T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN MEYVE POSASI İLE BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

ECE KARANFİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ELÇİN DEMİRHAN YILMAZ

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN MEYVE POSASI İLE BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Ece KARANFİL tarafından hazırlanan tez çalışması 24.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ _____

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belma ÖZBEK _____

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Kadriye KIZILBEY _____

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın konusunun belirlenmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde her zaman yardımcı ve pozitif olan, fikirleriyle beni aydınlatan, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen değerli hocam ve Tez Danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ'a,

Lisans ve Lisansüstü eğitimimi yaptığım Kimya Mühendisliği Bölümümüzün tüm saygı değer Öğretim Üyelerine,

Hayatımın her aşamasında yanımda olan ve her türlü maddi ve manevi desteklerini koşulsuz ve sürekli hissettiğim sevgili aileme,

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan, enerjisi ve motivasyonu ile destekleyen değerli arkadaşım İdil BALTA'ya, sevgili Derya ERDOĞAN ve tüm sevdiklerime,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2017

Ece KARANFİL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....ix

KISALTMA LİSTESİ.....x

ŞEKİL LİSTESİ.....xi

ÇİZELGE LİSTESİ.....xiv

ÖZET.....xv

ABSTRACT.....xvii

BÖLÜM 1

GİRİŞ.....1

1.1 Literatür Özeti.....1
1.2 Tezin Amacı.....2
1.3 Orijinal Katkı.....3

BÖLÜM 2

BOYAR MADDELER.....4

2.1 Boya ve Boyar Madde.....5
2.2 Boyar Madde Tarihçesi.....5
2.3 Boyar Maddelerin Çevreye Etkisi.....7
2.4 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....8
2.4.1 Asit Boyar Maddeleri.....9
2.4.2 Katyonik (Temel) Boyar Maddeleri.....9
2.4.3 Dispers Boyar Maddeleri.....10
2.4.4 Direkt Boyar Maddeleri.....10
2.4.5 Reaktif Boyar Maddeleri.....11
2.4.5.1 Reaktif Mavi 19.....14
2.4.5.2 Reaktif Siyah 5.....15

2.4.6 Solvent Boyar Maddeleri……15
2.4.7 Sülfür Boyar Maddeleri……15
2.4.8 Vat Boyar Maddeleri……16
2.4.9 Mordan Boyar Maddeleri……16
2.4.10 Azoik Boyar Maddeleri……17
2.4.11 Kükürt Boyar Maddeleri……17
2.4.12 Pigmentler……18
2.4.13 Doğal Boyalar ……19

BÖLÜM 3

TEKSTİL ATIK SULARI ve ÖZELLİKLERİ……20

3.1 Tekstil Atık Sularından Boyar Madde Giderimi……20
3.1.1 Sedimentasyon……21
3.1.2 Filtreleme Teknolojisi……21
3.1.3 Kimyasal İyileştirme……22
3.1.4 Oksidasyon……22
3.1.5 Elektrokimyasal Yöntem……25
3.1.6 İleri Oksidasyon Prosesleri……25
3.1.6.1 Foto-Fenton Süreci……26
3.1.7 Biyolojik Arıtma……27
3.1.7.1 Aerobik Arıtma……27
3.1.7.2 Anaerobik Arıtma……28
3.1.7.3 Kombine Aerobik-Anaerobik Arıtma……28

BÖLÜM 4

ADSORPSİYON……30

4.1 Genel……30
4.2 Genel Olarak Atık Su Arıtımında Kullanılan Adsorbentler……32
4.2.1 Alümina……32
4.2.2 Silika Jel……32
4.2.3 Zeolitler……32
4.2.4 Aktif Karbon……33
4.2.5 Düşük Maliyetli Alternatif Adsorbanlar……34
4.3 Adsorpsiyon Yöntemleri……35
4.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon……35
4.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon……36
4.3.3 Değişim Adsorpsiyonu……37
4.3.4 Biyolojik Adsorpsiyon……38
4.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler……38
4.4.1 Sıcaklık……39
4.4.2 pH……39
4.4.3 Adsorbanın Yapısı,Yüzey Alanı ve Miktarı……40
4.4.4 Adsorplanacak Maddenin (Adsorbat) Yapısı)……40

4.4.5 Çözünmüş Maddelerin Karışımı.....40
4.4.6 Temas Süresi.....40
4.5 Adsorpsiyon Kapasitesi.....41
4.6 Adsorpsiyon Kinetiği.....41
4.6.1 Yalancı Birinci Mertebe Modeli.....42
4.6.2 Yalancı İkinci Mertebe Modeli.....42
4.6.3 Parçacık İçi Difüzyon Modeli.....43
4.6.4 Elovich Modeli 44
4.7 Adsorpsiyon İzotermleri.....44
4.7.1 İki Parametreli Adsorpsiyon İzotermleri.....45
4.7.1.1 Langmuir İzoterm Modeli.....46
4.7.1.2 Freundlich İzoterm Modeli.....46
4.7.1.3 Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli.....47
4.7.1.4 Temkin İzoterm Modeli.....48
4.7.1.5 Flory-Huggins İzoterm Modeli.....48
4.7.1.6 Hill İzoterm Modeli.....48
4.7.1.7 Genelleştirilmiş İzoterm.....49
4.8 Adsorpsiyon Termodinamiği.....49

BÖLÜM 5

DENEYSEL TASARIM.....50

5.1 Deneysel Tasarım ve Analize Büyük Penceren Bakmak.....50
5.2 Deney Tasarımının Önemi.....51
5.3 Deneysel Hatalar.....52
5.3.1 Doğruluk ve Hassasiyet.....52
5.3.2 Deneysel Hataların Türleri ve Kaynakları.....53
5.3.2.1 Sistematik Hatalar.....53
5.3.2.2 Rastgele Hatalar.....53
5.3.3 Deneysel Hata Hesaplama.....54
5.3.3.1 Önemli Rakamlar.....54
5.3.3.2 Yüzde Hatası.....54
5.3.3.3 Yüzde Farkı 55
5.3.3.4 Ortalama ve Standart Sapma.....55
5.4 Deneysel Tasarım Süreci.....56
5.4.1 Klasikk Yöntem ile Deney Tasarımı.....57
5.4.2 İstatiksel Yöntem ile Deney Tasarımı.....58
5.4.2.1 İki Seviyeli Faktörler (2^k) Deney Tasarımı.....58

BÖLÜM 6

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....61

BÖLÜM 7

MATERYAL ve METOT.....66

7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....66
7.1.1 Karışık Mevye Posası.....67
7.2 Kullanılan Cihazlar.....68
7.2.1 Orbital Çalkalayıcı.....68
7.2.2 Terazi.....69
7.2.3 Mikro Santrifüj.....70
7.2.4 UV Spektrofotometre.....70
7.2.5 Etüv.....71
7.2.6 pH Metre.....71
7.3 Boyar Madde Çözeltisinin Deneysel Çalışma için Hazırlanması.....72
7.4 Çalışmalarda Kullanılan Deney Düzeneği.....72
7.4.1 Deneysel Çalışmaların Planlanması.....73
7.4.2 Boyar Maddenin Analizi.....74
7.5 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması.....75
7.6 Hesaplamalar.....77

BÖLÜM 8

ARAŞTIRMA BULGULARI.....78

8.1 Kullanılan Mevye Posası Adsorpsiyonu Çalışmaları İçin Deneysel Tasarımın Uygulanması.....78
8.2 Karışık Mevye Posası Numunesine Ait Sonuçlar.....79
8.2.1 Karışık Meyve Posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Sonuçları.....79
8.2.2 Karışık Meyve Posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Metodu Uygulanarak Model Denklemin Geliştirilmesi.....80
8.2.3 Karışık Meyve Posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Ait Tasarım Parametrelerinin % Adsorpsiyon ile Etkileşimini Veren Box-Behnken Tasarımı 3D Cevap Yüzey Grafigi.....83
8.3 Karışık Meyve Posasının Siyah 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Sonuçlar.....85
8.3.1 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Sonuçları.....85
8.3.2 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Metodu Uygulanarak Model Denklemin Geliştirilmesi.....86
8.3.3 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi Ait Tasarım Parametrelerinin % Adsorpsiyon ile Etkileşimini Veren Box-Behnken Tasarımı 3D Cevap Yüzey Grafigi.....89

8.4 Adsorpsiyon İzotermleri……91
8.4.1 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları……91
8.4.2 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları……94
8.5 Adsorpsiyon Kinetikleri……96
8.5.1 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları……96
8.5.2 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları……99

BÖLÜM 9

SONUÇ VE ÖNERİLER……103

KAYNAKLAR……106

ÖZGEÇMİŞ……113

SİMGE LİSTESİ

α	Başlangıç adsorpsiyon hızını ifade eden Elovich sabiti (mg g^{-1} dk^{-1})
β	Adsorbanın yüzey kaplanmasının büyüklüğünü gösteren Elovich sabiti (mg g^{-1})
θ	Yüzey kaplama derecesi
C_{BET}	BET adsorpaiyon izotermi (L mg^{-1})
Ce	Adsorbat denge konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_e	Sıvı faz denge boya konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_s	Adsorbatın tek tabakalı doygunluk konsantrasyonu (mg L^{-1})
d ve α	Tabaka aralığı (m)
k_2	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti (g mg^{-1} dk^{-1})
K_{FH}	Denge sabitini
K_G	Doygunluk sabiti (mg L^{-1})
kp	Parçacık içi dağılım hız sabiti (mg g^{-1} $dk^{-0,5}$)
n_{FH}	Model kuvveti
r	İzoterm sabiti (J mr mol^{-1})
R	Gaz sabiti (8.314 J mol^{-1} K^{-1})
T	Mutlak sıcaklık (K)
q_{max}	Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
q_e	Katı faz denge boya konsantrasyonu (mg g^{-1})
q_a	Teorik izoterm doygunluk kapasitesi (mg g^{-1})

KISALTMA LİSTESİ

AOPs	İleri oksidasyon prosesleri
BDR	İzoterm sabiti
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CI	Renk İndeksi
FHH	FrenkelHalsey- Hill
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LCA	Düşük Maliyetli Adsorbanlar
MMT	MacMillan-Teller
RM 19	Reaktif Mavi 19
RS 5	Reaktif Siyah 5
TDS	Toplam Çözünmüş Katı
TSS	Toplam Süspansiyon Katıları

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Tyrian Moru (a) R = H; (b) R = Br. 7
Şekil 2.2 Asit sarı 69 molekülü gösterimi 9
Şekil 2.3 Dispers mavi 81 molekülü.....10
Şekil 2.4 Direk kırmızı 185 molekülü 10
Şekil 2.5 Reaktif bir boyanın genel gösterimi.....13
Şekil 2.6 RB 19'un moleküler yapısı 14
Şekil 2.7 Solvent sarı 3 molekülü 14
Şekil 2.8 Vat mavi 1 boyasının moleküler gösterimi 16
Şekil 2.9 Mordant Kahverengi 35 molekülü 16
Şekil 2.10 Azoik Diazo Bileşen 9 molekülü.....17
Şekil 2.11 Kükürt Yeşili 6 molekülü 18
Şekil 2.12 Pigment Orange 3 molekülü.....18
Şekil 2.13 Tyrian Purple molekülü 19
Şekil 4.1 Langmuir izoterm modeli 46
Şekil 5.1 Bilimsel öğrenmenin dairesel akışı.....51
Şekil 5.2 Doğruluk ve hassasiyetin gösterimi.....52
Şekil 5.3 Bilimsel çalışmalarda istatiksel girdi düzeyi.....57
Şekil 5.4 2^k tasarımında ana etkiler ve etkileşimlere uyan konsantrastların geometrik gösterimi Reaktif mavi 19.....59
Şekil 7.1 Kullanılan boyaların kimyasal yapıları ve molekül ağırlıkları: a) C.I.Reaktif Mavi 19, b) C.I. Reaktif Siyah 5 67
Şekil 7.2 Etüvde kurutulan karışık meyve posası.....68
Şekil 7.3 Havanda dövülen kurutulmuş meyve posası.....68
Şekil 7.4 IKA KS 4000 IC marka orbital çalkalayıcı 69
Şekil 7.5 SCALTEC SBA 41 marka terazi 69
Şekil 7.6 HETTICH MICRO 20 marka mikro santrifüj görünümü 70
Şekil 7.7 SHIMADZU marka UV-150-02 çift ışınlı spektrofotometre 70
Şekil 7.8 Etüv.....71
Şekil 7.9 pH metre.....72
Şekil 7.10 Reaktif Mavi 19 boyar maddesine ait kalibrasyon eğrisi.....76
Şekil 7.11 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait kalibrasyon eğrisi.....76

Şekil 8.1 Karışık Meyve Posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait deneysel ve teorik değerlerin karşılaştırılması.....82
Şekil 8.2 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesinin karışık meyve posasına adsorpsiyonu için optimum parametrelerde zamana karşı elde edilen % giderim değerleri.....83
Şekil 8.3 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesinin karışık meyve posasına adsorpsiyonu için optimum parametrelerde zamana karşı elde edilen % giderim değerleri.....83
Şekil 8.4 Karışık Meyve Posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait adsorban miktarı ve pH tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği.....84
Şekil 8.5 Karışık Meyve Posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait Sıcaklık ve adsorban miktarı ve pH tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği.....85
Şekil 8.6 Karışık Meyve Posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait pH ve sıcaklık tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği.....85
Şekil 8.7 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi aAdsorpsiyonuna ait deneysel ve teorik değerlerin karşılaştırılması (x ekseni deneysel % değerler, y ekseni teorik % değerler).....89
Şekil 8.8 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait sıcaklık ve adsorban miktarı pH tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği.....90
Şekil 8.9 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait sıcaklık ve adsorban miktarı ve pH tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği.....91
Şekil 8.10 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait pH ve sıcaklık tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği.....91
Şekil 8.11 Reaktif Mavi 19 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Langmuir izotermi.....92
Şekil 8.12 Reaktif Mavi 19 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Freudlich izotermi.....93
Şekil 8.13 Reaktif Mavi 19 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Temkin izotermi.....93
Şekil 8.14 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Langmuir izotermi.....95
Şekil 8.15 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Freundlich izotermi.....96
Şekil 8.16 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Temkin izotermi.....96
Şekil 8.17 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 1.Derece Kinetik modellemesi.....98
Şekil 8.18 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 2.Derece Kinetik modellemesi.....98

Şekil 8.19 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Elovich Kinetik modellemesi……..99
Şekil 8.20 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen Partikül içi Difüzyon Kinetik modellemesi……99
Şekil 8.21 Reaktif Siyah 5 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 1.Derece Kinetik modellemesi.....101
Şekil 8.22 Reaktif Siyah 5 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin 2.Derece Kinetik modellemesi……101
Şekil 8.23 Reaktif Siyah 5 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Elovich Kinetik modellemesi……102
Şekil 8.24 Reaktif Siyah 5 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen Partikül içi Difüzyon Kinetik modellemesi……102

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karekteristikleri ……37
Çizelge 4.2 Adsorpsiyon izoterm modellerinin sınıflandırılması ……45
Çizelge 5.1 B faktörünün A faktörü üzerine etkileri……60
Çizelge 7.1 Deney Parametreleri……73
Çizelge 7.2 Deneysel tasarım ile incelenen parametre değerleri……74
Çizelge 7.3 RM 19 ve RS 5 boyar maddelerinin kalibrasyon verileri……75

Çizelge 8.1 Deneysel tasarım için incelenen Box-Behnken tasarımı için seviye değerleri……79
Çizelge 8.2 Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait deneysel veriler……80
Çizelge 8.3 Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait ANOVA analiz sonuçları……81
Çizelge 8.4 Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait Box-Behnken tasarımı ile elde edilen optimum koşullar ve bu koşullarda ulaşılabilecek maksimum % adsorpsiyon değeri……82
Çizelge 8.5 Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait deneysel veriler……87
Çizelge 8.6 Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait ANOVA analiz sonuçları……88
Çizelge 8.7 Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait Box-Behnken tasarımı ile elde edilen optimum koşullar ve bu koşullarda ulaşılabilecek maksimum % adsorpsiyon değeri……89
Çizelge 8.8 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi ile gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinin izoterm model parametreleri……94
Çizelge 8.9 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi ile gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinin izoterm model parametreleri……97
Çizelge 8.10 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi ile gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinin kinetik model parametreleri……100
Çizelge 8.11 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinin kinetik model parametreleri……103

ÖZET

SULU ÇÖZELTİLERDEN MEYVE POSASI İLE BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Ece KARANFİL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Tekstil fabrikası atık yüksek kirlilik potansiyeli ve sağlık riski oluşturabilir. Bu atıkları geri çevreye bırakılmadan önce iyileştirmek gerekir. Endüstriyel atık içine tehlikeli sentetik boyaların bırakılması, iyileştirme gerektiren bir çevre sorunu olarak ortaya çıkmıştır. Bu araştırmada boya içeren sulu ortamın iyileştirme için yeni ve çevre dostu bir sürecin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur.

Son yıllarda, düşük maliyetli adsorbanların alternatif üretimi için araştırmalarında piyasada mevcut aktif karbon kullanımı artmıştır.

Bu nedenle, bu çalışmada tekstil boyasının sulu çözeltilerden (reaktif mavi 19 ve reaktif siyah 5) giderilmesi için karışık meyve posası (kivi, elma, havuç, ananas, nar) potansiyel kullanımının araştırılması amaçlanmıştır. pH, adsorban konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi çalışılarak, adsorpsiyon mekanizmaları değerlendirmiştir. Ek olarak, adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere göre yöntem incelenmiştir.

Genel olarak, karışık meyve posası ile adsorplanarak boyanın giderilmesi, düşük maliyeti, kolay kullanılabilirliği, hem de kolay üretimi ile tatmin edici özellikleri adsorbanın adsorplama kapasitesi kanıtlanarak umut verici bir teknoloji olarak sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Alternatif adsorban, karışık meyve posası, reaktif mavi 19, reaktif siyah5, bioadsorban, meyve posası, yeni adsorban, çevre dostu yöntem.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF REMOVING DYES WITH FRUIT PULPS BY ADSORPTION METHOD FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Ece KARANFİL

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Textile mill effluent present a high pollution potential and health risk. These effluents require prior treatment before being discharged back into the environment. The release of hazardous synthetic dyes into industrial effluents has emerged as an environmental problem requiring remediation. This research focused on the development of a new and enviromentally-friendly process for the remediation of aqueous media containing dye.

In recent years, research on the production of low cost adsorbents alternative to commercially available activated carbon has increased.

Therefore, in the present study it was aimed to investigate the potential use of mixed fruit pulps (kiwi,apple,carrot,pineapple,pomegranate) for textile dye (reactive blue 19 and reactive black 5) removal from aqueous solutions. The effect of several parameters such as pH, adsorbent concentration and temperature was studied and adsorption mechanisms were evaluated. Moreover, according to the data obtained from the adsorption experiments.

Overall, dyes removal by adsorption on mixed fruit pulp is presented as a promising technology due to the low cost and easy availability of the precursor, as well as the straightforward generation, the satisfactory characteristics and the proved adsorption capacity of the adsorbent.

