bu değişim (adsorpsiyonla boya gideriminden önce pH'ı 2 değerine düşürmek ve adsorpsiyondan

sona da tekrardan 7 değerine yükseltmek) ciddi bir maliyettir. Bu şekilde pH değişimlerinin zor olacağı tesisler için ÇİH ideal bir adsorbant malzemedir.

Adsorbant malzeme miktarı testlerinde ($t_{\text{ÇİH}}=120$ dk, $t_{\text{ÇK}}=30$ dk, $\text{pH}_{\text{ÇK}}= 2$, $\text{pH}_{\text{ÇİH}}=6$, $T= 20^\circ\text{C}$, $C_i = 50$ ppm, $m_{\text{adsorbant}} = 0.1\text{g}$, Karışım hızı= 150 RPM) artan adsorbant malzeme miktarlarında ÇK için verim düşmektedir. Bu durumun temel sebebi yüksek miktarlarda ÇK'nın suya bulanıklık bırakması ve buna bağlı olarak spektrofotometre de absorbansın yüksek çıkmasıdır. Bu nedenle ÇK için her 25 ml için kullanılması öngörülen maksimum miktar 0.1 g olarak tespit edilmiştir. ÇİH için böyle bir bulanıklık söz konusu olmayıp artan konsantrasyonlara paralel olarak verim de artış göstermiştir.

Adsorpsiyon izoterm deneylerinde langmuir ve freundlich modelleri kullanılmış ve 50 – 100 – 150 – 200 – 500 - 750 ve 1000 ppm'lik başlangıç konsantrasyonları için adsorpsiyon testleri yapılmıştır ($t_{\text{ÇİH}}=120$ dk, $t_{\text{ÇK}}=30$ dk, $\text{pH}_{\text{ÇK}}= 2$, $\text{pH}_{\text{ÇİH}}=6$, $T= 20^\circ\text{C}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0.1\text{g}$, Karışım hızı= 150 RPM). Bulunan sonuçların heriki adsorbant malzeme için Langmuir modeline uyum sağladığı görülmüştür ($R^2_{(\text{ÇK})} = 0.96$, $R^2_{(\text{ÇİH})} = 0.94$).

Sonuç olarak mevcut adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirildiğinde ÇK, ÇİH'den daha iyi bir adsorbantdır. Ancak pH'ın 2 değerine düşürülmesinin arzu edilmediği tesislerde ÇİH atıksulardan boya gideriminde kullanılabilir.

Elde edilen laboratuvar çalışması neticelerinden bu çalışmanın devamı niteliğinde desorpsiyon çalışması, dolayısıyla adsorpsiyon prosesinde tutulan tekstil boyasının tekrar elde edilmesi, adsorpsiyon esnasında ortaya çıkan serbest enerji miktarının belirlenmesine yönelik çalışmaların yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- AHMED, M. N. and RAM, R. N., 1992. Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbant. *Environmental Pollution*, 77;79 – 86.
- ALKAN, M., DEMİRBAS, Ö., ÇELİKÇAPA, S. and DOĞAN, M., 2004. Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 116;135 – 145.
- ANONİM, 2007. Türkiye’de tekstil ve konfeksiyonun konumu. <http://www.tekstilvetekstilci.com/>
- ANONİM, 2007, Tekstil boyaları, <http://www.scribd.com/doc/8569966/Tekstil-boyalar>
- ARDEJANI, F.D., BADIİ, K., LİMAEE, N.Y., SHAFAEİ, S.Z. and MİRHAİBİ, A.R., 2008. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, 151;730–737.
- ARMAĞAN, B., ÖZDEMİR, O., TURAN, M., ÇELİK, M. S., 2003. The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 78;725 – 732.
- ARMAGAN, B., TURAN M. and ÇELİK, M.S., 2004. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination* 170 33 – 39.
- AZHAR, S., LIEW, A.G., SUHARDY, D., HAFİZ, K.F. and HATİM, M.D., 2005. Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse. *American Journal of Applied Sciences* 2(11);1499 – 1503.
- BAİLEY, S. E., OLİN, T. J., BRİCKA, M. and ADRIAN, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Resource*, 33, 2469 – 2479.
- BALCI, B., 2007. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) kullanarak adsorpsiyon yoluyla giderilmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 74s.
- BANAT, I. M., NİGAM, P., SİNGH, D. and MARCGABT, R., 1996. Microbial decolorization of textile – dye – containing effluents: a review. *Bioresource Technologie*. 58; 217 – 227.
- BUCKLEY, C.A., 1992, Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents. *Water Science and Technology*, 25; 203 - 213.
- BORAH, D., SATOKAWA, S., KATO, S. and KOJİMA, T., 2008. Sorption of As(V) from aqueous solution using acid modified carbon black. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2-3);1269 – 1277.
- CARRASCO – MARTİN, F., ALVAREZ – MERİNO, M. A. and MORENO – CSTİLLA, C., 1996. Microporous acticated carbons from a bituminous coal. *Fuel* 75; 966 – 970.
- CHANG J, S., LİN Y., C. 2000. Fed – batch bioreactor strategies for microbial decolorization of azo dye using a *Pseudomonas luteola* strain. *Biotechnology Progress*, 200(16); 979 – 85.
- COUGHLİN, M. F., KİNKLE, B. K., TEPPER, A. and BİSHOP, P, L., 1997. Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity In Biofilms. *Water Science and Technology*, 36(1), 215-220.
- DAVE, R. and DAVE R.H., 2008. Isolation and characterization of *Bacillus huringiensis* for Acid red 119 dye decolourisation Shailesh. *Bioresource Technology*, 100(1); 249 – 253.