Keywords: Alternative adsorbent, mixed fruit pulps, reactive blue 19, reactive black 5, biosorbent, fruit cake, new adsorbent, environmentally process.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Gezegeni kurtarmak ve insanlığın geleceğini güvence altına almak için su tasarruf etmek şu an ihtiyacımız olan şeydir. İnsanlığın, toplumun, bilimin ve teknolojinin büyümesiyle dünyamız yeni ufuklara ulaşmasına rağmen yakın gelecekte ödeyeceğimiz veya şu an ödeyeceğimiz maliyet kesinlikle çok daha yüksek olacaktır. Bu hızlı büyümenin sonuçları arasında büyük bir kirlilik sorunu olan çevresel bozukluğun etkisi vardır [1].

Diğer ihtiyaçların yanı sıra su ihtiyacı (Birleşmiş Milletler Dünya Su Gelişme Raporu UNESCO), mevcut temiz suyun sırasıyla % 70, % 22 ve % 8'ini tüketen tarım, sanayi ve evsel sektörlerle muazzam bir artış gösterdi. Bu da bir takım "kirletici maddeler" içeren büyük miktarda atık suların oluşmasına neden olmuştur.

Kirleticilerin önemli sınıflarından biri boyalardır ve suya girdiklerinde, boyaların sentetik bir orijine aynı zamanda kararlı ve zorlaştıran karmaşık bir moleküler yapıya sahip oldukları için biyolojik olarak parçalanmalarını gerçekleştirmeleri artık zordur.

İnsanoğlu binlerce yıldır boyaları kullandı ve renklendiricinin bilinen en eski kullanımının 1.080.000 yıl önce Neandertal adamı tarafından yapıldığına inanılıyor. Bununla birlikte, organik bir renk verici maddenin bilinen ilk kullanımı, yaklaşık 4000 yıl önce, Mısır mezarlarındaki mum sargılarında mavi boya indigo bulunduğu zaman çok daha eskidir. On dokuzuncu yüzyıla kadar, tüm boyalar / renk vericiler doğal olarak bitkiler, böcekler ve böcekler gibi ana kaynaklarla doğaldı. Yumuşakçalardan ve genellikle küçük ölçekli olarak hazırlandığı 1856'dan sonra, Perkin'in ilk sentetik boya olan Mauveine'in keşfedildiği boya sentetik ve geniş ölçekte imal edildiği anlaşılmıştır [1].

Dünya çapındaki yüksek üretimde olan boyaların, çevreye boşaltılan miktarı ile ilgili kesin veriler mevcut değildir. Bununla birlikte, kullanılan renklerin %10-15'inin atıklarla çevreye girdiği bildirilmektedir. Boyaların büyük tüketicileri tekstil, boyama, kağıt ve kağıt hamuru, tabaklama ve boya endüstrisidir. Dolayısıyla bu endüstrilerin atıkları ve bitki boyaları üreten kimseler yeterli miktarlarda boyalar içermektedir.

Boyalar, genellikle oral yoldan yutulması, teneffüs edilmesi, cilt ve göz tahrişi, cilt hassaslaşması ayrıca kanserojenlik nedeniyle ortaya çıkan deri hassaslaşması ile de toksik olduğu için kirletici bir tip olarak kabul edilir. İnsanlar gözü tarafından görebildiği kadar suya renk katar ve estetik gerekçelerle bu da oldukça sakıncalıdır. Sadece bu değil, aynı zamanda ışığın iletilmesine müdahale ederler ve ekosistemde mevcut su cennetlerinin yok olmasına neden olan biyolojik metabolizma süreçlerine zarar verirler. Ayrıca boyalar metali tutma eğilimindedir, balıklara ve diğer organizmalara karşı mikrotoksisiteye neden olabilir. Bu nedenle, renkli atık maddelerin boyaların uzaklaştırılması için muamele edilmesi önemlidir.

Boyar madde bulunduran atık sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç yöntemle arıtılabilmektedir. Bu yöntemlerden en etkili olan, basit işlem kolaylığı, ekonomik ve çok düşük derişimlerde bile verim elde edilen adsorpsiyon ve hatta biyoadsorpsiyon günümüzde en çok tercih edilen, üzerinde çalışılan yöntemdir. Boyar maddelerin adsorpsiyonunda literatürde ananas, havuç, elma, kivi, nar kabukları gibi doğal adsorbanlarla çalışmalar mevcuttur [1].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, çeşitli biyoadsorbanlar bir araya getirilerek Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyar maddelerinin adsorpsiyonu ve kinetiği incelenecektir. Adsorpsiyonlar farklı pH, sıcaklık ve adsorban miktarında gerçekleştirilecektir. Bunun üzerine farklı ortam koşullarında her bir boyarmaddenin adsorpsiyonu için optimum koşul belirlenecektir. Farklı pH, sıcaklık ve adsorban miktarında adsorban üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonunun kinetiği incelenecek ve en uygun olan kinetik belirlenecektir.

1.3 Orijinal Katkı

Bu çalışma kapsamında, karışık meyve posası Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyarmaddelerinin her birinin sulu çözeltilerinin adsorpsiyon ile giderimi için adsorpsiyon kapasitesi incelenmiş, deneylerin planlanması ve optimize edilmesi aşamasında Design Expert 7.0 programı kullanılmıştır. Deneysel tasarım yönteminin uygulanması ile minimum enerji ve işgücü kullanımı, kısa sürede sonuca ulaşabilme ve hammadde kaybının önlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, meyve suyu sıkan yerel marketlerin atık olarak çıkardıkları meyve posası adsorban olarak çalışılan boyar maddelerin gideriminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon izoterm ve kinetik model denklemlerinin geliştirilmesi ve optimum adsorpsiyon şartlarının belirlenmesi ile bilime katkı sağlanmıştır.

BÖLÜM 2

BOYAR MADDELER

Sadece gözümüzü açıp etrafımıza bakarak, günlük yaşamımızda bir parçanın ne kadar önemli olduğunu gözlemlemeliyiz. Renk, hayatımızın tüm yönlerini kaplar ve ruh halimizi, duygularımızı etkiler ve genellikle çevremizin tadilat yolunu geliştirir. Onun anlam ifade eden anlamına ek olarak, çoğunlukla renk terimini daha soyut yollarla, örneğin müzik, dil ve kişilik özelliklerini tanımlamak için kullanıyoruz. Kendimizi, sevdiğimiz renklerle çevreliyoruz ve bu da bizi iyi hissettiriyor. Renk tecrübemiz, doğal ve sentetik zenginliklerden kaynaklanmaktadır [2].

Doğal renkler çevremizde, dünyada, gökyüzünde, denizde, kuşlarda ve kuşlarda ve bitkilerde, örneğin ağaçlar, yapraklar, çimen ve çiçeklerdendir. Bu renkler doğal dünyada, örneğin cazibe kaynakları ve kamuflaj ile ilgili savunma mekanizmaları gibi önemli roller oynayabilir. Bitki pigmentleri, özellikle klorofil baskın olan doğal yeşil pigment, bitkilerdeki fotosentezde hayati bir rol oynar, bu nedenle varoluşumuz için hayati bir rol oynayabilir.

Renk, materyallere ve uygulamalara, boyalar ve pigmentler olarak bilinen maddeler veya topluca renklendiriciler olarak dahil edilir. Bu iki renk verici tip arasındaki temel fark, boyaların çözeltiden suda çözünen renklendirilmiş bileşikler olması, buna karşın pigmentlerin boya, baskı mürekkebi ve plastik gibi ürünlere dispersiyon işlemi ile karışmayan çözünmez bileşikler olmasıdır [2].

2.1 Boya ve Boyar Madde

Renkli doymamış organik moleküller olarak boyalar, etkili bir şekilde liflere yakınlık göstermek uygulanmaktadırlar. Liflerin üzerindeki boyalar, bir ya da birden fazla fiziksel kuvvetlerle hidrojen bağları, Van der Waals veya iyonik kuvvetleri içeren ve bazı durumlarda kimyasal olarak kovalent bağlarla bağlanırlar. Boyalar, içerdiği renk, amaçlanan kullanım, ticari isim, kimyasal yapı ve uygulama şekli gibi çeşitli şekillerde sınıflandırılmalar en yaygın olarak kullanılan sınıflandırmalardır. Kimyasal yapı, boya içinde bulunan büyük kromoforları gösterir, ancak boyanın yapısal özelliklerini göstermez [3].

2.2 Boyar Madde Tarihçesi

İnsanlık, tarih öncesi zamanlardan beri, örneğin vücudun dekorasyonunda, kürklerin ve giysilerin giyilen derilerin boyanmasında ve mağara evlerine süslenmiş tablolarda renk kullanmışlardır. Elbette, o günlerde kullanılan renkler doğal kaynaklardan elde edilmiştir.

Giysileri renklendirmek için kullanılan boyalar genellikle bitkiler, ağaçlar, kökler, tohumlar, fındıklar, meyveli deriler, meyveler ve likenler, ezilmiş böcekler ve yumuşakçalar gibi hayvansal kaynaklardan gelen botanik kaynaklardan elde edilmiştir. Boyalar için pigmentler, çoğunlukla demir oksitler üzerine kurulu, sarı, kırmızı ve kahverengileşen, toprağa kazılmış, ince bir toza öğütülmüş ve ham bir bağlayıcıya dönüştürülmüş olan renkli minerallerden elde edilmiştir. Yanmış ahşaptan gelen kömür karbon siyahı pigmentlerinin öncülerini sağlamıştır. Doğal boyaların daha kaçak doğasına zıt olan bu doğal inorganik pigmentlerin dayanıklılığı, örneğin Fransa'daki Lascaux ve İspanya'daki Altamira'da bulunarak oldukça iyi korunmuş olup Paleolitik mağara tablolarında gösterilmektedir [3].

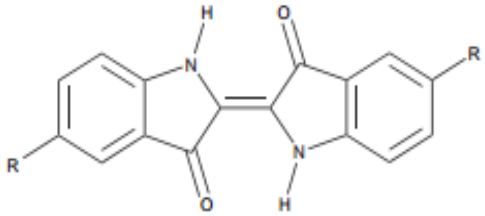
Sentetik renklendiriciler de eski bir tarihe sahip olarak tanımlanabilir, ancak bu ifade sadece inorganik kimyanın temel prensiplerinden üretilen pigmentlerin bir aralığına uygulanır. Bu çok erken sentetik inorganik pigmentler binlerce yıldır boya olarak üretilmiş ve kullanılmıştır. Eski Mısırlılar, M.Ö. 1000 yıllarında en eski sentetik pigment olarak bilinen Mısır Mavisinin, daha sonra İskenderiye mavisi olarak bilinen, bakır ve kalsiyumun karışık bir silikatı olan ve duvar kağıtlarında tanımlanan gelişimin öncüleriydi.

Bu gelişme, doğal minerallerden kolaylıkla temin edilemeyen parlak maviyi, sanatçı paletine eklemiştir. Muhtemelen halen önemli ölçüde kullanılan en eski sentetik renklendirici Prusya mavisidir, yapısı Demir(III)Heksasiyanoferrat(II) olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, bu ürünün sentetik organik boyaların ve pigmentlerin kökeni bir yüzyılı aşan bir tarih öncesinde dikkati çekmektedir. Sentetik tekstil boyaları sadece organik bileşiklerdir ve nispeten tarihsel açıdan, kökenleri çok daha yeni olmuştur. Tekstil malzemeleri, sadece yüzyıl ortasına kadar doğal boyalarla renklendirilmiştir. Doğanın boyalarının çoğu istikrarsız olduğundan, ilk günlerde üretilen boyalar yıkama ve ışık gibi faktörlere karşı oldukça dayanıksızlardı. Bununla birlikte, yüzyıllar boyu, makul kaliteye sahip olan seçilmiş bir dizi doğal boyayı kullanarak boyama prosedürleri, genellikle oldukça karmaşık olarak geliştirilmiştir.

Doğal boyalar genellikle tekstil malzemeleri için az miktarda doğrudan yakınlık taşıdıklarından, genellikle mordanlar olarak bilinen ve etkili bir şekilde "sabitleme maddeleri" olarak bilinen bileşiklerle birlikte uygulanmışlardır. Alüminyum, demir, kalay, krom veya bakır gibi metal tuzları, en çok kullanılan mordantlardandır. Lif içindeki boyaların metal komplekslerini oluşturarak işlev görmüşlerdir. Bu kompleksler çözünmez ve dolayısıyla yıkama işlemlerine daha dirençlidir. Boyaların haslık özelliklerini arttırmakla kalmayıp, birçok durumda doğal boyaların ürettiği renklerin parlaklığını ve parlaklığını geliştirmek için de gereklidirler. Taşik ve tartarik asitler gibi bazı doğal organik maddeler de mordant olarak kullanılabilir. En önemli doğal mavi boya ve tartışmasız en önemli doğal boya, bazı bitkilerden elde edilen indigodur Örneğin Hindistan'da ve diğer Asya bölgelerinde bulunan Indigofera tinctoria ve Isatis tinctoria, çiçekli bir bitki olan Avrupa'da ve ABD'de yetişir (Şekil 2.1).

Doğal indigo boyama - hala Asya ve Kuzey Afrika'da geleneksel bir zanaat süreci olarak oldukça yaygın olarak uygulanmaktadır. Alternatif olarak, mavi pigment, vat boyamacılığının 'doğal' bir versiyonunda bir indirgeme / yükseltme işlemi ile izole edilebilir ve uygulanabilir. Bu şekilde, indigo bir mordanta ihtiyaç duymadan kaliteli, çekici, derin mavi boyalar üretir.

Kimyasal olarak ilgili bir ürün, 6.6-dibromoindigo'nun başlıca bileşeni olan Tyrian morudur (Şekil 2.1 a,b) [2].



Şekil 2.1 Tyrian Moru (a) R = H; (b) R = Br. [2]

2.3 Boyar Maddelerin Çevreye Etkisi

Birçok uygulamada yaygın olarak kullanılan ve dünya çapında yüksek seviyelerde üretilen boyalar, ciddi su kirliliğine neden olan renkli atık sular meydana getirmektedir. Renkli boya atıklarının genel olarak belirli bir bölge veya yaşam alanınındaki bitki ve hayvan yaşamı için oldukça toksik olduğu düşünülmektedir. Alerji, dermatit, cilt tahrişi, kanser ve insanlardaki mutasyonlar gibi birçok sağlıkla ilgili sorun sudaki boya kirliliği ile ilişkilidir.

Reaktif boyalar, renk sabitliği, uygulama kolaylığı, basit boyama işlemi ve iyi tekrarlanabilirlik ile birleşince genel olarak üretilen sentetik boyaların yaklaşık %30'unu oluştururlar. Reaktif boyaların moleküler yapısı, bir kromoforik gruptan ve selülozik liflerle kovalent bağlar oluşturabilen bir fonksiyonel gruptan oluşur. Boyama işlemi sırasında, renklendirme reaksiyonu ile reaktif grubun hidrolizi arasındaki rekabet, renksiz atıkların üretilmesine yol açan yaklaşık % 20-25'lik bir sabitlenmemiş boya kaybına neden olur [4].

Atık sularda boyaların varlığı, birçok yaşam biçimine olumsuz etkileri olması nedeniyle büyük bir endişe kaynağıdır. Boyarmaddelerin çevreye deşarjı hem toksikolojik hem de estetik nedenlerden ötürü tehlike arz etmektedir. Tekstil, deri, kağıt, plastik gibi endüstriler, boyaları ürünlerini renklendirmek için kullanmakta ve önemli miktarlarda su tüketmektedirler. Sonuç olarak, önemli miktarda renkli atık su üretirler. Yılda 700.000 tonun üzerinde boya ile üretilen ürünün ve 100.000'den fazla ticari boyanın olduğu tahmin edilmektedir.

Halkın su kalitesini algılamasının renkten büyük ölçüde etkilendiği kabul edilmektedir. Atık suda tanınan ilk kirletici renktir. Suda çok az miktarda boya varlığı bile (Bazı boyalar için 1 ppm'den daha az) oldukça görünür haldedir ve istenmemektedir [5].

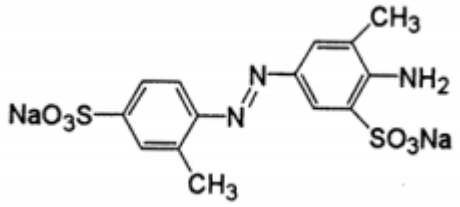
2.4 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boya molekülleri iki ana bileşenden oluşur: rengin üretilmesinden sorumlu kromoforlar ve kromoforu takviye etmekle kalmayan aynı zamanda molekülü suda çözünür hale getiren ve liflere daha iyi afinite veren (bağlamak için) oksokromlardır [1]. Boyalar önemli ölçüde yapısal çeşitlilik sergiler ve çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar. Bunlar hem kimyasal yapıları hem de lif tipliğine göre sınıflandırılabilir. Boyalar ayrıca çözünürlükleri temelinde sınıflandırılabilir: Asit, mordant, metal kompleksi, doğrudan, bazik ve reaktif boyalar içeren çözünebilir boyalar; azoik, sülfür, klozet ve dispers boyalar dahil olmak üzere çözülmeyen boyalar. Bunun yanında, büyük bir azo bağlantısı veya bir antrakinon birimi aynı zamanda boyaları kimyasal olarak karakterize eder. Azo boyalarının en çok kullanılan renkte olduğunu ve üretilen toplam renklerin % 65-70'ini oluşturduğunu belirtmekte fayda vardır.

Boyalara, yapı temelinde sınıflandırılması uygun bir sistem olmasına rağmen, boyaları bir gruba ait olduğu ve karakteristik özelliklere sahip olduğu kolayca tanımladığı, örneğin azo boyaları (güçlü, iyi çok yönlü özellikleri, uygun maliyetli) ve antrakinon boyalar (zayıf, pahalı) gibi yönetilebilir bir grup kimyasal grup vardır (yaklaşık bir düzine). Bunların yanı sıra hem sentetik boya kimyacıları hem de boya teknolokları bu sınıflandırmayı yaygın şekilde kullanmaktadır. Bununla birlikte, bu sistem türünün boya adlandırmasının karmaşıklığı nedeniyle, kimyasal yapıları ayrıntılı olarak düşünmeden önce uygulamaya dayalı sınıflandırma avantajlıdır. Uygulamaya göre sınıflamanın Renk İndeksi (C.I.) tarafından benimsenen temel sistem olduğu da belirtilmelidir [1].

2.4.1 Asit Boyar Maddeleri

Naylon, yün, ipek, modifiye akrilik ve ayrıca bir dereceye kadar kağıt, deri, mürekkep püskürtmeli baskı, gıda ve kozmetik için kullanılır. Genellikle suda çözünürler. Bu boyaların başlıca kimyasal sınıfları azo (premetalize edilmiş olanlar dahil), antrakinon, trifenilmetan, azin, ksanten, nitro ve nitrozodur. Asit boyarmaddeler şekildeki gibi (Şekil 2.2) Asit Sarı 69 örnek verilebilir [6].



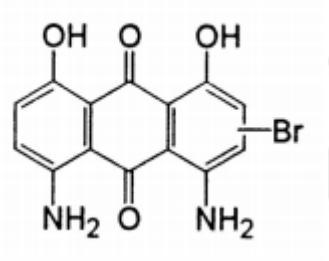
Şekil 2.2 Asit sarı 69 molekülü gösterimi [6]

2.4.2 Katyonik (Temel) Boyar Maddeleri

Kağıt, poliakrilonitril, modifiye naylon, modifiye polyester, katyonla boyanabilir polietilen tereftalat ve bir dereceye kadar tıpta da kullanılır [6] . Başlangıçta ipek, yün ve tanen taşıyıcı pamuk için kullanılıyorlardı. Bu suda çözünür boyalar çözeltide renkli katyonlar verir ve bu yüzden katyonik boyalar olarak adlandırılırlar. Temel kimyasal sınıflar diazahemsisanin, triarilmetan, siyanin, hemisiyanin, tiazin, oksazin ve akridindir.

2.4.3 Dispers Boyar Maddeleri

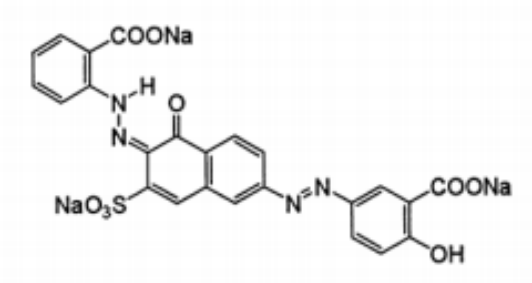
Ağırlıklı olarak polyester ve bir miktar naylon, selüloz, selüloz asetat ve akrilik elyaflar üzerinde kullanılır. Bunlar, sulu dispersiyondan hidrofobik elyaflar için kullanılan esas olarak suda çözünmeyen non-iyonik boyalardır. Genellikle azo, antrakinon, stiril, nitro ve benzodifuranon grupları içerir (Şekil 2.3) [6].



Şekil 2.3 Dispers mavi 81 molekülü [6]

2.4.4 Direkt Boyar Maddeleri

Pamuk ve rayon, kağıt, deri ve bir dereceye kadar naylon boyamada kullanılır. Bunlar suda çözünür anyonik boyalar olup, elektrolitlerin varlığında sulu solüsyondan boyandığında selülozik lifler için yüksek afiniteye sahiptirler. Genellikle bu sınıftaki boyalar, bazı stilbenler, ftalosiyaninler ve oksazinler ile birlikte poliazo bileşikleridir. Direkt boyarmaddelere örnek olarak Direkt Kırmızı 185 (Şekil 2.4) şekildeki gibi gösterilir [6].



Şekil 2.4 Direkt kırmızı 185 molekülü [6]

2.4.5 Reaktif Boyar Maddeleri

Yirminci yüzyılda reaktif boyaların gelişimi [2] tekstil boyama teknolojisinde en önemli yenilik olarak görülmüştür. Özellikle endüstriyel öneme sahip olmalarının bir sonucu olarak ve ayrıca bazılarının kullanımından dolayı organik kimya, tamamen reaktif boyaların uygulanmasına katılan kimyasal ilkelerin ve sentezinin incelenmesine ayrılmıştır. Reaktif boyalar, tekstil elyafına uygulandıktan sonra, boya ve elyaf arasında bir kovalent bağ oluşturacak şekilde kimyasal reaksiyona girmeye yönlendirilir. Bu kovalent bağ, boya molekülünün bir karbon atomu ile lifi oluşturan polimer üzerindeki bir hidroksil, amino veya tiyol grubunun bir oksijen, azot veya sülfür atomu arasında oluşur. Kovalent bağın mukavemeti nedeniyle bir zamanlar tekstil materyaline uygulanan reaktif boyalar çıkarmaya karşı direnir ve sonuç olarak olağanüstü yıkama dayanımı özellikleri gösterirler. Başlangıçta, selülozlu elyaflara uygulanmak üzere reaktif boyalar ticari olarak piyasaya sürülmüş, protein ve poliamid elyaflarına uygulanmak üzere spesifik tipteki boyalar olarak da geliştirilmiş olmasına rağmen bunlar en önemli kullanımları arasında kalmıştır.

Poliester ve polipropilen de dahil olmak üzere diğer elyaf türlerine reaktif boyalar uygulama potansiyelini teknik olarak sergilemesine rağmen bu tür işlemler henüz ticari bir gerçek değildir.

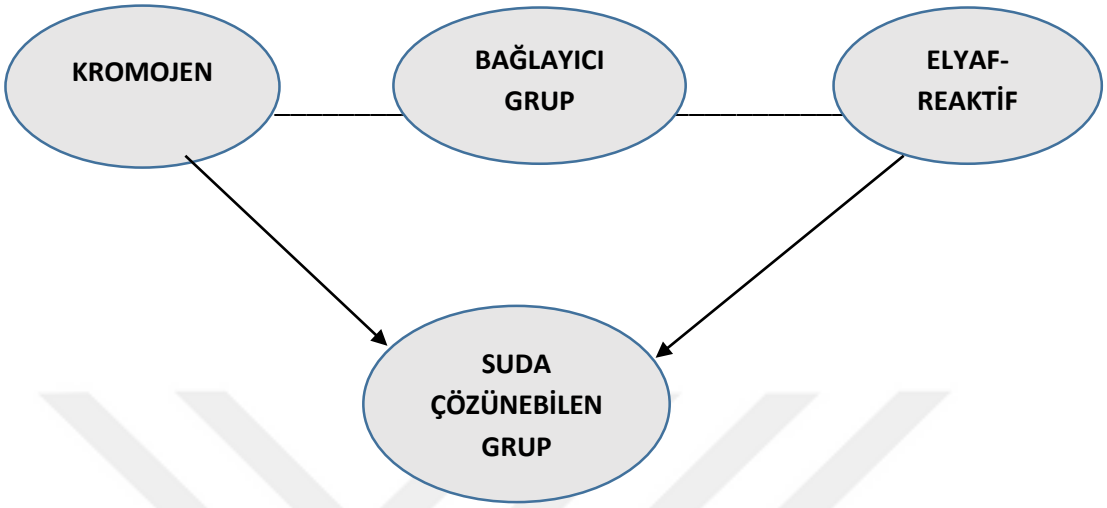
Çamaşır sağlamlığına karşı üstün dayanıklılık gösteren renkler üretmek için kovalent olarak fiber moleküllerine boyama moleküllerini bağlama kavramı, büyük atılım gerçekleştiği 1950'lerden çok önce öngörülmüştü. İlk çalışmalar çoğunlukla, pamuk ve viskoz gibi selülozik elyaflara kovalent renkte bir tutkallama yapmaya yönelik olmuştu. Çünkü o zamanlar, bu elyaf tiplerine en yaygın kullanılan boya sınıfı olan doğrudan boyalar tarafından sağlanan ılımlı ıslaklık haslıkları özellikleri vardı. Kovalent üzerine yapılan önemli erken araştırmalar da vardı. Renklerin yün ve ipek gibi protein elyaflarına bağlanmasına rağmen ticari aciliyet daha azdı, çünkü krom mordant boyaları kullanan bu elyaflarda yüksek yıkama dayanımı elde edildi. Rattee ve Stephen, klor sübstitüentleri içeren 1,3,5-triazinil grubu içeren boyaların hafif alkalin koşullar altında selülozik elyaflarla reaksiyona girebildiklerini ve bu koşullar altında elyafın hiçbir önemli bozunumunun olmadığını 1954 yılında rapor ederek gözlemlemişlerdir.

Bu keşif, bu reaktif sisteme dayanan, Procion MX olarak adlandırılan, selülozik elyaflar için suda çözünür reaktif boyaların ilk serisinin ICI tarafından ticari olarak piyasaya sürülmesine yol açmıştır.

Yeni boyaların uygulama sınıfı, hemen hemen başarı göstermeye başlamıştır. Boyalar, doğrudan boyalarla karşılaştırıldığında üstün yıkama direnci, kireç ve azoik boyalardan elde edilenden çok daha parlak renk seçenekleri sunar ve hem sürekli hem de kesikli uygulama yapabilirlerdi [2].

Bu ilk başarı, bu umut verici alana giren diğer çoğu boya üreticisinin yoğun araştırma grubuna, büyük oranda alternatif elyaf reaktif grubu ve çok işlevli boyaların gelişimini içeren bir ilerleme sağlamıştır. Daha sonra, reaktif boyalar, selülozik elyaflara uygulanacak en önemli endüstriyel sınıf boyalar haline gelmek için giderek önem kazanmıştır. Son yıllarda göze çarpan bir eğilim, sentetik liflerin payında bir artışa eşlik eden, dünya çapında üretilen pamuktan elde edilen tekstil ürünlerinin oranının kademeli olarak gerilemesi olmuştur. Nitekim, yirmi birinci yüzyılın ilk on yılında, dünya genelinde poliester üretimi pamuğun üzerinde kalmıştır. Yine de, selüloz için reaktif boyaların üretimi, azoik, kükürt ve doğrudan boyalar gibi diğer boya sınıflarının pahasına pazar payını kazandıkları için artmaya devam etti ve bu eğilimin devam etmesi beklenmektedir.

Selülozik lifler için büyüme oranları, pamuk yetiştirmeye elverişli arazilerin bulunması nedeniyle daha sınırlı olabilir, ancak bu daha yoğun tarım yöntemlerinin geliştirilmesi ile Lyocell gibi rejenere selülozik liflerin üretimi artmıştır. Şekil 2.5'de [2], reaktif bir boya yapısının genel olarak, oldukça basit, şematik hali gösterilmektedir. Şekilde, moleküllerin dört önemli yapısal özelliği ayrı ayrı tanımlanabilir; kromojen, suda çözündürücü grup, bağlayıcı grubu ve elyaf reaktif grup.



Şekil 2.5 Reaktif bir boyanın genel gösterimi [2]

Kromojen, molekülün esas olarak rengini veren ve ışığa karşı dayanıklılığı gibi boyanın diğer özelliklerine katkıda bulunabilen kısmını oluşturur. Tekstil boyalarının diğer uygulama sınıflarının çoğunda karşılaşılan bu kromojenler tipik olarak azo, karbonil veya ftalosiyanin kimyasal sınıflarına aittir. Reaktif boyalar tekstil elyaflarına uygulanmaları için suda çözünür olmalıdırlar. Bu amaçla bir veya daha fazla iyonik grup, çoğunlukla sodyum tuzu olarak sülfonat grubu bulundururlar. Bu nedenle doğada anyoniktirler ve protein lifleri için asit boyalarının kimyasal özelliklerinin çoğunu gösterirler. En yaygın olarak, suda çözündürücü grup reaktif boya molekülünün kromojenik bölümünde bulunur, ancak elyaf reaktif grubu ile de daha yakından ilişkili olabilir [2].

Reaktif boya için gerekli olan yapısal özellik, lifle kimyasal olarak reaksiyona girebilen özel bir fonksiyonel gruptur. Bu özellik, apaçık gerekçelerle, elyafa reaktif grubu ve bu grupların lif üzerindeki işlevselliği ile reaksiyona giren organik kimya, bu bölümün önemli bir bölümü oluşturmaktadır.

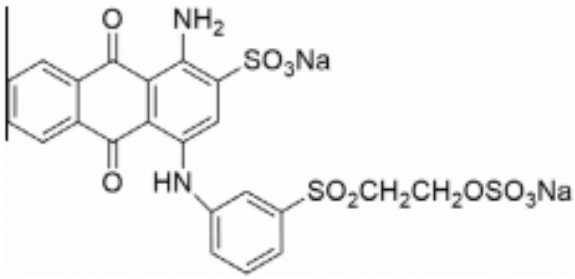
Genellikle, bağlayıcı grup terimi, molekülün kromojenik bölümünü elyafa reaktif gruba bağlamak için kullanılan atom grubunu tanımlamak için kullanılır. Birçok boya grubunda, bağ (köprü) oluşturan grup genellikle sentetik kolaylık sağlamak için amino (-NH-) grubudur.

Bununla birlikte, belirgin bağlayıcı işlevselliği açıkça tanımlanamayan spesifik reaktif boya türleri vardır.

Sonuç olarak genellikle pamuk ve diğer selülozik maddeler için kullanılır, ancak aynı zamanda yün ve naylon üzerinde de az miktarda kullanılır. Bu boyalar, lif ile kovalent bir bağ oluştururlar ve azo, antrakinon, triarilmetan, ftalosiyanin, formazan, oksazin vb. gibi kromoforik grupları içerirler. Kimyasal yapıları daha basittir, absorpsiyon spektrumu daha dar emme bantları gösterir ve doğrudan boyamalar üzerinde daha parlaktır ve onları daha avantajlı hale getirir [6].

2.4.5.1 Reaktif Mavi 19

Remazol parlak mavi olarak da bilinen Reaktif Mavi 19 (RM 19) veya 1-amino-2-sülfo-4- (3-sülfoksi-etil-sülfofenil-l-ilamino)-5.10-antrakinonun disodyum tuzu, aromatik antrakinon yapısının rezonans ile oldukça stabilize olması nedeniyle kimyasal oksidasyona karşı çok dirençlidir. Boya, ayrıca, vinil sülfonun oluşumu ile hidroliz reaksiyonları arasındaki muhalefete bağlı olarak nispeten daha az fiksasyon kabiliyetine (% 75-80) sahiptir. Bu nedenle, renkleri ortadan kaldırmak ve doğal atık su bünyeleri ile karışmadan önce endüstriyel atıklar üzerindeki etkisini azaltmak için strateji çok önemlidir. [4] RM 19'un kimyasal yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir (Şekil 2.6) [7].



Şekil 2.6 RM 19'un moleküler yapısı [7]

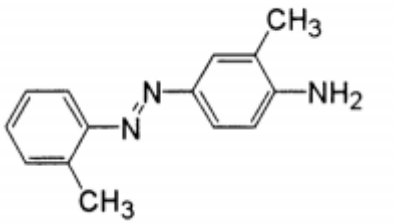
Selülozik yapı içeren elyaflar RM 19 vasıtasıyla renklendirilir. RM 19 boyaları, boya yıkama suyunda hidrolize edilmiş bir formda bulunur [7].

2.4.5.2 Reaktif Siyah 5

Reaktif Siyah 5 (RS 5) boya diazo asidik reaktif boyadır, moleküler yapısında iki sülfonat grubu, iki sülfato-etilsülfon grubu ve sulu çözeltideki negatif yükleri vardır [8] . Bu boya, pamuk, yün ve naylon kumaşların boyaması için tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve ayrıca ilaç endüstrisinde de kullanılmaktadır. Bu teknolojilerin ekonomik değeri, verimliliği ve kullanma kabiliyeti bakımından çeşitli boyaları içeren atık suyun arıtılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik renk giderme yöntemleri gibi birçok teknik uygulanmıştır. Atık su teknolojisinin uygulanabilirliği yalnızca bozunma veya detoksifikasyon verimliliği ile değil aynı zamanda çevresel etkileri ile de ilgili olmuştur. Bu bağlamda, adsorpsiyon boya gideriminde kullanılan en umut verici tekniklerden biridir.

2.4.6 Solvent Boyar Maddeleri

Plastik, benzin, yağlayıcılar, yağlar ve mumlar için kullanılır. Bu boyalar çözücüye (suda çözünmez) ve genellikle polar olmayan veya az polar, yani sülfonik asit, karboksilik asit veya kuaterner amonyum gibi polar çözündürücü gruplardan yoksundurlar. Temel kimyasal sınıflar ağırlıklı olarak azo ve antrakinondur, ancak ftalosiyanin ve triarilmetan da kullanılır [9].



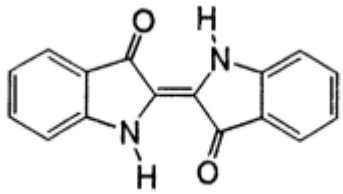
Şekil 2.7 Solvent sarı 3 molekülü [9]

2.4.7 Sülfür Boyar Maddeleri

Pamuk ve rayon için kullanılır ve poliamit elyaf, ipek, deri, kağıt ve ahşap ile sınırlı kullanıma sahiptir. Ara yapılara sahiptirler ve nispeten küçük bir grup boyayı oluşturmalarına rağmen düşük maliyetli ve iyi yıkama sağlamlık özellikleri bu sınıfı ekonomik açıdan önemli kılmaktadır [3].

2.4.8 Vat Boyar Maddeleri

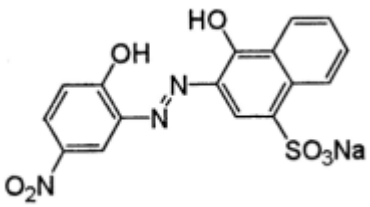
Pamuk için ağırlıklı olarak selülozlu elyaflara çözünür löko tuzları olarak rayon ve yün için de kullanılır. Bu suda çözünmeyen boyalar, antrakinon (polisiklik kuinonlar dahil) ve indigoidleri içeren başlıca kimyasal sınıftadır. Vat boyarmaddelere Vat mavi 1 (Şekil 2.8) örnek olarak verilebilir [3].



Şekil 2.8 Vat mavi 1 boyasının moleküler gösterimi [3]

2.4.9 Mordan Boyar Maddeleri

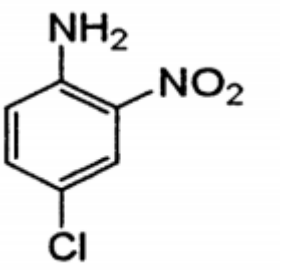
Mordan boyaları, metal tuz mordantıyla reaksiyona girebilen asit tuz anyon gruplarından başka özelliklere sahip asit boyalarıdır. Mordan boyaları, sınırlı çözünürlük ve daha fazla renk haslığı olan güçlü bir organometalik kompleks oluşturmak için metal iyonları ile şelasyon yapmak için özel olarak hazırlanmıştır. Elyaf başlangıçta boyanabilir ve daha sonra (nakil öncesi), eşzamanlı olarak boyanmış ve mordanlanmış (eşgüdümlü) veya mordanlı ve sonra boyalı (öncül) olarak üç yöntemden postmordantlama tercih edilir. Krom, alüminyum, bakır, demir, kalay ve kobalt tuzları genellikle mordant olarak kullanılır. Mordan boyadaki elektron dağılımını ve yoğunluğunu etkiler çünkü boyanmış kumaşın rengi değişime eğilim gösterir. Örnek olarak Mordant Brown 35 [6] verilebilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Mordant Kahverengi 35 molekülü [6]

2.4.10 Azoik Boyar Maddeleri

Azoik veya naftol boyaları, kumaş üzerinde bir yerinde naftol gibi bir aromatik alkol veya aminin eşleme reaksiyonu (çift bileşenli) bir diazonyum tuzu (diazo bileşeni) ile reaksiyona girmesiyle oluşurlar. Kumaş genellikle önce aromatik kaplin bileşeni ile emprenye edilmekte, ardından, diazo bileşeni içeren bir çözelti içerisinde, azoik boyanın oluşumu gerçekleşmektedir. Bileşenlerin kararsızlığı nedeniyle, boyalar oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Boyaların orta derecede haslığından ve haslığı artırmak için mordantlı seçim yapılabilir. Azoik Diazo Bileşen 9, bir örnek olarak verilebilir [6].

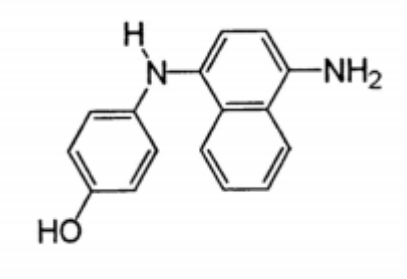


Şekil 2.10 Azoik Diazo Bileşen 9 molekülü [6]

Bunların yanı sıra [6], lifler, yağlar, boyalar ve plastikler için kullanılan stearin, pirazoller, kumarin ve naftalimidleri, yün, deri, doğal elyaf için metal ve anodize edilmiş alüminyum ile ön işlemden geçirilmiş azo ve antrakinon içeren floresan parlatıcılardır.