- DONIA, A. M., ATIA A.A., AL-AMRANI, W.A., and EL-NAHAS, A.M., 2008. Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3);1544 – 1550.
- DOULATI ARDEJANI, F., BADI, K., YOUSEFI L. N., SHAFAEI, S. and MIRHABIBI, A.R., 2007. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008); 730 – 737.
- DUGGAN, O. and ALLEN, S. J., 1997. Study of the physical and chemical characteristics of a range of chemically treated lignite based carbons. *Water Sci Technol*, 35; 21 – 27.
- ELIZALDE GONZALEZ, M.P., FUENTES-RAMIREZ, L.E. and GUEVARA-VILLA, M.R.G., 2008. Degradation of immobilized azo dyes by *Klebsiella* sp. UAP-b5 isolated from maize bioadsorbant. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3);769 – 774.
- EREN, E., 2008. Investigation of a Basic Dye Removal From Aqueous Solution Onto Chemically Modified Unye Bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1);88 – 93.
- FORGACS, E., CSERHATI, T. and ORLOS, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review. *Environmental International*, 30(7); 953 – 971.
- FU, Y., VIRARAGHAVAN, T., 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technologie*. 79; 251 – 262.
- GENÇER, O. 1987. Genel Tarla Bitkileri (Endüstri Bitkileri). Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi. Ders Kitabı, 42, Adana.
- GHOREISHI, S.M. and HAGHIGHI, R., 2003. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemical Engineering Journal*. 95;163 – 169.
- GRINI, G., 2005. Non – conventional low – cost adsorbants for dye removal: A review. *Bioresource Technologie*. 97(9);1061 – 1085.
- HAMEED, B.H., 2008. Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbant for removal of basic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3); 753 – 759.
- HO, Y. S., CHIANG, T. H. and HSUEH, Y. M., 2005. Removal of basic dye from aqueous solutions using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry*, 40; 119 – 124.
- IŞIK, M., 2004. Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition. *Enzyme and Microbial Technology*, 35(5);399 – 404.
- İLERİ, R., 2006. Bakır iyonlarının (Cu^{+2}) sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin matlab programı ile belirlenmesi. *Ekoloji*, 15 (59); 8 – 17.
- JADHAV, S.U., KALME S.D., and GOVINDWAR, S.P., 2008. Biodegradation of Methyl red by *Galactomyces geotrichum* MTCC 1360. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62(2); 135-142.
- JUANG, H. and BISHOP, P. L., 1994. Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Water Sci Technol*, 29; 525 – 530.
- KANG, S.F. and CHANG, H.M., 1997. Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent. *Water Science and Technology*, 36(12); 215 – 222.