2.4.11 Kükürt Boyar Maddeleri

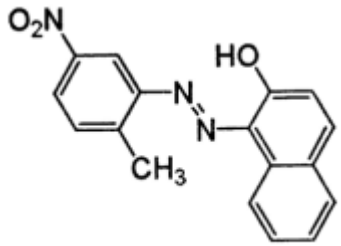
Kükürt boyaları, seçilen aromatik bileşikler ile sodyum polisülfitlerin ucuz kompleks karışımlarıdır [6]. Kükürt boyaları, elyafa uygulama öncesinde baz varlığında kimyasal olarak indirgenir ve lifi havadaki oksijenle boyadıktan sonra veya hidrojen peroksit gibi yumuşak bir oksitleyici ajan ile tekrar oksitlenir. Kükürt Yeşili 6 örnek verilebilir.



Şekil 2.11 Kükürt Yeşili 6 molekülü [6]

2.4.12 Pigmentler

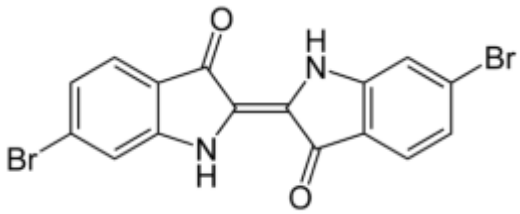
Sınıf olarak pigmentler, uygulama ortamlarında çözünmeyen renkte maddelerdir. Sonuç olarak, bir elyafa nüfuz edemez ya da kolaylıkla sabitlenemezler ve pigmentler elyafa kapsüler ve tutan bir polimerik yapışkan bağlayıcının kullanılmasıyla elyaf yüzeyine ''kilitlenmeleri'' gerekir. Pigmentler, inorganik tuzlar, çözünmeyen azo veya vat boyaları, tonerler, metalik kompleksler ve organometalik kompleksleri içerir. Bazı bağlayıcılar çözücülerden veya emülsiyonlardan uygulanan önceden oluşturulmuş suda çözünmeyen polimerler iken diğerleri suda çözünür veya emülsiyonlaştırılabilinen polimerler olup, bunlar kurutma sonrası ve ısıtmayla uygulandıktan sonra kimyasal olarak çapraz bağlanabilir ve çözünmez hale getirilebilir. Pigment bağlayıcı sistemler, yüzey işlemlerinden ötürü tekstilleri sertleştirir ve orta ile az haslık derecesinde gösterirler. Pigment Orange 3 örnek olarak verilebilir [6].



Şekil 2.12 Pigment Orange 3 molekülü [6]

2.4.13 Doğal Boyalar

Doğal boyalar ve pigmentler mineral, hayvan veya bitki kaynaklarından türetilir ve genellikle karmaşık malzemeler karışımıdır. Bir dizi doğal boyalar asit veya katyonik boyalar olarak sınıflandırılabilir ve kolaylıkla mordante yapılabilir. Genel olarak, doğal boyalar sentetik boyalara kıyasla daha sessiz tonlar verir ve yalnızca doğal veya rejenere liflerde yararlıdır. Örnek olarak Tyrian Purple verilebilir [6].



Şekil 2.13 Tyrian Purple molekülü [6]

BÖLÜM 3

TEKSTİL ATIK SULARI ve ÖZELLİKLERİ

3.1 Tekstil Atık Sularından Boyar Madde Giderimi

Boyaların seçimi, uygulanması ve kullanımı, çevresel etkileri açısından daha önceleri büyük bir önem taşımamaktaydı [10]. O zamanlarda sektörde kullanılan boyaların yarısının bile kimyasal bileşiminin bilinmediği tahmin ediliyor. Başta estetik gerekçeler olmak üzere sağlık üzerindeki kaygısı giderek arttı ve 80'li yıllardan itibaren boya atığına da çok dikkat edilmeye başlandı. Bununla birlikte, son yıllarda boya kullanımının çevresel sonuçları hakkında daha fazla bilgi mevcut hale geldi ve boya üreticileri, kullanıcılar ve hükümet kendileri de atık suları içeren boyanın muamele edilmesi için önemli önlemler aldı. Başlangıçta boya atıksuyunun arıtılması için herhangi bir deşarj sınırı bulunmadığından, boşaltılan suyun pH, toplam çözünmüş katı (TDS) ve toplam süspansiyon katıları (TSS) muhafaza etmek için sedimantasyon ve dengeleme gibi bazı fiziksel işlemlerle başlatılmıştır. Biyolojik bozunum için filtre yataklarının kullanımı ve son zamanlarda aktifleştirilmiş çamur prosesinin (aerobik biyolojik bozunum) kullanılması gibi boyanmış ikincil muameleler, boya atık suyunun arıtımı için kullanılmıştır. Normalde endüstriyel atıksu arıtma işlemleri şu gibi adımlardan oluşmaktadır. Ön işlem; Belediye kanalizasyon sistemlerine veya hatta merkezi bir endüstriyel kanalizasyon sistemine tahliye öncesinde endüstriyel atık su akıntıları eşitleme, nötrleştirme yapmak suretiyle ön işleme tabi tutulur. Daha sonra birincil arıtıma girerler ve atık su en az çaba ile kirleticilerin giderilmesine yönlendirilir. Süspansiyon haline getirilmiş katılar, fiziksel veya kimyasal ayırma teknikleri ile uzaklaştırılır ve konsantre katılar olarak ele alınır.

Bunlar genellikle atık bileşenleri stabilize eden bakteriler olmak üzere mikroorganizmaları (biyolojik arıtımı) içeren ikincil bir muamele görürler. Üçüncü adım fiziksel-kimyasal arıtma ya da üçüncül arıtma ve bunun içerdiği işlemler adsorpsiyon, iyon değişimi, sıyırma, kimyasal oksidasyon ve membran ayrışmalarıdır.

Bunların hepsi biyolojik arıtmadan daha pahalıdır, ancak biyolojik metotlar kolaylıkla giderilemeyen kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılırlar. Bunlar genellikle biyolojik arıtımla seri halde kullanılsa da bazen de tek başına işlemler olarak kullanılırlar. Son adım, çamurun işlenmesi ve bertaraf edilmesidir. Boya atıksuları da benzer şekilde muamele görmekteyse de, her türlü atık için tek bir standart metodoloji/işlem prosedürü uygulanmamaktadır.

Boya atık suyunu arıtmak için genel olarak kabul gören metodolojileri dört kategoride sınıflandırılırlar: (i) fiziksel (ii) kimyasal (iii) biyolojik ve (iv) akustik, radyasyon ve elektriksel işlemler. Bu bahsedilen kategorilerde yer alan metodolojilerin bazıları sonraki paragraflarda kısaca tartışılacaktır [10].

3.1.1 Sedimentasyon

Sedimentasyon, çoğu belediye ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde kullanılan birincil arıtmanın temel şeklidir. Kimyasal çökelticiler, çökeltme havuzları ve temizleyiciler de dahil olmak üzere asılı parçacıkların yerçekimi çökmesini arttırmak için kullanılabilen çeşitli proses seçenekleri vardır [10].

3.1.2 Filtreleme Teknolojisi

Filtreleme teknolojisi, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozu içeren içme suyu ve atıksu arıtma uygulamalarının ayrılmaz bir bileşenidir. Renk giderme işlemi için bu incelenmiştir. Her membran prosesi, belirli bir su arıtma fonksiyonu için en uygunudur. Bunların arasında mikro gözeneklilik büyük gözenek boyutundan dolayı atık su arıtımında çok fazla yaygın değildir, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon teknikleri tüm boyaların uzaklaştırılmasında etkilidir. Ancak tekstil atık suyunun arıtılması için boya molekülleri membran gözeneklerinin tıkanmasına neden olarak ayırma sistemlerinin sınırlı kullanımda tutarlar.

En büyük dezavantajları, yüksek çalışma basınçları, önemli enerji tüketimi, yüksek membran maliyeti ve nispeten kısa bir membran ömürlü olmalarıdır. Ters osmoz, suyun basınç altında, çoğu kirleticiye bulaşmayan bir membran yoluyla zorlar. Membranlar, iyonize edilmemiş zayıf asitleri ve bazları reddetmekten ziyade tuzları reddederek biraz daha iyidirler ve genel olarak molekül ağırlığı 200'ün altında olan daha küçük organik moleküllerdir. Ters ozmoz, en çeşitli renk atıkları aralığına karşı etkili renk giderme ve tuz giderme işlemidir ve geri dönüşüm için başarıyla istihdam sağlamıştır. Ters ozmos tarafından üretilen su, saf H_2O'ya yakın olmalıdır [10].

3.1.3 Kimyasal İyileştirme

Boya atık suyunun pıhtılaştırıcı/topaklayıcı bir madde ile kimyasal olarak işlenmesi, rengi gidermenin sağlam yollarından biridir. İşlem, boya atığına alüminyum, kalsiyum veya ferrik iyonlar gibi ajanlar eklenmesini ve flokülasyonu başlatmayı içerir. Ayrıca bu işlem için başka maddeler de kullanılmıştır. Bazen süreci geliştirmek için iki kombinasyonu da eklenebilir. Genellikle, işlem dağılabilir, sülfürlü ve kerpiç boyaların tatmin edici bir şekilde giderilmesi ile ekonomik olarak mümkündür (ancak bazen kimyasalların maliyetinden dolayı pahalıdır). Bununla birlikte, işlemin ana dezavantajı, nihai ürünün büyük miktarlarda üretilen konsantre bir çamur olması ve ayrıca bunun pH'ya bağlı olmasıdır. Bu işlem son derece çözünür boyalar için iyi değildir ve azo, reaktif, asit ve özellikle bazik boyalarla elde edilen sonuç genellikle iyi değildir [10].

3.1.4 Oksidasyon

Oksidasyon, atık suyun oksitleyici ajanlarla muameleye tabi tutulduğu bir yöntemdir. Genel olarak iki form vardır. Klor, hidrojen peroksit, fenton reaktifi, ozon veya potasyum permanganat kullanılarak kimyasal oksidasyon ve UV yardımlı oksidasyon atıkların, özellikle birincil işlemden elde edilenlerin arıtılmasında kullanılır. [10]

(Sedimantasyon). Düşük miktarlarda ve kısa tepki süreleri gerektirdiklerinden, renk giderme işlemleri için en sık kullanılan yöntemler arasındadırlar. Boyaları kısmen veya tamamen indirgemek için kullanılırlar (genellikle aldehitler, karboksilatlar, sülfatlar ve azot gibi daha düşük molekül ağırlıklı türlere).

Bununla birlikte, boyanın tam bir oksidasyonu teorik olarak karmaşık molekülleri karbon dioksit ve suya indirgenebilir. pH ve katalizörlerin oksidasyon işleminde önemli bir rol oynadığını dikkate almak gerekmektedir.

Klorin, kullanılan güçlü bir oksitleyici maddedir ve ayrıca kalsiyum hipoklorit ve sodyum hipoklorite de uygulanabilir. Su arıtımı için en yaygın kullanılan dezenfektan olmanın yanı sıra, pulp ve tekstil ağartma gibi renk azaltılması için yaygın olarak kullanılır.

Suda çözünür olan, asit, direkt ve metal kompleks boyalar, hipoklorit tarafından kolayca renksizleştirilir, ancak suda çözünmeyen dispers ve vat boyalar bu işlemde renk gidermeye dirençlidir. Reaktif boyarmaddelerin renk giderme işleminin genellikle uzun reaksiyon süreleri gerektirdiği ve metal kompleksi boya çözeltisinin, uzun bir süre işlemden sonra bile kısmen renklendiği bildirilmiştir. Bir naftalen halkasında amino veya sübstitüe edilmiş amino gruplarına sahip olan boyalar en fazla klora duyarlıdır ve diğer boyalara göre daha kolay renksizleşebilir. Oksidasyon pH kontrolü yoluyla ve metal kompleksi boyalarının parçalanması gibi katalizörler kullanılarak demir, bakır, nikel ve krom gibi metallerin serbest bırakılmasıyla arttırılabilir. Bu metallerin renk giderme özelliğini arttıran katalitik bir etkisi vardır. Klor gazı kullanımı, boya atık suyunun renksizleştirilmesi için düşük maliyetli bir metodoloji olmasına rağmen, toksik trihalometan da dahil olmak üzere organoklor bileşikleri üreten kaçınılmaz yan reaksiyonlara neden olmakta ve böylece arıtılmış suyun emilebilir organik halojen muhtevasını arttırmaktadır. Kompleks boyalar metalik kaplarda korozyona neden olabilir.

Hidrojen peroksit ($H_2 O_2$) çok soluk mavi bir sıvıdır ve seyreltik çözeltilerde renksiz, sudan biraz daha yapışkan görünür. Güçlü oksitleyici özelliklere sahiptir ve bu nedenle diğer kullanımların yanı sıra kağıtların ağartılmasında kullanılan güçlü bir ağartıcı maddedir. 1994 yılında dünyadaki hidrojen peroksit üretiminin yaklaşık %50'si kağıt ve kağıt hamuru ağartma işlemi için kullanılmıştır. Hidrojen peroksit, aynı zamanda, boyaların renk giderme amacıyla kullanılan peroksidaz enzimleri yapmak için de kullanılır. Bununla birlikte, işlem pH'ya bağlıdır ve çamur üretir. Fenton reaktifi, bir hidrojen peroksit çözeltisi ve bir demir katalizörü ayrıca boya atık suyunu oksitlemek için kullanılır ve hidrojen peroksitten daha güçlüdür.

Genellikle hem çözünür hem de çözünmeyen boyalar (asit, reaktif, doğrudan metal kompleks boyalar) gibi bazı küpler ve bunlara dirençli bulunmuş olsa da, buna karşı dirençli bulunmuştur, örneğin palanil mavisi gibi boyalar 3RT, fenton reaktifine karşı dirençlidir, remazol parlak mavi B gibi boyalar, sirrus supra Mavi BBR, indantren mavisi GCD, irgalan mavisi FGL ve helizarin

mavisi BGT'nin önemli derecede renk giderilmiş olduğu bildirilmiştir. Rengin sadece giderilmesini değil kimyasal oksijen ihtiyacının (reaktif boyalar hariç), toplam organik karbon ve toksisitesinin azaltıldığına dikkat edilmelidir. İşlem, yüksek süspansiyonlu katı konsantrasyonda bile uygulanabilir ve bir belediye, fenton çamurunun kanalizasyona bırakılmasına izin verdiğinde, atık su arıtımı için tercih edilir. Biyolojik bir bakış açısından, çamurun kalitesinin iyileştirilmesinin yanı sıra fosfatların da ortadan kaldırılabileceği düşünülmektedir. En büyük dezavantajı genellikle <3.5'lik dar pH aralığı içerisinde etkili olması, çamur oluşumunu içermesi ve daha uzun reaksiyon süresi gerektirmesidir. Ozonun oksijenden ürettiği ozonla gerçekleştirilen ozonlama, çeşitli çalışanlar tarafından incelenmiş ve tekstil atıklarının renk giderme işleminin çok etkili bir yolu olduğu tespit edilmiştir [10].

Sundrarajan ve ark. [11] reaktif boyaların renk giderme işlemi için ozonlama üzerinde çalışmış ve atık maddenin renk ayrılmasının sırasıyla 37.5 mgL^{-1} ve 36 mg L^{-1}'lik bir ozon tüketiminde sarı ve mavi tonlar için 5 dakikalık temas süresinde elde edilebileceğini ve ozonasyonun etkin olduğunu ortaya koymuştur.

Sulu C.I. Reaktif mavi 15 boyar maddesinin renk giderimi, Wu ve ark. [12] tarafından boya ile ilgili olarak yalancı birinci dereceden reaksiyon olduğu süreci bulan bir yarı otomatik reaktörde çalışılmıştır. Yazarlar, ozonlama işleminin kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) etkili bir şekilde kaldırdığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, bazı yazarlar, rengi etkili bir şekilde sökerken ozonlama işleminin genelde kimyasal oksijen isteğini önemli ölçüde en aza indirmediğini bildirmiştir.

Bir çalışmada, renk giderildikten sonra pamuklu kumaşın boyanması için reaktif boya banyolarının geri dönüşümü olasılığını bilmek için Senthilkumar ve Muthukumar [13] ozon kullandı. Soğuk marka reaktif boyalar yani kırmızı 5MR ve altın sarı MR kullanılmış ve oksidasyon ozon ile gerçekleştirilmiştir.

Yazarlar, ozonlama işleminin, renk ve kimyasal oksijen talebini tamamen ortadan kaldırmak için kullanılabileceğini ve hafif tonlarla boyama gibi kritik durumlarda bile suyun tekrar kullanılabilmesi için kullanılabileceğini belirtti.

3.1.5 Elektrokimyasal Yöntem

Üçüncü bir muamele olarak elektrokimyasal yöntem de renk giderimi için kullanılır. Renk giderimi, çözünmeyen anotlarla elektro oksidasyon veya sarf malzemelerini kullanarak elektro-koagülasyon ile gerçekleştirilebilir. Demir, iletken polimer, bor katkılı elmas elektrot vb. gibi farklı deney şartlarına sahip çeşitli anot malzemeleri, boyaların elektro-bozunmasında başarıyla kullanılmıştır. Direkt Kırmızı 80'de üç farklı elektrot kullanılarak % 83-100 oranında bir renk giderme gözlenmiştir; demir, krom ile doped polipirol ve bor katkılı elmas elektrot. Bu teknik, KOİ'nin azaltılması ile çözülebilir ve çözünmeyen boyaların renk giderme işleminde etkilidir. Diğer değişkenler arasında, renk ve organik yük kaldırmanın hızı, anodun malzemesine ve çalışma potansiyeline bağlı olduğuna dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, ana dezavantajlar, yüksek elektrik maliyeti ve çamur üretimi ve aynı zamanda klorlu organik maddelerden, dolaylı oksidasyona bağlı ağır metallerden kaynaklanan kirliliktir [10].

3.1.6 İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (AOPs), bazen tek bir oksidasyon sistemi boyaların toplam ayrılması için yeterli olmadığından, birden fazla oksidasyon prosesinin aynı anda kullanılmasını içeren süreçlerdir. Bunların hepsi çok reaktif olan hidroksil serbest radikal üretiminin hızlandırılmış üretimini içerir ve ileri yükseltgenme işlemleri (AOPs) olarak adlandırılır, fenton reaktif oksidasyonu, ultraviyole (UV) fotoliz ve sonoliz gibi teknikleri içerir. Boyaları ortam sıcaklığında ve basıncında bozunmaya elverişlidirler, toksik veya biyolojik önleyici kontaminantları içeren atık akımları için biyolojik arıtma üzerinde avantaj sağlayabilirler. Gelişmiş oksidasyon işlemlerinin merkezi cazibe merkezi organik kirleticilerin genellikle CO_2'ye okside olmasıdır.

Ozon, kombine ozon ve peroksit, UV / hidrojen peroksit, UV / ozon, UV / hava ıslak hava oksidasyonu ve katalitik ıslak hava oksidasyonu gibi ultraviyole gelişmiş oksidasyon (burada hava Oksidan olarak kullanılır).

Bir çalışmada, Namboodri ve Walsh [14], UV sürecinin tek başına kullanılması durumunda sadece %10-20 renk giderme elde edildiğini, ancak peroksit ile birlikte kullanıldığında renk giderme oranının % 90'a yükseldiğini bildirmiştir.