- KARACA, S., GÜRSES, A. and BAYRAK, R., 2004. Effect of some pretreatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite. *Energy conversion and Management*. 45; 1693 – 1704.
- KESTİOĞLU, K. ve YALILI, M., 2006. Yüksek KOİ içerikli tekstil atık sularının kimyasal çökeltim ve adsorpsiyon yöntemleriyle arıtılabilirliği. *Ekoloji*, 59: 27-31
- KNACKMUSS, H, J., 1996. Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds. *Journal of Biotechnology*. 95; 51 – 287.
- KOCAER F. ve AKLAN U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1); 47 – 55.
- KRYSZTAFKIEWICZ, A., BINKOWSKI, S. and JESIONOWSKI, T., 2002. Adsorption of dyes on a silica surface. *Applied Surface Science*, 199;31 – 39.
- LEECHART, P., NAKBANPOTE, W. and THIRAVETYAN, P., 2008. Application of ‘waste’ wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye. *Journal of Environmental Management*, 90(2); 912-920.
- MACHENBACH, I., 1998. Membrane technology for dyehouse effluent treatment. *Membrane Technology*, 96; 7 – 11.
- MARCO, A., ESPLUGAS, S. and SAUM, G., 1997. How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water science Technology*. 35; 231 – 327.
- MARMAGNE, O. and COSTE, C. 1996, Color removal from textile plant effluents, *American Dyestuff Reports*, 85; 15-21.
- MC MULLAN, G., MEEHAN, C., CONNEELY, A., KIRBY, N., ROBINSON, Y., NIGAM, P., BANAT, I.M., MARCHANT, R. and SMYTH, W.F., 2001. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbial Biotechnology*. 56; 81 – 87.
- MİTTAL, A. K. and GUPTA, S.K., 1996. Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*; batch studies . *Water Science and Technologie* 34; 81 – 87
- MO, J. H., LEE, Y. H., KİM, J., JEONG, J.Y., and JEGAL, J., 2008. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse *Dyes and Pigments*, 76(2); 429 – 434.
- MOZIA, S., TOMASZEWSKA, M. and MORAWSKI, W.A., 2006. Removal of azo-dye Acid Red 18 in two hybrid membrane systems employing a photodegradation process. *Desalination*, 198(1-3);183 – 190.
- NAMASIVAYAM, C. and YAMUNA R, T., 1992. Removal of rhodamine-B by biogas waste slurry from aqueous solution. *Water air Soil Pollution*, 65; 101 – 109.
- NAMASIVAYAM, C., MUNIASAMY, N., GAYATRI, K., RANI, M. and RANGANANATHAN, K., 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresour Technol*, 57; 37 – 43.
- NAS, Z., 2006. Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze*, 91s.
- NIGAM, P., McMULLAN, G., BANAT, I. M. and MARCHANT R. 1996. Decolourisation of effluent from the textile industry by a microbial consortium. *Biotechnology Letters*, 18(1); 117 – 120.

- ÖZDEMİR, O., ARMAĞAN, B., TURAN, M. and ÇELİK, M.S., 2004. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes Pigments*, 62; 49 – 60.
- ÖZER, A., and DURSUN, G., 2007. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 146; 262–269.
- PALA, A. and TOKAT, E., 2002. Color Removal From Cotton Textile Industry Wastewater In An Activated Sludge System With Various Additives. *Water Research*, 36;2920 – 2925.
- PEARCE, C.I., LLOYD, J. R. and GUTHRIE J. T., 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, 58(3); 179 – 196.
- PELEGRİNİ, R., ZAMORA, P.P., ANDRADE, A.R., REYES, J. and DURAN, N., 1999. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Reactive Dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22; 83-90.
- PEREIRA, M.F.R., SOARES, S.F., ORFAO, J.J.M. and FIGUEIREDO, J.L., 2003. Adsorption of dyes on activated carbons : influence of surface chemical groups. *Carbon*. 41; 811 – 821.
- PHAN, T.N.T., BACQUET, M. and MORCELLET, M., 2000. Synthesis and characterization of silica gels functionalized with monochlorotriazinyl beta-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 38;345–359.
- RAUF, M.A., MARZOUKI, N. and KÖRBAHTI, B. K., 2008. Photolytic decolorization of Rose Bengal by UV/H₂O₂ and data optimization using response surface method. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2-3);602 – 609.
- RAJKUMAR, D., KIM, J. G., 2006. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, 136(2); 203 – 212.
- REUTERGRADH L.B., and LANGPASHUK, M., 1997. Photocatalytic decolorization of reactive azo dye : a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis. *Chemosphere*, 35; 585 – 96.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technologie*. 77; 247 – 255.
- ROBINSON, T., McMULLAN, G., MARCHANT, R. and NIGAM, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77;247 – 255.
- ROSA, S., LARANJEIRA M.C.M., RIELA, H.G. and FAVERE, V.T., 2007. Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbant for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 155; 253–260.
- ROZADA, F., CALVO, L. F., GARCÍA, A.I., MARTÍN – VILLACORTA., J. and OTERO, M., 2003. Dye adsorption by sewage sludge based activated carbons in batch and fixed – bed systems. *Bioresource Technologie*, 87; 221 – 230.
- SALEEM, M., AFZAL M.I., MAHMOOD, F., HAMEED, A. and MAHMOOD, F., 1993. Adsorption studies of cationic dyes on silica gel from aqueous solution. *Sci Int. (Lahore)*. 5; 323 – 330.
- SANGHI, R. and BHATTACHARYA, B., 2006. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbants. *Coloration Technology*, 118(5);256 – 269.
- SELÇUK, H. and MERİÇ, S., 2006. Ozone pre-oxidation of a textile industry wastewater for acute toxicity removal. *Global NEST Journal*, 8 (2); 95 - 102.