3.1.6.1 Foto-Fenton Süreci

Foto-Fenton süreci; Bandala ve ark. [15] fenton reaksiyonunun UV ışığında, yani foto-fenton reaksiyonu olarak adlandırıldığı fenton prosesinin verimliliğini arttırdığı ve boya atık suyunun işlenmesinde etkili olduğu gösterilmiştir. Muruganandham ve Swaminathan ve ark. [16], klorotriazin reaktif azo boyasına reaktif turuncu 4'ün fotokimyasal renk giderme işlemini fenton ve foto-fenton işlemleri ile incelemişlerdir. Çözelti pH, uygulanan H_2O_2, Fe^{+2} dozu, UV ışın yoğunluğu etkileri incelenmiş ve ilk boya konsantrasyonunun arttırılmasının giderme oranını azalttığı bulunmuştur. Yazarlar, optimum koşullar altında fotoenten işleminin fenton işleminden daha verimli olduğunu önermişlerdir. Fotokatalizma, kirleticilerin bozunması için bir dizi gelişmiş oksidasyon işleminden biridir. Fotokatalizde, bir ışık kaynağından gelen ışık enerjisi, bir elektronu katalizörün valans bandından iletme bandına uyarıp hidroksil radikallerinin oluşumuyla sonuçlanan bir dizi tepkimeye sokar. Hidroksil radikalleri yüksek oksitlenme potansiyeline sahiptir ve bu nedenle oksitlenmeye neden olan çoğu organik yapıya saldırabilir. Fotokatalitik süreçte fotokatalistler olarak çeşitli kalsiyojenitler ($Ti0_2$, ZnO, ZrO_2, CeO_2, vs. gibi oksitler veya CdS, ZnS, vb. Gibi sülfitler) kullanılmıştır ve süreç, şunları içeren geniş bir renk yelpazesine uygun bulunmuştur: Doğrudan, reaktif, kova ve dağılımdır.

Bununla birlikte, genel olarak, ileri oksidasyon proseslerinin bazı istenmeyen yan ürünlerin üretilmesinin dezavantajları vardır, komple mineralizasyon mümkün değildir ve proses pH'a bağlıdır. Ayrıca, sürece bağlı olarak, sınırlama örneğin UV / H_2O_2 muamelesiyle renk gidermeyi içeren süreçte renk gidermeyi etkileyen önemli faktörlerin peroksit konsantrasyonu, muamele süresi, UV radyasyon şiddeti, pH, boya ve boya katkı maddelerinin kimyasal yapıları gibi değişkenlik gösterebilir. Gelişmiş oksidasyon prosesleri potansiyelini ispatladı ve teknik açıdan renk giderimi özellikle gelişmekte olan ülkelerin küçük ölçekli sektörleri için oldukça pahalıdır.

3.1.7 Biyolojik Arıtma

Biyolojik arıtma, boya atık su arıtımında kullanılan en yaygın ve yaygın tekniğidir [17]. Çeşitli boyaların renk giderme ve mineralizasyonu için çok sayıda türü kullanılmıştır. Metodoloji nispeten ucuz, düşük işletme maliyeti ve toksik olmayan tam cevherleşmenin nihai ürünleri gibi önemli avantajlar sunmaktadır. İşlem aerobik (oksijen varsa), anaerobik (oksijensiz) veya kombine aerobik-anaerobik olabilir.

3.1.7.1 Aerobik Arıtma

Bakteri ve mantarlar, boya atık sularını işleme kabiliyeti açısından en çok incelenen iki mikroorganizma grubudur [17]. Aerobik koşullarda, atık suyun içinde bulunan bakteriler tarafından salgılanan enzimlerin organik bileşikleri parçalaması. Çeşitli boyaları indirgeyebilen aerobik bakterileri belirleme ve izole etme çalışmaları, iki yıldan fazla süredir devam etmektedir. Kırmızı, kristal mor, pararosanilin, parlak yeşil, malakit yeşili ve etil menekşe gibi bir takım trifenil metan boyalarının Kurthia sp. Türü tarafından etkili bir şekilde renk gidermesi (%92-100) olduğu bulunmuştur. İşçiler, biyotransformasyondan sonra trifenil metan boyalarının hücresiz özütlerinin KOİ azalmasının kapsamı, etil menekşe (% 70) hariç tüm renklerde% 88'den fazla olduğu bildirildi. Bununla birlikte, sentetik boyaların, geleneksel aerobik proseste aktif çamur ile bozunmaya açık bir şekilde duyarlı olmadığına dikkat çekilmesi faydalı olacaktır. Boya renk gidermesi için aerobik bakteri soylarının geliştirilmesine çalışılması, genellikle belirli bir boya yapısında katı bir yeteneğe sahip olan belirli bir soyla sonuçlandı.

Azo ve trifenilmetan boyalarını renksiz hale getirebilen mantar soyları, çeşitli işçiler tarafından detaylı olarak incelenmiştir [18]. Çeşitli funguslar arasında, Phanerochaete chrysosporium, son yirmi yıldan beri çeşitli çalışanlar tarafından geniş bir renk yelpazesini renksizleştiren kabiliyeti açısından kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [19]. Kirleticilerin konsantrasyonu, boya konsantrasyonu, atık suyun başlangıç pH'sı ve sıcaklığı gibi çeşitli faktörler renk giderme işlemini etkiler. Mantar tedavisinden sonra atığın diğer mikroorganizmalar tarafından işlenebilme kabiliyetinde bir iyileşme gözlenebileceği öne sürülmüştür [20]. İşlemler bazı boyalar için uygun olmakla birlikte, çoğu biyolojik parçalanmaya karşı dirençlidir veya aerobik koşullar altında dönüşümsüzdür.

3.1.7.2 Anaerobik Arıtma

Çok çeşitli sentetik boyaların bozunması için anaerobik arıtma uygulamalarının potansiyeli, Delee ve arkadaşları [21] tarafından iyi gösterilmiştir ve kurulmuştur. Yakın geçmişte, aerobik koşullardaki boyaları renksizleştirmek için yapılan bazı çabalar başarıyla sonuçlansa da, çoğu azo boyasının geleneksel aerobik sistemlerde biyo-bozunabilirliğine dair genel algı hala devam etmektedir. 1970'lerin başından itibaren azo boyalarının anaerobik renk giderme üzerine yaptığı araştırmalardan bu yana çeşitli başarılı çalışmalar bildirilmiştir. Bir çalışmada Razo-Flores ve ark. [22], metanojenik granüler çamur kullanılarak anaerobik koşullar altında iki tane azo boyanın mordant turuncu 1 ve azodisalisilatın indirgenip renksizleştirilebileceğini bulmuşlardır. Gupta, Suhas/Journal of Environmental Management Tekstil atıklarının anaerobik arıtımı üzerine yapılan bir derlemede, Delee ve ark [21], anaerobik arıtmanın avantajlarının BOİ seviyelerinin etkin ve ucuz çıkarılmasıyla boyaların redüktöre renksizleşebileceğini, ağır metallerin sülfat redüksiyonu ile tutulabileceğini, yüzey aktif cisimleri ile köpürme problemi yaşamayacağını, yüksek atık sıcaklıklarının elverişli olabileceğini pH atıksu asitlendirilebilir ve refrakter organik maddelerin bozunması başlatılabilir (örneğin yüzey aktif maddeler, klorlu aromatikler). Bununla birlikte, BOİ giderilmesinin yetersiz olabileceği, boyaların ve diğer refrakter organiklerin mineralize olmadığı, besin maddelerinin uzaklaştırılmadığı ve sülfatların sülfit oluşturduğu yönünde dezavantajlar öne sürülmüştür.

3.1.7.3 Kombine Aerobik-Anaerobik Arıtma

Tekstil atıklarından renkli bileşiklerin iyileştirilmesi için aerobik ve anaerobik tedavi kombinasyonlarının cesaret verici sonuçlar vermesi önerilir. Bu sistemin bir avantajı, genellikle farklı organizmaların sinerjik eylemlerinden dolayı elde edilen tam cevherleşmedir [23]. Ayrıca, azo bağının indirgenmesi, anaerobik biyoreaktörlerdeki indirgeme koşulları altında elde edilebilir [24] ve ortaya çıkan renksiz aromatik aminler aerobik koşullar altında mineralize edilebilirler, böylece kombine anaerobik-aerobik azo boya arıtma sistemi caziptir. Bu nedenle, boya atıksularının arıtılması için aerobik bir muamele sonrası bir anaerobik renk giderme işlemi önerilmektedir.

Genellikle boyaların konsantrasyonu, atık suyun başlangıç pH'sı ve sıcaklığı gibi faktörler renk giderme işlemini etkiler. Bu metodoloji maliyet açısından rekabetçi ve biyolojik olmasına rağmen muameleler boyaların çeşitliliği için uygundur.

Biyolojik arıtmanın temel dezavantajları boyaların düşük biyolojik olarak parçalanabilirliği, tasarım ve çalışma esnasında daha az esneklik, daha geniş alan gereksinimi ve renk giderme için daha uzun zamanlardır. Fermantasyon prosesleri, sıvı haldeki fermantasyonlarda sürekli olarak atıklardan boyaları uzaklaştırmak imkansız hale getirir.

BÖLÜM 4

ADSORPSİYON

4.1 Genel

Adsorpsiyon işlemi renk giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, boya giderimi için yaygın olarak kullanılanların yanı sıra atık su arıtımında geniş uygulama alanı olan süreçlerden biridir [25]. Adsorpsiyon terimi, bir malzemenin katı veya sıvı bir çevreden katı bir yüzeyde yoğunlaştırıldığı bir işlemi ifade eder. Suyun arıtımında karbon adsorpsiyonu geçmişi antik çağlara kadar uzanır. Gözenekli karbonlardaki adsorpsiyon M.Ö. 1550 gibi erken bir tarihlerde tanımlanmıştır. Antik bir Mısır papirüsünde ve daha sonra tıbbi amaçlı çoğunlukla Hippocrates ve Pliny the Elder tarafından yapıldı. Bununla birlikte, bilimsel kayıtlarda adsorpsiyon fenomeni [26] C.W. Scheele tarafından 1773 yılında karbon maruz kalmış gazlar için gözlenmiştir. Bunu, 1785 yılında Lowitz tarafından, odun kömürü ile sudan renk ve koku üreten bileşiklerin geri dönüşümlü olarak çıkarılmasıyla ilgili gözlemler izledi. 1792'de Larvitz ve 1793'te Kehl, sırasıyla sebze ve hayvansal kömürlerle benzer bir fenomen izledi. Bununla birlikte, yüzey akümülasyonunu molekül içi penetrasyondan ayırmak için adsorpsiyon terimini 1881'de ilk kez tanıtan Kayser idi. Bir adsorpsiyon işleminin temel özelliğinin malzemenin yüzey birikimi olduğunu öne sürdü. Şu anda iki tür adsorbsiyonu birbirinden ayırmak alışılmış bir şeydir. Katı yüzey ile adsorbe edilen moleküller arasındaki çekim doğada fiziksel ise, adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon (fizyosorpsiyon) adı verilir. Genellikle, fiziksel adsorpsiyonda, adsorbe edilmiş moleküller ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri van der Waals kuvvetleri olup doğada zayıf oldukları için geri dönüşümlü adsorpsiyona neden olurlar.

Öte yandan çekim kuvvetleri kimyasal bağlamaya bağlı olduğu için, adsorpsiyon işlemi kimyasal emilim olarak adlandırılır. Kimyasal absorpsiyonda bağlanmanın daha yüksek mukavemeti göz önüne alındığında, katı adsorbe edilmiş türlerin katı yüzeyden uzaklaştırılması zordur.

İyon değişimi temel olarak, çözeltiden bir iyonun hareketsiz bir katı parçacığa tutturulmuş benzer şekilde yüklü bir iyon ile değiştirildiği, geri dönüşümlü bir kimyasal işlemdir.

İyon alışverişi [27] kesikli ve sabit yataklı proseslerdeki adsorpsiyon ile birlikte çeşitli ortak özelliklere sahiptir ve birleşik bir iyileştirmenin yüksek kalitede suya sahip olması için "sorpsiyon prosesi" olarak gruplandırılabilirler. İyon değişimi renklerin uzaklaştırılması için çok verimli bir şekilde kullanılmıştır.

İyon değişiminin şimdiye kadar en yaygın kullanımı içme suyu arıtımındaki yumuşatma, yani sodyum karşılığında kalsiyum, magnezyum ve diğer çok değerli katyonların uzaklaştırılması alanındadır. Boyaların giderilmesi için iyon değişimini kullanarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır [28]. Delval ve ark. [29], nişasta zenginleştirilmiş unun NH_4OH varlığında çapraz bağlama maddesi olarak epiklorohidrin kullanılarak bir çapraz bağlama reaksiyonu ile nişasta bazlı polimerleri hazırlamıştır. Çeşitli bileşimlerle çapraz bağlanmış nişasta malzemelerinin verim, mobilite ve yapısal özellikleri araştırılmış ve yazarlar bu sorbentlerin yapısı, hareketliliği ve çapraz bağlanma dereceleri arasında bir korelasyon bulmuştur. Sulu çözeltilerden çeşitli boyaların geri kazanılması için, üçüncül amin grupları içeren bu çapraz bağlantılı nişasta esaslı maddeler kullanılmıştır. Yazarlar sorpsiyon mekanizmasının polimerin yapısıyla ilişkili olduğunu önermişlerdir.

Bir adsorbentin en önemli özelliklerinden biri, çoğunlukla adsorpsiyon izotermlerinden hesaplanan birikebilecek adsorbat miktarıdır. Adsorpsiyon izotermleri, bir adsorban birimi başına adsorbat miktarı ve denge çözelti konsantrasyonu arasındaki sabit sıcaklık denge ilişkisidir. Freundlich ve Langmuir denklemleri gibi bu fonksiyonu tanımlayan birçok denklem veya model mevcuttur. Biyolojik parçalanması zor olan boyalar genellikle adsorbanlar kullanılarak uzaklaştırılabilir.

İyi bir adsorban genel olarak gözenekli bir yapıya (yüksek yüzey alanı oluşturur) sahip olmalıdır ve adsorpsiyon dengesinin kurulması için gereken süre mümkün olduğunca az olmalıdır, böylece boya atıklarını çıkarmak için daha kısa sürede kullanılabilir. Genellikle boya için atık su arıtımında kullanılan adsorbentlerden bazılarına değinilecektir.

4.2 Genel Olarak Atık Su Arıtımında Kullanılan Adsorbentler

Atık su arıtımında kullanılan adsorbentlerin bazıları aşağıda verilmektedir.

4.2.1 Alümina

Sentetik gözenekli kristal bir jeldir ve 200-300 m^2 g^{-1} aralığında yüzey alanına sahip farklı boyutlardaki granüller şeklinde mevcuttur [30]. Kaolinit ve normal olarak yüzey alanına sahip olan kirlenen doğal olarak oluşan gözenekli kristal halindeki alüminyum oksit, 25 ile 250 m^2 g^{-1} arasındadır. Alümina çeşitli çalışmalarda bulundu [31].

4.2.2 Silika Jel

Kolloidal silisik asidin koagülasyonu ile hazırlanan silika jel farklı boyutlarda gözenekli ve kristal olmayan granüllerin oluşumuyla sonuçlanır. 250 ila 900 m^2 g^{-1} arasında değişen alümina ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir yüzey alanı [30] gösterir. Çeşitli işçiler, örneğin Allingham ve ark. [32] çalışmasına göre, bazik boyaların silika üzerine adsorpsiyonu, adsorpsiyon kapasiteleri yüksek olmasına karşın, silisyumun pahalı adsorbent olması dezavantajını tespit etmişlerdir.

4.2.3 Zeolitler

Zeolitler, doğal olarak bulunur ve sentetik olarak da hazırlanmış, önemli miktarda mikro gözenekli adsorbenttir. Bunlar aynı zamanda seçici adsorbanlar olarak kabul edilir, iyon değişim [33] ve ayrıca moleküler adsorpsiyon özelliklerini gösterir. Boyaların uzaklaştırılması için birkaç zeolit kullanılmıştır [34].

Zeolitlerin 1934 yılında Adams ve Holmes tarafından fenol-formaldehit reçinelerinin katyon değişimi özellikleri sergilediği gösterilmiştir. Bu, polistiren sülfonat, sülfonatlı fenolik reçine, fenolik reçine, polistiren fosfonat, polistiren amidoksim, polistiren esaslı trimetil benzil amonyum, epoksi-poliamin gibi bir katyon veya anyon değiştirme mekanizması yoluyla adsorbent olarak kullanılan farklı bir reçinenin geliştirilmesine yol açmıştır. Boyaların giderilmesi için birçok değişim reçinesi oldukça verimli bir şekilde kullanılmıştır [35].

4.2.4 Aktif Karbon

Aktif karbon, bilinen en eski adsorbenttir ve genellikle iki temel aktivasyon yönteminden birini kullanarak kömür, hindistancevizi kabukları, linyit, ahşap vs.'den hazırlanır, bunlar; fiziksel ve kimyasal [25]. Genel olarak, fiziksel aktivasyon gerektirir.

Kimyasal aktivasyona kıyasla yüksek sıcaklık ve daha uzun aktivasyon süresine sahip olmakla birlikte, kimyasal aktivasyonda aktif karbonun kimyasal ajanlarının kullanımından dolayı kapsamlı bir yıkamaya ihtiyacı vardır. Yöntemlerden herhangi biri tarafından oluşturulan ürün aktif karbondur ve normalde 500 ila 2000 m^2g^{-1} arasında geniş bir yüzey alanına sahip çok gözenekli bir yapıya sahiptir. Aktif karbonda adsorpsiyonun van der Waals kuvvetleri vasıtasıyla gerçekleştiği için genellikle seçici olmadığı bulunmuştur. Kömürün koku ve tadı kaldırma kabiliyeti yüzyıllar önce kaydedilmiştir. Literatürde [36], M.Ö. 200'den itibaren bir Sanskritçe elyazmasına göre "suyun bakır kaplarda tutulması, güneş ışığında bulunması ve kömürle filtrelenmesi iyi" olarak göstermektedir. Bununla birlikte, ticari aktif karbon geliştirmeleri [37] 1900 ve 1901'de patentli olan Raphael von Ostrejko'ya gider. Su arıtımı için aktifleştirilmiş karbonun uygulanabilirliği çeşitli çalışanlar tarafından gösterilmiştir.

Çalışmalar, aktifleştirilmiş karbonların, genel olarak farklı boyaların uzaklaştırılması için iyi bir materyal olduğunu göstermiştir; ancak, bazen kullanımı yüksek maliyet açısından kısıtlanmıştır. Ayrıca, kullanıldıktan sonra aktifleştirilmiş karbonlar (atık suyun arıtılması) bitkin hale gelir ve artık boyaları daha fazla adsorbe etme yeteneği kalmaz.

Aktif karbon bittikten sonra, suyun saflaştırılmasında daha ileri kullanım için yeniden oluşturulması ve termal, kimyasal, oksidasyon, elektrokimyasal gibi çeşitli yöntemler [36] bu amaçla kullanılmıştır. Aktif karbon yenilenmesinin maliyet eklediğini, ayrıca herhangi bir rejenerasyon işleminin karbon kaybına yol açtığını ve rejenere ürünün kullanılmamış aktifleştirilmiş karbona kıyasla biraz daha düşük bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olabileceğini belirtmekte fayda vardır. Bu Ali I. ve arkadaşları tarafından [38], çeşitli çalışanlar tarafından düşük adsorpsiyonlu düşük adsorbentlerin adsorpsiyon işlemi ile kirleticilerin kontrolündeki karbonları değiştirilmesi ve hazırlanmasına yönelik girişimlerde bulunmuşlardır.