- SHEETAL, U. J., MİTAL, U.J., ANURADHA, N.K., and SANJAY, P.G., 2008. Decolorization of Brilliant Blue G dye mediated by degradation of the microbial consortium of *Galactomyces geotrichum* and *Bacillus sp.* Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 39(6); 563-570.
- SHUKLA, S.P. and GUPTA, G. S., 1992. Toxic effects of omega chrome red ME and it's treatment by adsorption. Ecotoxicol Environmental Saf. 29;155 – 163.
- SİRLEİ ROSA, B., MAURO, C. M., LARANJEİRA, A., HUMBERTO, G., RİELA, B., VALFREDO, T.F. and AVERE, A., 2008. Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbant for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 155; 253–260.
- SİRLEİ ROSA, B., MAURO, C.M., LARANJEİRA, A., HUMBERTO, G., RİELA, B., VALFREDO, T. and F'AVERE., 2008. Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbant for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 155; 253–260.
- SLOKAR, Y. M. and MARECHAL, A.M.L., 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters, Dyes and Pigments, 37(4); 335-356.
- SPONZA, D., İŞİK, M., and ATALAY, H., 2000. Reaktif Black 5 ve Synazol Red Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği. İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 19-33, İstanbul, 2000.
- STREAT, M., PATRİCK, J.W. and PE'REZ, M.J., 1995. Sorption of phenol and parachlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. Water Res, 29; 467–472.
- VİJAYARAGHAVAN, K., HAN, M. H., CHOİ, S.B. and YUN, Y. S., 2007. Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices.. Chemosphere, 68; 1838 – 1845.
- WILLMOTT, N., GUTHRIE, J. and NELSON, G. 1998. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114; 38-41.
- WU, J. N., and WANT, R. W. 2001. Effects of some water – quality and operating parameters on the decolorization of reactive dye solutions by ozone. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 36; 1335 – 1347.
- WU, C.H., and CHANG, C.L., 2006. Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems, 128(2-3); 265 – 272.
- WU, C. H.,2008. Effects of operational parameters on the Decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/TiO₂-based systems. Dyes and Pigments, 77(1);31 – 38.
- WU, J., DOAN, H. and UPRETİ, S., 2008. Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. Chemical Engineering Journal, 142(2);156 – 160.
- XUE, Y., HOU, H., and ZHU, S., 2008. Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study. Chemical Engineering Journal.
- YOSHIDA, H., TAKEMORİ, T., 1997. Adsorption of direct dye on cross – linked chitosan fiber. Water Science and Technologie. 35; 29 – 37.

ÖZGEÇMİŞ

1983 Yılında Tekirdağ'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Manisa'da tamamladı ve 2005 yılında Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Mezuniyetinden sonraki bir yıl içerisinde vatani görevini tamamladı ve Ankara'da bulunan özel bir firmada çevre mühendisi olarak çalıştı. 2006 Yılı Eylül ayında çalıştığı şirketten ayrıldı ve Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2006 – 2007 Eğitim öğretim dönemi bahar döneminde bu bölümde yüksek lisansa başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

ÖZET

Tekstil endüstrisinde boyama prosesinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyaların yaklaşık % 20 – 40'ı çıkış suyuna karışmaktadır. Boyalar aromatik ve heterocyclic gruplardan oluşan farklı kimyasal yapıda geniş bir spekturuma sahiptir. Boyaların büyük bir kısmı birbirine azo köprüsü ile bağlı olan azo bileşikleri grubundandır. Reaktif boyaların su içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip olması ve kolay giderilemeyen boyalar olması, konvansiyonel koagülasyon/flokülasyon ve aktif çamur yöntemleri ile arıtılabilirliğini zorlaştırmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksularından renk giderilmesinde adsorpsiyon prosesi önemli bir alternatif metottur. Aktif karbon ve reçineler konsantre atıksulardan kimyasal atıkların giderilmesinde en iyi adsorbant olarak ortaya çıkmasına rağmen, bu maddeler pahalıdır ve geri yıkamaya ihtiyaç duymaktadırlar. Buna ilave olarak aktif karbonlar bazı reaktif boyalarda oldukça düşük verime sahiptirler. Bu nedenle birçok araştırmacı düşük maliyetli adsorbantlar (zeolit, bentonit v.b.) reaktif boyarmaddelerin giderilmesi üzerinde çalışmıştır.