4.2.5 Düşük Maliyetli Alternatif Adsorbanlar

Doğal malzemeler veya endüstrilerin veya daha az maliyetli sentetik olarak hazırlanmış malzemelerin atıkları / yan ürünleri veya adsorbent olarak küçük bir muameleden sonra genellikle düşük maliyetli adsorbanlar (LCA) olarak adlandırılır. Bir protokolün, araştırmacılar tarafından genel olarak benimsenen düşük maliyetli adsorbentlerin geliştirilmesi, kullanımı ve uygulanması için sayısız çalışma Gupta ve ark. [38] tarafından önerilmiştir. Literatürde bildirilen LCA'lere genellikle benzer şekilde geniş kullanımlarından dolayı aktif karbonlar için ikame maddeleri denir; bununla birlikte, geniş ve daha net bir şekilde, hepsi pahalı adsorbentlerin yerini almıştır. Bu düşük maliyetli alternatif adsorbentler ya (i) kullanılabilirlik temelinde, yani, (a) ahşap, turba, kömür, linyit gibi doğal malzemelerden olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilirler. b) Endüstriyel / Tarımsal / Evsel atıklar veya cüruf, çamur, uçucu kül, küspe fıskiyesi, kırmızı çamur vb. Yan ürünler ve (c) Sentezlenmiş ürünler; veya (ii) doğalarına göre, yani (a) İnorganik ve (b) Organik olarak düşük maliyetli alternatif adsorbentleri tartışan bazı incelemeler mevcuttur. Örneğin, düşük maliyetli adsorbanlarla metallerin uzaklaştırılması üzerine güzel bir inceleme, Bailey ve ark. [38] tarafından sunulmuştur. Babel ve Kurniawan [39] tarafından ağır metal giderimi için düşük maliyetli adsorbanlara genel bir bakış sunulmuş ve metabolik olarak aktif, canlı olmayan, mikrobiyal veya bitki kökenli biyokütle ile ağır metal çıkarımı organik kirleticilerin uzaklaştırılması için mantar, maya ve bakterilerin kullanıldığı biosorpsiyon uygulaması Aksu [40] tarafından gözden geçirilmiştir.

Boyar maddelerin uzaklaştırılması için çeşitli geleneksel olmayan düşük maliyetli adsorbentlerin fizibilitesi, boyalar ve metaller gibi çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması için talaşın muhtemel kullanımı hakkında Crini [41] tarafından güzel bir eleştiri, adsorbanlar olarak polisakkarit esaslı materyallerin kullanımı gözden geçirilmiş ve metal uzaklaştırma için kitosan uygulaması tartışılmıştır. Ayrıca, geleneksel (tarım ve ahşap endüstrisinden) ve konvansiyonel olmayan (belediye ve endüstriyel organik kirletici maddeleri, boyaları, uçucu organik bileşikleri ve ağır metalleri uzaklaştırmak için çeşitli sulu arıtım proseslerinde uygulanabilen aktif karbonun hazırlanması için çeşitli aktiviteler tartışılmıştır. Bu incelemenin amaçlarından biri, okuyuculara düşük maliyetli adsorbanlar ve boya atıksu arıtmasının neden ve neler olduğunun gösterilmesi olarak adım adım yaklaşım ile kabaca bir fikir vermektir. Boya atık suyunun arıtılmasına yönelik çeşitli yöntemler arasında, pahalı olmayan atık/az kullanılan malzemeleri de içeren kaynaklarımızın mümkün olan en iyi şekilde kullanılabileceği, ucuz tekniklerle birleştirileceği düşünülmektedir. Araştırmacılara, adsorbent olarak kullanılabilecek en fazla materyal hakkında giderek daha fazla bilgi sahibi olmak amaçlanmıştır.

4.3 Adsorpsiyon Yöntemleri

4.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbat molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Fiziksel adsorpsiyon fizisorpsiyon olarak da bilinir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşme zayıftır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyon işlemi için adsorpsiyon ısısı -20 kJ mol^{-1} civarındadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve bu tür adsorpsiyon kısa sürede meydana gelir. Sıcaklık artışıyla birlikte genellikle fiziksel adsorpsiyon azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında da olabilir [42], [43].

Fizosorbsiyon veya fiziksel adsorpsiyon, genellikle bir atık sudaki çözünmüş boyaların konsantrasyonunu hızla düşürmek için etkili bir yöntem olarak düşünülmektedir [44]. Şu özelliklere sahiptir:

I) Düşük sıcaklık, her zaman adsorbatın kritik sıcaklığının altında

Ii) Etkileşim tipi: Moleküller arası kuvvetler (Van der Waals kuvvetleri)

Iii) Düşük entalpi: ΔH <20 kJ / mol

Iv) Adsorpsiyon, çok tabakalı

V) Düşük aktivasyon enerjisi

4.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımının olduğu, daha kuvvetli kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyon çeşididir. Kemisorpsiyon olarak da bilinir. -200 $kJmol^{-1}$ civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalardır. Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbanla adsorbat arasında bağlanma çok kuvvetli olduğundan olay tersinir değildir [42], [43].

Fiziksel adsorpsiyona zıt olarak bir kimyasal bağ oluştururlar [44]. Şu şekilde karakterize edilir:

I) Yüksek sıcaklıklar.

Ii) Etkileşim türü: güçlü; Adsorbat ile yüzey arasındaki kovalent bağ.

Iii) Yüksek entalpi: ΔH ~ 400 kJ / mol

Iv) Adsorpsiyon sadece tek katmanlı bir yerde gerçekleşir.

V) Yüksek aktivasyon enerjisi.

Çizelge 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karekteristikleri [45]

Fiziksel Adsorpsiyon	**Kimyasal adsorpsiyon**
Adsorpsiyon entalpisi 20 kJ mol^{-1} civarındadır. Düşük adsorpsiyon entalpisi karakteristiktir. Adsorpsiyon tersinirdir ve hızlı gerçekleşir.	Adsorpsiyon entalpisi 80–200 kJmol^{-1} aralığındadır. Yüksek adsorpsiyon entalpisi karakteristiktir. Adsorban üzerine adsorbat bağlanması daha kuvvetlidir ve eşitlik yavaş ve tersinir değildir.
Adsorpsiyon adsorbatın kaynama noktası altında gerçekleşir.	Adsorpsiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşir.
Önemli miktarda aktivasyon enerjisi gerektirmez.	Aktivasyon enerjisine bağlıdır.
Genellikle çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.	Adsorpsiyon çoğunlukla tek tabakalıdır
Yüzeydeki adsorpsiyon miktarı adsorbatın bir fonksiyonudur.	Adsorpsiyon miktarı adsorbat ve adsorbanın her ikisine de bağlıdır.
Adsorbat basıncının artmasıyla adsorplanan miktarı da artar.	Adsorbat basıncının artmasıyla adsorplanan miktar azalır.

4.3.3 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorban ile adsorbat yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [46].

4.3.4 Biyolojik Adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon, biyolojik sistemler tarafından metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması olarak tanımlanır. Biyosorpsiyon olarak da adlandırılır. Mikroorganizmaların biyosorban olarak ağır metal gideriminde kullanımı, yüksek performans ve düşük adsorban maliyetleri nedeni ile cazip bir alternatif olarak görülmektedir. Biyosorpsiyon metodunda, mikroorganizmaların canlı veya ölü; tutulmuş veya serbest olarak kullanmak mümkündür. Metal iyonlarının biyosorpsiyonu genel olarak; adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleks oluşumu, mikro çökelme, indirgenme, metilasyon, çözünürlük, biyoakümülasyon, olaylarını içermekte olup, hızlı ve tersine döndürülebilen bir olaydır [46].

4.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon bir yüzey fenomeni olduğu için, adsorpsiyon derecesi adsorpsiyon için mevcut olan toplam yüzey alanının parçası olarak tanımlanan spesifik yüzey alanı ile orantılıdır [37, 38]. Böylece daha ince bölünmüş ve daha gözenekli bir katı adsorbentin birim ağırlığı başına elde edilen adsorpsiyon miktarı daha büyüktür [47]. Yüzeye major katkı moleküler boyutların gözeneklerinde bulunur. Örneğin, atık su arıtımında kullanılan birkaç aktif karbonun yüzey alanı, ortalama parçacık çapı yaklaşık 1.6 mm ve yoğunluk 1.4 g/cm^3 olan yaklaşık 1.000 m^2/g'dır. Küresel parçacıklar varsayılarak, toplam yüzeyin yalnızca yaklaşık % 0.0003'ü karbon parçacığının dış yüzeyidir [48].

Adsorbe maddenin fizikokimyasal yapısı hem adsorpsiyon hızını hem de kapasiteyi büyük ölçüde etkiler. Çözeltinin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini büyük ölçüde etkiler. Genel olarak, bir çözünen maddenin adsorpsiyon derecesi ile adsorpsiyonun gerçekleştiği çözgen içindeki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki beklenebilir. Oran içerisindeki nakliye ile orantı kontrol edilirse, molekül boyutu da, adsorban materyalin gözenekli organik çözünür maddelerin alınma oranına ilişkin olduğu için önemlidir. Bu durumda, reaksiyon adsorbat molekülünün azalmasıyla genellikle daha hızlı ilerleyebilir [47],.

Çözeltinin pH'sı adsorpsiyon derecesini etkiler, çünkü adsorbanın yüzey yük dağılımı değişebilir (hammaddelerin bileşimi ve aktivasyon tekniği nedeniyle), adsorbat fonksiyonel gruplarına göre adsorpsiyon derecesi değişir [39, 44-46].

Örneğin, Hamdaoui [49], metilyon mavisinin talaş üzerine ve ezilmiş tuğla üzerine adsorpsiyonunun artan pH ile (9 değerine kadar) arttığını göstermiştir. pH için, 5'ten küçük her iki adsorbent de pozitif yüklüdür: bu durumda, adsorpsiyon azalmıştır; çünkü metilen mavisi bir katyonik boya olmaktadır. Bir diğer önemli parametre sıcaklıktır. Adsorpsiyon reaksiyonları normal olarak ekzotermiktir; bu nedenle adsorpsiyon derecesi genellikle azalan sıcaklık ile artar.

Son olarak, adsorpsiyon, organik ve inorganik bileşiklerin konsantrasyonundan etkilenebilir. Adsorpsiyon işlemi, suda ve atık suda tipik olarak bulunan birçok bileşiğin bir karışımından kuvvetle etkilenir. Bileşikler karşılıklı olarak adsorpsiyonu artırabilir, nispeten bağımsız olarak hareket edebilir veya birbirine müdahale edebilir. Çoğu durumda, bundan sonra da gösterildiği gibi, doğal organik madde, yüzey sularında ve atık sularda ortaya çıkan bileşiklerin adsorpsiyonunu olumsuz bir şekilde etkiler.

4.4.1 Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon işlemine etki eden önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklık çözelti fazındaki iyonların veya moleküllerin iyonlaşması ve çözünmesi üzerine etki ederken adsorban üzerinde de gözenek çapında değişikliklere sebep olabilmektedir. Endotermik veya ekzotermik sistemlerde, adsorban ve adsorbat türüne göre sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesini arttırıcı veya azaltıcı yönde etkisinin olduğu gözlemlenmiştir [50].

4.4.2 pH

Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini belirlediğinden adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetini değiştiren bir etki yapmaktadır. Düşük pH değerlerinde çözeltide daha fazla pozitif yüklü iyon bulunması, negatif yüklü iyonlar ile pozitif yüklü adsorban yüzeyleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırmaktadır [51].

4.4.3 Adsorbanın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı

Adsorpsiyon ara yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan adsorbanın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyonun hızı ve verimi üzerinde etkilidir. Ayrıca adsorpsiyon işlemi üzerinde; yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik ve aktif yüzey yerleri önemli etkiye sahiptir. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon yüzdesi karşılaştırıldığında gerçek sistem ve adsorbanın maksimum kapasitesinin tahmini hakkında bilgi verir [52].

4.4.4 Adsorplanacak Maddenin (Adsorbat) Yapısı

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon verimi artar. Adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyon hızını etkiler. Molekül büyüklüğü adsorbatın molekül ağırlığıyla ilişkilidir, molekül ağırlığı ise molekülün hareket edebilme özelliğini etkilemektedir. Bunun gözenek difüzyonu üzerine etkisi önemlidir. Bir maddenin adsorplanma verimi molekülün kimyasal yapısına bağlıdır. Dallanmış zincirler düz zincirlerden daha az adsorplanır [46].

4.4.5 Çözünmüş Maddelerin Karışımı

Her türlü atık suyun çözünmüş madde içerikleri, molekül yapıları, çözelti yoğunluk dağılımları farklılık gösterir, dolayısıyla adsorpsiyon davranışları da buna bağlı olarak farklıdır. Çözünmüş maddeler arasındaki adsorbe olma farklılığı, atık sudaki bir maddenin daha iyi tutunurken diğerlerinin tutunamamasına ya da tek başına çözünmüş iken tutunduğundan daha iyi bir verime ulaşmasına neden olabilir. Karışım halindeki maddelerde, her birinin adsorpsiyon hızı ve kapasitesi açısından diğerleri ile yarışmaktadır [46].

4.4.6 Temas Süresi

Adsorban ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir ve süre ilerledikçe azalır ve hatta sabitlenir. Adsorpsiyon işleminde optimum temas süresinin bulunması özellikle adsorbat niteliğine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir [52].

4.5 Adsorpsiyon Kapasitesi

Katı-sıvı bir sistemde, adsorpsiyon çözeltinin çözeltiden uzaklaştırılmasına ve katı yüzeyde birikmesine neden olur. Solüsyonda kalan çözünen madde, katı fazda adsorbe edilen ile dinamik bir denge oluşturur [53]. Hem adsorbe edilen maddenin hem sıcaklığı hem de konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir adsorbent tarafından alınabilen adsorbat miktarı ve işlem sabit sıcaklıkta, genel eşitlik değerine göre bir adsorpsiyon izoterm ile tarif edilebilir. (4.1):

$$q_{t=}\frac{(C_0-C_t)V}{m} \quad (4.1)$$

Burada, q_t (mg / g) adsorbentin birim kütlesinin t zamanındaki miktarıdır, C_0 ve C_t (mg / L) sırasıyla adsorbatın başlangıç ve t zamanındaki konsantrasyonudur, V, çözeltinin hacmidir (L) ve m adsorban kütlesi (g) 'dir.

4.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işlemini kinetik açıdan değerlendirmek için etkin adsorbat - adsorban temas süresi yani alıkonma süresinin belirlenmesi gerekir. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için önerilmiş pek çok kinetik model mevcuttur. Ancak özellikle çözeltide gerçekleşen işlemlerde yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, ve parçacık içi difüzyon modelleri daha çok tercih edilirler [53].

4.6.1 Yalancı Birinci Mertebe Modeli

Yalancı birinci mertebe kinetiği özellikle hızlı gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinin ifade edilmesinde kullanılır. Lagergren hız eşitliği olarak da bilinen doğrusal yalancı birinci mertebe modelini veren eşitlik (4.2) aşağıda gösterilmiştir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \qquad (4.2)$$

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

t : Zaman (dk),

q_t : t anında adsorplanmış adsorbat miktarı (mg g^{-1})

k_1 : Yalancı birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})

Eşitlik (4.2)'ten de görüldüğü gibi $\ln(q_e - q_t)$ – t arasında çizilen grafik negatif eğimli bir doğruyu verecektir. Bu doğrunun eğiminden hız sabiti k_1 ordinatı kestiği noktadan da q_e değerleri hesaplanabilir [47].

4.6.2 Yalancı İkinci Mertebe Modeli

Yalancı ikinci mertebe modeli Ho ve McKay tarafından önerilmiştir. Özellikle asit boyar maddelerin bu modeli izlediği görülmüştür [40]. Yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliğinin doğrusal formu (4.3) eşitliğinde gösterilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (4.3)$$

Bu eşitlikte;

k_2: Yalancı ikinci mertebe hız sabiti (g mg^{-1} dk^{-1}) dir.

Eşitlik (4.3) ifadesindeki t/q_t değerleri zamana karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden denge anında birim adsorban tarafından yüzeyde tutulmuş adsorbat miktarını veren q_e değeri, ordinatı kestiği noktadan yalancı ikinci mertebe hız sabiti k_2 değeri hesaplanabilir [47].

4.6.3 Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyon modeli difüzyon mekanizmasını incelemek için Weber ve Morris tarafından geliştirilmiş bir kinetik modeldir. Adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin sulu çözeltiden adsorban yüzeyine ve oradan da varsa gözenekler içine ilerlemesini içeren çok aşamalı bir işlemdir. Özellikle gözenek içinde ilerleme yavaş biçimde gerçekleşeceğinden hız belirleyici aşamanın bu olduğu kabul edilmektedir [54]. Parçacık içi dağılım modeli (4.4) eşitliği ile ifade edilir:

$$q_t = k_p t^{0,5} + c \qquad (4.4)$$

kp : Parçacık içi dağılım hız sabiti (mg g $^{-1}$ dk$^{-0,5}$)

C : Adsorpsiyon işleminin tabaka kalınlığını gösteren sabit

Eşitlik (4.4)'de verilen ifadeye göre t ^{0,5} değerlerine karşı q_t grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden k_p hız sabiti, ordinatı kestiği noktadan da tabaka kalınlığını gösteren C sabiti bulunur. Genellikle boyar maddelerin su ortamında adsorpsiyon işlemi için incelenen parçacık içi difüzyon modeli, çoklu doğrusal korelasyon gösterir [54]. Bunun sebebi adsorpsiyonun aşama aşama gerçekleşmesidir. İlk aşamada adsorbat moleküllerinin çözeltiden adsorban yüzeyine transferi gerçekleşir ve bu kısma karşı gelen eğim oldukça diktir. İkinci kısım moleküllerin yüzeyden adsorbanın gözeneklerine dağılımının gerçekleştiği kısımdır.

Üçüncü aşama ise denge haline karşı gelir ve eğimi oldukça küçüktür. Adsorbat molekülleri adsorban üzerindeki ve gözeneklerindeki aktif bölgelere tutunmuş, parçacık içi dağılım yavaşlamış ve çözeltideki adsorbat miktarı azalmıştır.

4.6.4 Elovich Modeli

Elovich hız denklemi adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili bir başka kinetik modeldir. 1934'de Zeldowitsch tarafından kemisorpsiyon kinetiğini açıklamada kullanılmıştır [55]. Elovich kinetik modeli aşağıdaki (4.5) eşitliğinde gösterilmiştir;

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \qquad (4.5)$$

α : Başlangıç adsorpsiyon hızını ifade eden Elovich sabiti (mg g^{-1} dk^{-1})

β : Adsorbanın yüzey kaplanmasının büyüklüğünü gösteren Elovich sabiti (mg g^{-1})

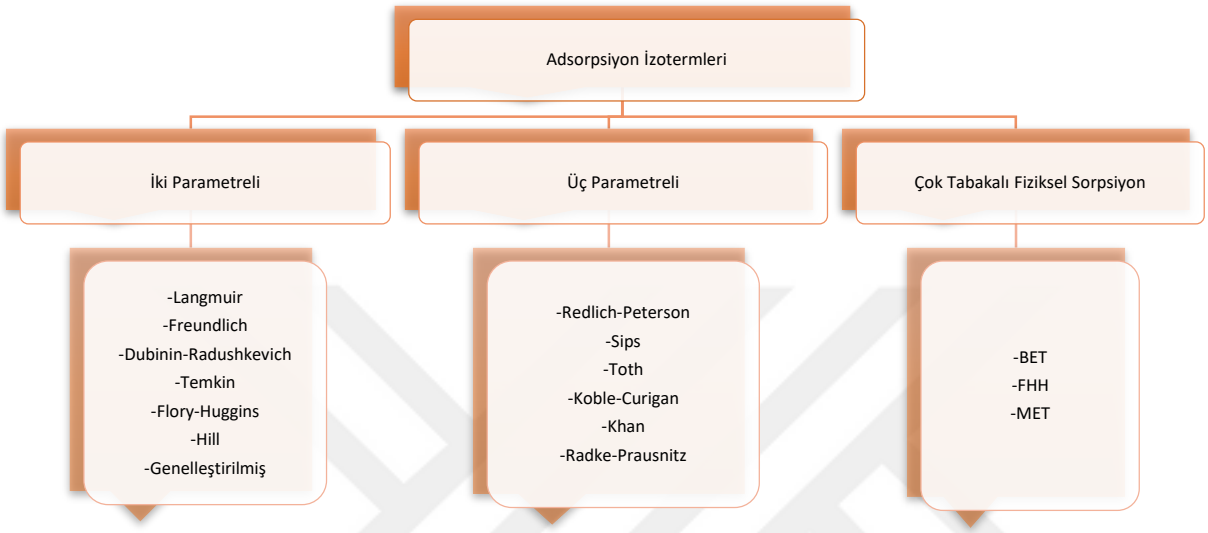
Eşitlik (4.5)'dan yararlanarak α ve β sabitlerini hesaplayabilmek için q_t ile $\ln_t$ arasında çizilen gafikten yararlanılır. Bu pozitif eğimli bir doğrudur ve doğrunun eğiminden β, ordinatı kestiği noktadan α sabiti bulunur [56].

4.7 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH'da bir maddenin sulu ortamdan katı faza olan hareketliliği, tutunmayı veya katı fazdan sulu faza salımını açıklamakta önemli bir yere sahiptir. Adsorplanan ile çözeltide kalan arasındaki orana bağlı adsorpsiyon eşitliği, adsorbat içeren faz uygun süre boyunca adsorban ile temas ettiğindeki çözeltideki adsorbat konsantrasyonunun ara yüzey konsantrasyonu ile dinamik dengede olmasına göre belirlenmiştir. Termodinamik varsayımlar ile adsorpsiyonun fizikokimyasal parametreleri adsorbanın yüzey özelliği, yatkınlığı ve adsorpsiyon mekanizması için fikir verir. Çeşitli yaklaşımlarla adsorpsiyon işlemini açıklamak için öne sürülmüş pek çok izoterm modeli mevcuttur. Bu izoterm modellerinin en çok bilinenleri; -Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, DubininRadushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins ve Radke şeklinde özetlenebilir. Tüm bu izoterm modelleri kullandıkları yaklaşımlar göz önüne alınarak üç temel yaklaşım ile formüle edilmişlerdir. Kinetik düşünce ilk yaklaşımdır. Bu sayede, adsorpsiyon eşitliği adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olduğu dinamik eşitliği tanımlar.

İkinci temel yaklaşım ise çok sayıda izoterm modeli türetilmesini sağlayan termodinamiktir. Üçüncü yaklaşım ise birden fazla yaklaşımın türetilmiş halidir. Buna göre izoterm modelleri 3 ana sınıfa ayrılmıştır [57].

Çizelge 4.2 Adsorpsiyon izoterm modellerinin sınıflandırılması [57]



4.7.1 İki Parametreli Adsorpsiyon İzotermleri

İki parametreli adsorpsiyon modelleri olarak sınıflandırılan izoterm modellerine ait temel eşitlikler Çizelge 4.2'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Ayrıca iki parametreli izoterm modelleri ile ilgili genel bilgilerde özetlenmiştir [57].

4.7.1.1 Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir adsorpsiyon izotermi, ilk olarak aktive edilmiş karbon üzerinde gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak için geliştirilmiş, ve çeşitli biyo-sorbanların performansını karşılaştırmak için kullanılmıştır. Bu deneysel model adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu (adsorblanan tabakanın kalınlığının bir molekül olduğunu) kabul eder [57].



Şekil 4.1 Langmuir izoterm modeli [57]

Langmuir izotermi, her molekülün (tüm bölgeleri aynı adsorbat afinitesine sahip) sabit entalpi ve sorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip olduğunu ve yüzey düzleminde adsorbat difüzyonunun olmadığı homojen bir adsorpsiyon kabulüne dayanır. Grafiksel olarak bir molekülün bir bölgeyi kaplaması sonrası başka adsorpsiyon gerçekleşmediği, eşitliğin artış sonrası doygunluk noktasına gelerek sabitlenmesi şeklinde karakterize edilir. Ayrıca, Langmuir teorisine göre, mesafenin artması moleküllerarası çekim kuvvetlerinin azalmasını sağlar [57].

4.7.1.2 Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izotermi ideal olmayan, geri dönüşümlü ve tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan adsorpsiyonu açıklayan bilinen en eski eşitliktir. Bu deneysel model, heterojen yüzey üzerindeki homojen olmayan adsorpsiyon ısısı dağılımı ve afinitesi ile çoktabakalı adsorpsiyona uygulanabilir. Tarihsel olarak, hayvansal kömür adsorpsiyonu için geliştirilmiştir ve farklı çözelti konsantrasyonları için adsorban üzerindeki adsorbat oranının sabit olmadığını göstermiştir.

Bu açıdan, adsorplanan miktar tüm bölgelerde gerçekleşen adsorpsiyonun toplamıdır ve adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon süreci tamamlanana kadar üstel olarak azalır. Freundlich izotermi yaygın olarak özellikle aktive edilmiş karbon ve moleküler elekler üzerindeki yüksek etkileşimli türler veya organik bileşikler gibi heterojen sistemlere uygulanmaktadır. Freundlich izoterm eşitliğinde yeralan 1/n değeri, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve 0'a yaklaştıkça artan yüzey heterojenliğini gösterir. 1/n değerinin 1'in üzerinde olması ise yani n'in 1'den küçük olması halinde işlemin kimyasal adsorpsiyon olduğu anlamına gelir.

Son zamanlarda, Freundlich izotermi düşük konsantrasyonlarda Henry kanunundan sapmalar gösterdiğinden, eşitliğin bir temel termodinamik temele dayanmaması sorgulanmakta ve bu yüzden eleştirilmektedir [57].

4.7.1.3 Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli

Dubinin-Radushkevich izotermi, başlangıçta gözenek doldurma mekanizmasıyla mikrogözenekli katıların üzerine subkritik buharların adsorpsiyonu için tasarlanmış deneysel bir modeldir. Genel olarak, heterojen yüzey üzerindeki Gaussian enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını göstermek için uygulanır. Model genellikle çözünen aktivitesinin yüksek olduğu ve orta konsantrasyonlardaki verilere iyi uymaktadır. Yaklaşım genellikle metal iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu ayırmak için uygulanmıştır. Sorpsiyon bölgesinden bir adsorbat molekülünün uzaklaştırılması için gereken ortalama serbest enerji, E, (4.6) eşitliğiyle gösterilmektedir [57].

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B\,DR}/1}\right] \qquad (4.6)$$

BDR : İzoterm sabitidir.

Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti, Ɛ, ise (4.7) eşitliği yardımıyla hesaplanabilir.

$$Ɛ = RT \ln\left[1 + \frac{1}{Ce}\right] \qquad (4.7)$$

R : Gaz sabiti (8.314 J mol^{-1} K^{-1})

T : Mutlak sıcaklık (K)

C_e : Adsorbat denge konsantrasyonu (mg L^{-1})

Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin özelliklerinden biri sıcaklığa bağlı olmasıdır. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri, potansiyel enerjinin karesine karşı adsorplanan miktarın logaritmasının bir fonksiyonu olarak grafiği geçirilir, tüm veriler karakteristik eğri olarak adlandırılan eğriye uyar [57].

4.7.1.4 Temkin İzoterm Modeli

Temkin izotermi, başlangıçta asidik çözeltideki platinyum elektrot üzerine hidrojen adsorpsiyonunun tanımlanması için kullanılmış bir modeldir. İzoterm adsorbanadsorbat etkileşimlerini dikkate alan bir faktör içerir. Çok düşük ve yüksek konsantrasyon değerleri göz ardı edildiğinde, model, tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının logaritmiklikten çok doğrusal olarak azalacağını varsayar. Denklemden görüldüğü gibi, bağ enerjilerinin düzgün dağılımı ile karakterize edilir [57]. Temkin eşitliği, gaz fazının tahmini için mükemmel sonuçlar verir. Fakat sıvı faz adsorpsiyon izotermleri gibi kompleks adsorpsiyon sistemleri için genellikle uygun değildir.

4.7.1.5 Flory-Huggins İzoterm Modeli

Flory-Huggins izoterm modeli, bazen adosrban üzerindeki adsorbatın yüzey kaplama özelliğinin derecesinden türetilen, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden doğası ve uygulanabilirliğini gösterir. Bu anlamda, θ yüzey kaplama derecesini, K_{FH} denge sabitini ve n_{FH} model kuvvetini gösterir. Denge sabiti, K_{FH}, Gibbs serbest enerjisinin hesaplanmasında kullanılır ve eşitlik (4.8) aşağıdaki gibidir [57].

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln(K_{FH}) \tag{4.8}$$

4.7.1.6 Hill İzoterm Modeli

Hill eşitliği, homojen madde üzerine farklı türlerin bağlanmasını tanımlamak için öne sürülmüştür. Bu model, makromolekül üzerindeki bir bölgenin ligant bağlama yeteneği ile aynı makromolekül üzerindeki farklı bağlanma bölgesini etkileyebileceği işbirlikli bir olay olduğunu varsayar [57].

4.7.1.7 Genelleştirilmiş İzoterm

Genelleştirilmiş izoterm için (4.9) eşitliği kullanılır [49].

$$ln\left[\left(\frac{q_{max}}{q_e} - 1\right)\right] = lnK_G - nlnC_e \quad (4.9)$$

K_G: Doygunluk sabiti (mg L^{-1})

n: Bağ sabiti

q_{max}: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

q_e : Katı faz denge boya konsantrasyonu (mg g^{-1})

C_e : Sıvı faz denge boya konsantrasyonu (mg L^{-1})

4.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, ΔHo , ΔSo ve ΔGo 'nin belirlenmesinde (4.14) ve (4.15)'deki denklemlerden yararlanılır:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.14)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S0}{R} - \frac{\Delta H0}{RT} \quad (4.15)$$

Bu eşitlikte R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, Kc ise denge sabitidir. Kc, dengedeki adsorplanmış madde konsantrasyonu ile çözeltideki madde konsantrasyonunun oranı olarak tanımlanır ve (4.16) eşitliği ile hesaplanır:

$$K_C = \frac{qe}{Ce} \quad (4.16)$$

$\ln K_C$ ve 1/T arasında çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından sırasıyla ΔH^o ve ΔS^o hesaplanabilir. Bir başka termodinamik parametre, Gibbs serbest enerjisinin (ΔG^o) bulunması için de (4.14) eşitliğinden yararlanılabilmektedir [58].

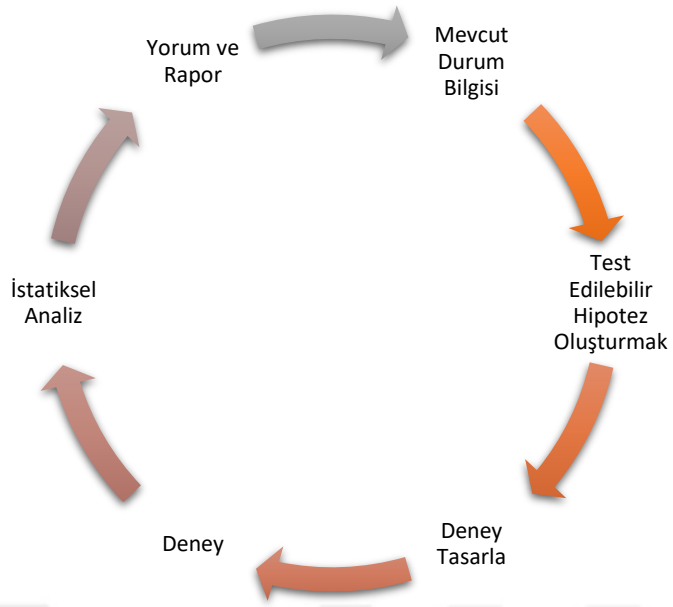
BÖLÜM 5

DENEYSEL TASARIM

5.1 Deneysel Tasarım ve Analize Büyük Pencereden Bakmak

Bilimlerdeki ilerlemenin büyük kısmı deneyler yapmaktan gelir. Bunlar keşif amaçlı veya doğrulayıcı nitelikte olabilir. Deneysel kanıt, gözlemsel çalışmalar, anekdot kanıtı veya "uzman" gibi diğer kaynaklardan elde edilen kanıtlarla karşılaştırılabilir. Anekdot ve gözlemsel kanıt rollerini küçültmemekle birlikte deneylerin önemli faydaları (aşağıda tartışılmıştır) onları bilimin temel taşlarından biri yaparlar. Halkın düşüncesinin aksine, çoğu deneysel tasarım ve analizin en önemli parçaları çok az matematik gerektirir.

Bilimsel öğrenme, Şekil 5.1'de gösterildiği gibi daima tekrarlayıcı bir süreçtir. Mevcut Durum Bilgisinden başlayacak olursak, bir sonraki adım var olan teoriyi sınamak veya keşfetmektir (yeni bir teori önermek). Diğer adım için genellikle "Test edilebilir Bir Hipotez Oluşturmak" adı verilir. Herhangi bir hipotez farklı olası sonuçlara izin vermeli veya anlamsız da olabilir. Bir keşif amaçlı olarak, mümkün olan farklı sonuçlar belirsiz bir şekilde belirtilebilir. Aksine, istatistiksel teorinin büyük kısmı "Sıfır hipotez" olarak adlandırılan belirli bir spesifikasyona odaklanır (ör. Reaksiyon süresi etkilenmez), genellikle "devam eden ilgi çekici birşey" i temsil etmez.



Şekil 5.1 Bilimsel öğrenmenin dairesel akışı [59]

Bazı etkiler tamamen sıfıra eşit olduğu için, daha genel, "Alternatif hipotez" (ör. reaksiyon süresi, arka plandaki gürültü seviyesini değişiktirir), sıfırdan farklı herhangi bir değişiklik miktarını kapsar. Çevrimdeki bir sonraki adım "Deney Tasarla" ve ardından "Performansı Denetle", Deney "," Resmi Olmayan ve Resmi İstatistiksel Analiz Yap "ve son olarak "Yorum ve Rapor", bu "Mevcut Durumdaki Bilgi" değişikliğe yol açar. "Deneme Tasarlayın" aşamasında çoğu zaman "İstatistiksel Analiz" ve "Yorum ve Rapor Etme" aşamaları genelinde ortaktır. Diğer alanlarda birçok alana özgü bileşenleri vardır.

5.2 Deney Tasarımının Önemi

Deney tasarımı, "güç", genelleştirilebilirlik, "geçerlik", uygulanabilirlik ve maliyet gibi çeşitli özelliklerin dikkatli bir şekilde dengelenmesidir. Bu özelliklerden birindeki iyileşmenin sıklıkla diğer özellikler üzerinde zararlı etkisi olduğunun bilinmesi gerekir.

Bu özelliklerin önceden düşünülmüş bir şekilde dengelenmesi, belirli bir bilim dalındaki güncel bilgi durumunu değiştirmek için yararlı deliller sağlamak ve en iyi şansı olan bir deneyle sonuçlamak gerekmektedir. Öte yandan, birçok deneyin önlenebilir kusurlarla tasarlanmış olması olumsuz bir durumdur. Bu şartlar altında nadiren istatistiksel analiz deneyi bu durumdan kurtarabilir [59].

5.3 Deneysel Hatalar

Deneysel hatalar ve hata analizi fiziksel ölçümlerdeki belirsizliklerin incelenmesidir. Bununla birlikte, hata analizinin bazı temel prensipleri aşağıda sıralanmıştır.

1) Deneysel hatanın ölçümü,

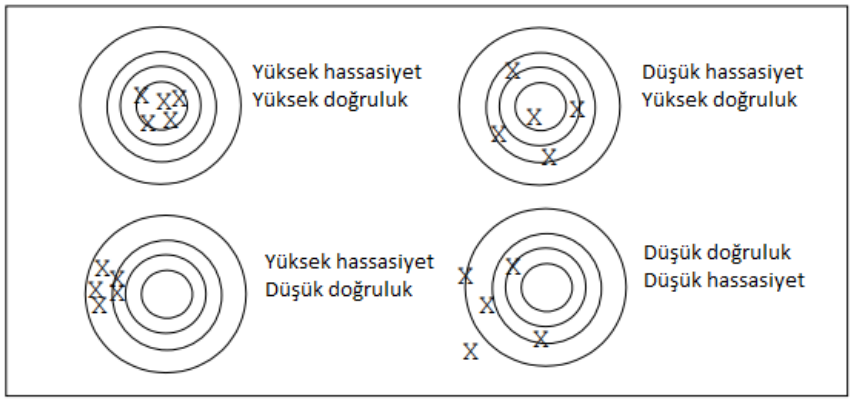
2) Deneysel hata türleri ve kaynakları,

3) Ölçümler ve belirsizliklerin açıkça ve doğru olarak raporları,

4) Deneysel yöntem ve tekniklerin tasarımı ve deneysel hataları azaltmak için doğru ölçüm yöntemleri

5.3.1 Doğruluk ve Hassasiyet

Deneysel hata, bir ölçüm ile gerçek değer arasındaki veya iki ölçüm değeri arasındaki farktır. Deneysel hata, kendisinin doğruluğu ve kesinliği ile ölçülür. Doğruluk, ölçülen bir değerin gerçek değere veya kabul edilen değere ne kadar yakın olduğunu ölçer. Fiziksel bir nicelik için doğru veya kabul edilebilir bir değer bilinmediğinden bazen ölçümün doğruluğunu belirlemek mümkün değildir. Hassasiyet, iki veya daha fazla ölçümün diğerleriyle uyumluluğunu ölçer. Hassaslık bazen "tekrarlanabilirlik" veya "yeniden üretilebilirlik" olarak adlandırılır. Yüksek ölçüde tekrarlanabilir bir ölçüm, birbirine çok yakın değerler verme eğilimindedir. Şekil 5.2, bir hedefin içindeki okların gruplandırılmasına benzetilerek doğruluğu ve hassaslığı tanımlar.