Pamuk ülkemizde her yıl 711.000 ha alanda ekilmekte ve bu üretiminin %22'si Çukurova, %46.5'i Güneydoğu Anadolu, % 30'u Ege Bölgesinde gerçekleşmekte ve söz konusu üretim her yıl artmaktadır. Bu bakımdan ülkemizde pamuk çekirdeğinin renk giderimi için adsorbant olarak kullanılmasında materyal bulunması açısından bir problem bulunmamaktadır.

Bu çalışmada uygun formasyonlarda pamuk çekirdeğinin adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve bir adsorbant olarak kullanılarak Reactive Black 5 (RB5) tekstil boyasının giderilmesi amaçlanmıştır. Çalışma öncesinde pamuk çekirdekleri çalışılmaya uygun formasyona getirilmiştir. Bu işlem sırasında çekirdekten arta kalan iki materyal çekirdek kabuğu (ÇK) ve kabuğun iç hücreleri (ÇİH) adsorpsiyon çalışmalarında adsorbant olarak kullanılmıştır. Bu kapsamda boya

gideriminde etkili olan fizikokimyasal parametreler tek tek denenerek optimum değerler bulunmuştur. Yapılan pH çalışmalarında ÇİH için pH 6 ile % 67.75'lik bir arıtım ve ÇK ile pH 2 değerinde % 94.65'lik bir arıtım sağlanmıştır.

Temas süresi testi için ÇK 30. dk'da denge konumuna ulaşırken ÇİH 120. dk'da dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği en uygun sıcaklık ÇK için 20 °C de % 96.24 ve ÇİH için 50 °C de % 89.98 olarak bulunmuştur. Deneysel veriler üç farklı kinetik modele (birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon) uygulandığında en iyi ikinci dereceden kinetik model uygunluk göstermiştir. İzoterm verileri ise Langmuir izoterm modelleriyle en iyi şekilde açıklanmıştır. .

Yapılan çalışmada adsorpsiyon prosesi üzerine etki eden en önemli parametre pH olarak tespit edildi ve literatürdeki birçok çalışmanın aksine RB5 tekstil boyası pH 2 değerine indirgenmeden ÇİH ile arıtılabilirliği görüldü.

SUMMARY

In textile industry, % 20 – 40 of the reactive dyes which are using in textile industries are interfering to effluent of this industry. Dyes are formed aromatic and heterocyclic groups and they have different chemical structure in wide range spectrum. Most of the dyes connected to each other with azo bond and they are the components containing azo group. Due to their high solubility in water and not being able to remove easily makes their treatability difficult by conventional coagulation / flocculation and active sludge methods.

While removing dyes from wastewaters of textile industries, adsorption process are important alternative method if convenient adsorbants are used. Even though active carbon and resins are the most useful adsorbants for removing chemical wastes from concentrated wastewaters, this materials are expensive and they need back washing. In addition active carbons has extremely low removing efficiency against some certain reactive dyes. For this reason many researchers studies on removing of dyestuffs by using low cost adsorbants (zeolite, bentonite etc.).

In Turkey annually cotton is planting in 711.000 ha region and 22 % of this region in Çukurova, 46.5 % in South-east Anatolia, 30 % in Aegean region and every year the producing of the cotton is increasing. In this regard, finding cotton as adsorbant to remove textile dyestuffs from textile industries is easy.

In this study, investigating of adsorption mechanisms of suitable formation of cotton seeds and removing of Reactive Black 5 textile dye are proposed. Before the study, cotton seeds was treated for suitable formation. During this treating remained two different material which are seed shell (SS) and seed internal extract (SIE) were used as adsorbants. For this reason the physico chemical parameters which are influential in dye removing were one by one examined and optimum values were

obtained. In pH experiments for seed internal extract 67.75% by pH 6 and for seed shell 94.65% dye removing by pH 2 acquired.

For contact time test while seed shell reaches equilibrium within 30 min, SIE reaches in 120 min. The most convenience temperature for adsorption is for SS % 96.24 at 20 °C and for SIE % 89.98 at 50 °C. Experimental data is applied to three different kinetic model (first order, second order and pseudo second order kinetic model) and pseudo second order kinetics provides the best correlation of the kinetic data. Experimental data by SIE and SS could be well described by the langmuir isotherm model

In all experimental studies, it's observed that the most important parameter effecting to the adsorption process is pH. In contrast to many study in literature, RB5 textile dye can be removed without changing it's pH with SIE.