Şekil 5.2 Doğruluk ve hassasiyetin gösterimi [59]

5.3.2 Deneysel Hataların Türleri ve Kaynakları

Bilim adamları deneysel hataları belirttikleri zaman yaygın hatalar, yanlışlar veya yanlış hesaplamalara atıfta bulunmamaktadırlar. Bazen gayrimeşru, insan ya da kişisel hatalar olarak da adlandırılan bu tür hatalar, uzunluğun ölçülmesi gerektiğinde bir genişliğin ölçülmesinden ya da bir elektrik devresinin yanlış bölümündeki voltajın ölçülmesinden ya da $A = \pi r^2$ formülü ile bir daire alanı hesaplamadan önce çapı 2 ile bölmeyi unutarak olabilmektedir. Bu gibi hatalar mutlaka önemlidir, ancak bir dahaki sefere doğrulama, tekrar deneyini yaparak ortadan kaldırılabilirler. Deney hataları, diğer taraftan, ölçüm sürecinin özünde bulunur ve ne denli dikkatli olursa olsun deneyin tekrarlanmasıyla ortadan kaldırılamaz. Aşağıda, deney için en önemli ve deney sonuçlarını etkileyebilecek olan iki tür hata modeline; sistematik ve rastgele hataya değinilmektedir.

5.3.2.1 Sistematik Hatalar

Sistematik hatalar, bir ölçümün doğruluğunu etkileyen hatalardır. Sistematik hatalar tek taraflı hatadır, çünkü diğer hataların olmaması durumunda, tekrarlanan ölçümler, gerçek veya kabul edilen değerden aynı miktarda farklı sonuçlar verir. Sistematik hatalara maruz kalan ölçümlerin doğruluğu, bu ölçümlerin tekrarlanmasıyla geliştirilemez. Sistematik hatalar, istatistiksel analizlerle kolayca analiz edilemez. Sistematik hatalar algılanması zor olabilir, ancak tespit edildikten sonra, yalnızca ölçüm yöntemini veya tekniğini rafine ederek düzeltilebilir. Sistematik hataların yaygın kaynakları, ölçüm cihazlarının hatalı kalibrasyonu, bakım gerektirmeyen cihazlar veya kullanıcı tarafından cihazların hatalı okunmasıdır. Bu sistematik hata kaynağının ortak bir biçimi "paralaks hatası" olarak adlandırılır ve bu da, bir aleti sürekli yüksek veya sürekli düşük bir okuma ile sonuçlandıran bir açıyla okurken ortaya çıkar.

5.3.2.2 Rastgele Hatalar

Rastgele hatalar, bir ölçüm hassasiyetini etkileyen hatalardır. Rasgele hatalar iki taraflı hatadır, çünkü diğer hataların olmaması durumunda tekrarlanan ölçümler, doğru veya kabul edilen değerin üstünde ve altında dalgalanan sonuçlar verir. Rasgele hatalara tabi ölçümler, ölçüm sürecindeki rasgele ve öngörülemeyen değişiklikler nedeniyle birbirinden farklıdır.

Rastgele hatalara maruz kalan ölçümlerin hassasiyeti, bu ölçümlerin tekrarlanmasıyla geliştirilebilir. Rastgele hatalar istatistiksel analizle kolayca analiz edilir. Rastgele hatalar kolayca tespit edilebilir, ancak ölçüm tekrarlanarak veya ölçüm metodunu veya tekniğini rafine ederek azaltılabilir. Rastgele hataların yaygın kaynakları, bir alet üzerindeki mezuniyetler (çizgiler) arasında kalan bir miktarı ve ölçüm sırasında dalgalanmalara neden olduğundan bir enstrumanın okunamamasını değerlendiren problemlerdir.

5.3.3 Deneysel Hata Hesaplama

Bir bilim insanı bir deneyin sonuçlarını bildirdiğinde, raporda deneysel ölçümlerin doğruluğu ve hassaslığı açıklanmalıdır. Doğruluk ve hassaslığı açıklayan bazı yaygın yollar aşağıda açıklanmaktadır.

5.3.3.1 Önemli Rakamlar

Bir ölçümdeki en küçük basamak, ölüm aleti kullanılarak ölçülebilen en küçük birime bağlıdır. Bir ölçümün hassasiyeti daha sonra, ölçümün rapor edildiği önemli basamakların sayısı ile tahmin edilebilir. Genel olarak, herhangi bir ölçüm, ölçüm cihazındaki en küçük mezuniyetin (çizginin) 1 / 10'una eşit bir hassasiyete raporlanır ve ölçümün hassasiyetinin en küçük mezuniyetin 1 / 10'u olduğu söylenir. Örneğin, 1 mm'lik dereceli bir ölçüm çubuğu kullanarak uzunluk ölçümü, ± 0.1 mm hassasiyetle bildirilecektir. 1 ml'lik dereceli mezun silindir kullanılarak hacim ölçüsü, ± 0.1 ml hassasiyetle bildirilecektir. Dijital aletler farklı muamele görür. Enstrüman üreticisi aksini belirtmedikçe, dijital enstrumanlarla yapılan ölçüm hassasiyeti cihazın en küçük biriminin ± ½ hassasiyetiyle bildirilir. Örneğin, dijital bir voltmetre 1.493 volt okur; Voltaj ölümünün hassasiyeti ± 1½ 0.001 volt veya ± 0.0005 volt'dur.

5.3.3.2 Yüzde Hatası

Yüzde hatası (bazen kesirli fark olarak anılır) ölçülen veya deneysel bir değer E ile doğru veya kabul edilmiş A değeri arasındak i fark ile ölçmenin doğruluğunu ölçer. Yüzde hatası aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

$$\text{Hata } \% = \frac{|E-A|}{A} \qquad (5.1)$$

5.3.3.3 Yüzde Farkı

Yüzde farkı, iki ölçümün hassasiyetini, ölçülen veya deneysel değerler E_1 ve E_2 arasındaki fark ile iki değerin ortalamasının bir fraksiyonu olarak ifade eder. Yüzde farkını hesaplamak için kullanılacak denklem şöyledir:

$$\text{Fark} = \frac{|E_1 - E_2|}{\left(\frac{E_1 + E_2}{2}\right)} \tag{5.2}$$

5.3.3.4 Ortalama ve Standart Sapma

Bir ölçüm birkaç kez tekrarlandığında, ölçülen değerlerin bazı merkezi değer etrafında gruplandığını görüyoruz. Bu gruplama veya dağılım iki sayı ile tanımlanabilir: ortalamayı, merkezi değeri ölçer ve ortalamayla ilgili ölçülen değerlerin yayılmasını veya sapmasını tanımlayan standart sapmadır.

Ayarlanmış N ölçüm değerleri için bir miktar x, x ortalamaları <x> sembolü ile temsil edilir ve aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i = \frac{1}{N}\left(x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_{N-1} + x_N\right) \tag{5.3}$$

Burada x_i , x'in i-inci ölçülen değeridir. Ortalama, ölçülen değerlerin toplamının, ölçülen değerlerin sayısına bölünmesiyle elde edilen değerdir. Ölçülen değerlerin standart sapması σ_x sembolü ile temsil edilir ve aşağıdaki formülle verilir:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x \rangle\right)^2} \tag{5.4}$$

Standart sapma bazen "ortalama kare sapması" olarak adlandırılır ve ölçülen değerlerin ortalamanın her iki yanına ne kadar yayıldığını ölçer [60].

5.4 Deneysel Tasarım Süreci

Deneyin doğru bir şekilde tasarlanması ve en iyi sonucun bulunması yönünden verilerin en doğru şekilde toparlanmış olması gerekmektedir. Bu nedenle deneysel tasarım sürecinde izlenmesi gereken adımlar bulunmaktadır;

-Sonuçlar ve sonuçlara etki edebilecek değişkenlerin etkisinin hesabının yapılması,

-Sonuca etki edebilecek değişkenlerin belirlenmesi,

-Deney sonucuna etki edebilecek değişkenlerin seviyelerinin kararlaştırılması,

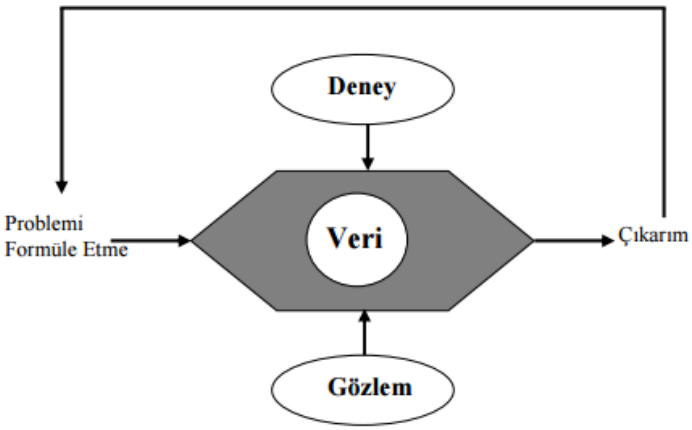
-Aynı anda etki edebilecek değişkenlerin belirlenmesi,

-Yapılması gereken deney tekrar sayısının tespit edilmesi,

-Verilerin analizinde yöntemin (ANOVA, regresyon) seçilmesi,

Deneysel tasarımdan faydalanarak Kimya Mühendisliği alanında proses optimizasyonu için matematiksel programlama metotları (geometrik, doğrusal vb.), analitik metotlar (Lagrange çarpanları yöntemi vb.), model uyumlu istatistiksel metotlardan ve bilgisayar kontrollü optimizasyonlardan destek alınmaktadır.

Veriler deneysel ya da gözlemsel çalışmaların merkezindedir. Deneysel çalışmaların en temel problemlerinden biri de çıkarımların formüle edilmesidir. Şekil 2'de de görüldüğü gibi veriler deneysel çalışmaların ve gözlemlerin kesişim noktasında olmalıdır. Deneysel çalışmalarda değişkenlerin kaynağı her bir test için kontrol edilebilir ya da sabitlenebilir. Ancak gözlemsel çalışmalarda değişkenler kontrol edilemezler sadece veri olarak kaydedilebilirler [61].



Şekil 5.3 Bilimsel çalışmalarda istatistiksel girdi düzeyi [62].

5.4.1 Klasik Yöntem ile Deney Tasarımı

Klasik ya da geleneksel yöntem ile yapılan deney çalışmalarında, her seferinde bir parametre değiştirilir ve diğer bağımsız parametreler sabit tutulur. Bu yöntemde sistemin parametrelerin arasında o anda değiştirilen parametrenin sisteme etkisinin araştırılması yapılır. Bu metot her bir parametre için bir başlangıç noktası ya da temel seviye seçmekle başlar. Seçilen parametre dışındaki diğer parametreler kendi temel seviyesinde sabit tutulur. Seçilen parametreler kendi aralığı içerisinde değiştirilerek deneye etkisi araştırılır.

Klasik metodoloji ile yapılan deney çalışmasında deneyi etkileyen dış faktörler (kontrol edilemeyen) çok fazla hesaba katılmamaktadır.

Klasik metodoloji ile yapılan deney çalışmasında, deneyin parametreleri niceliksel ise o zaman deneyin seviye skalasının dışındaki bir değerin deneye olan etkisi hesaplanabilir. Ancak deney parametresi niteliksel ise parametreye ait seviye skalasının dışındaki bir değeri tahmin etmek mümkün değildir. Geleneksel yöntemler ile yapılan deneysel çalışmalarda parametreler arasındaki etkileşim göz ardı edilmektedir. Aynı zamanda çok zaman harcanmakta ve daha pahalıya mal olmaktadır.

5.4.2 İstatiksel Yöntem ile Deney Tasarımı

İstatistiksel olmayan deney tasarım yöntemleri kullanıldığında varyasyon ve regresyon analizi sonuçları bazen etkin süreci ya da işlemi belirlemeyebilir. Örneğin bir regresyon analizi bir işlemin sonucu etkileyecek sıcaklığın etkisini tam olarak belirlemeyebilir. Bundan dolayı bir araştırmacı işlemin sonucunu iyileştirmek için bir sıcaklık ayarlaması yapmamaktadır. İşlem sırasında sıcaklığın normal dalgalanmasından dolayı sapmalar meydana gelebilir. Bu dalgalanma istatistiksel olarak bulunabilecek büyüklükte değildir. Bu tür kısıtlar ve hatalar istatistiksel deney tasarımı yöntemi ile giderilir. Deney tasarımında klasik yöntemlerin yetersizliği istatistiksel deney tasarım yöntemleri ile giderilmiştir [63].

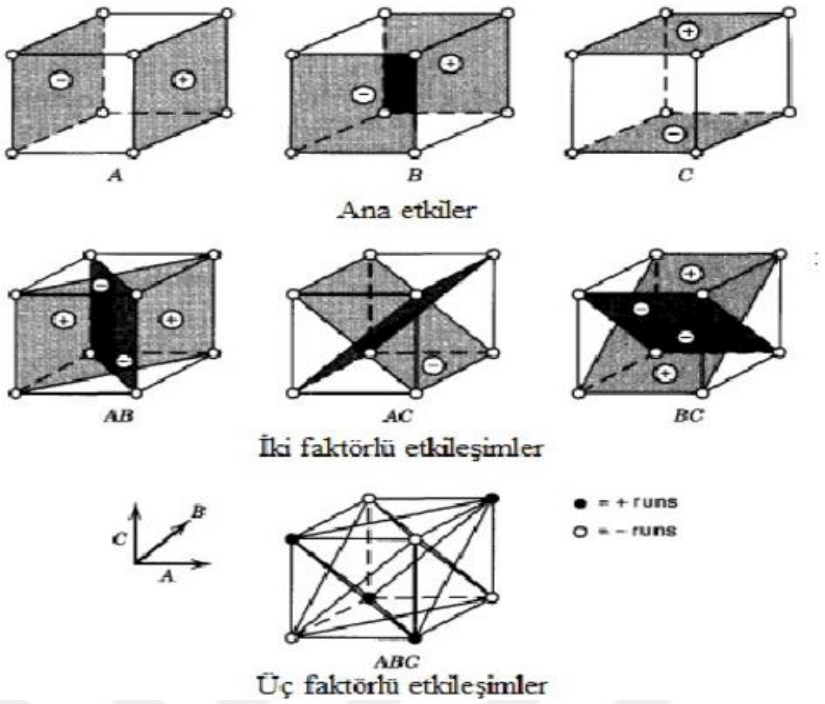
5.4.2.1 İki Seviyeli (2^k) Faktöriyel Deney Tasarımı

En sık kullanılan deneysel tasarımlar olan iki ve üç seviyede tam ve kesikli faktörüyel tasarımlar üretim şirketlerinde geniş ölçüde kabul edilmektedir. Faktöriyel tasarımlar bir cevap üzerinde faktörlerin (veya süreç/tasarım parametrelerinin) ortak etkisinin uygulanması için araştırmacıya olanak tanımaktadır. Bir faktöriyel tasarım tam veya kesikli faktöriyellerden biri olabilir.

Faktöriyel tasarımın belli özel türleri geliştirme ve iyileştirme sürecinde çok kullanışlıdır. Bunlardan biri k faktöriyeliyle birlikte her biri iki düzeyde bir faktöriyel tasarımıdır. Bu tasarımlar çokça basitleştirilmiş analize sahiptir ve ayrıca diğer birçok yararlı tasarımın temel formu olarak kabul edilmektedir.

Faktöriyel tasarımlar araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanıldığından, genel faktöriyel tasarımların birkaç özel durumu oldukça önem taşımaktadır.

Bu özel durumlardan en önemlisi k tane faktöre sahip olan bir denemenin, her birinin iki seviyeye sahip olmasıdır. Bu seviyeler; sıcaklık, basınç veya zaman gibi nitel faktörler olabileceği gibi iki makine, iki operatör, bir faktörün seviyelerinin düşük ya da yüksek olması veya bir faktörün varlığı ya da yokluğu gibi nicel faktörler olabilmektedir. Şekil 5.4'de 2^k tasarımında ana etkiler ve etkileşimlere uyan konsantrastların geometrik gösterimi verilmektedir.



Şekil 5.4 2^k tasarımında ana etkiler ve etkileşimlere uyan konsantrastların geometrik gösterimi [63]

Deneysel ön hazırlık bilgisi faktörlerin ve etkileşimlerinin önemli olduğu ve faktörlerin hangi yönde hareket ettiği ile ilgili yanıtlara bağlı olarak belirlenmektedir. İkinci adımda ise deneme için başlangıç modelinde ana etkilerin ve tüm etkileşimlerin bulunduğu bir model oluşturulmaya çalışılır. Üçüncü adımda ana etkilerin ve etkileşimlerin önemliliklerinin belirlenmesi için Adım 4'te model belirlenir, genel olarak tam modelden herhangi bir anlamlı olmayan değişkenin çıkarılmasının içerir. Adım 5 için genel olarak kullanılan kalıntı analiziyle ilgili modellerin eşitliği ve kabullerin kontroüyle ilgili işlemler yapılır. Son adımda grafikle ilgili analizler incelenir, her ana etki ve etkileşim çizimleri, yanıt yüzeyi ve dış hat çizimleri kontrol edilir.

Adım sonuçları Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 B faktörünün A faktörü üzerine etkileri

1- Faktör etkilerini kestirmek
2- Başlangıç modelini oluşturmak
3- İstatiksel test uygulamak
4- Modeli düzenlemek
5- Kalıntı analizi
6- Sonuçların yorumlanması

Kareler toplamının bulunması ya da etki tahminlerinin yapılması elle yapılmaktadır. Etkiler için karelerin toplamının hesaplanması gerekir. Bu her zaman eksi, artı işareti tablosu göz önünde bulundurularak yapılabilir. Faktör etkiyi içermezse parentezlerdeki her veri setinin işareti negatif; içeriyorsa pozitif olacaktır [64].

BÖLÜM 6

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Son yıllarda atık suların ve spesifik olarak tekstil atık sularının canlıların sağlığında olumsuz etkilere neden olması bu yönde yapılan bilimsel araştırmaları arttırmaktadır. Ekonomik değeri olmayan, düşük maliyetli kaynakların adsorban olarak boyar maddelerin gideriminde kullanımları literatür araştırmasının ortak noktasıdır. Bu bölümde tekstil boyalarının atık sular üzerinde yarattığı kirliliğin adsorpsiyon ile çeşitli materyaller tarafından giderimi hakkında yapılan bazı çalışmaların literatür özetleri yer almaktadır.

Kumari vd. tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada, TLAC / Chitosan kompozit üzerine adsorpsiyon yoluyla atık sudan kristal mor renkli boyanın verimli bir şekilde giderilmesini yeni bir düşük maliyetli adsorban olarak ele almışlardır. Typha latfolla aktif karbon (TLAC) (yeni ve düşük maliyetli bir adsorban) ve kitozanın (TLAC/Kitosan kompozit) bir bileşimini hazırlamışlardır. pH, doz oranı ve başlangıçtaki boya konsantrasyonunun etkisi değerlendirilmiştir. Bu çalışma, sulu çözeltilerden kristal mor renkli boyar maddenin uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak TLAC / Chitosan bileşimi gösterilmektedir [65].

Huang vd. tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada**,** Reaktif siyah 5 boyar maddesinin biosorpsiyonu modifiye edilmiş Aspergillus versicolor biyokütlesi ile inceleyerek, kinetiği, kapasitesi ve mekanizma çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışma, reaktif siyah 5'in giderimi için biyosorbent olarak setil trimetil amonyum bromür (CTAB), biyokütle olarak ise modifiye Aspergillus verstcolor (AVB) kullanılarak yapılmıştır.

CTAB konsantrasyonu, pH ve temas süresi de dahil olmak üzere biyosorpsiyon performansı için etki parametreleri araştırılmıştır. Sonuç olarak modifiye edilmiş AVB, çevre dostu ve rejeneratif olarak maliyet açısından etkili olduğunu, boya atık suyundan RS 5 uzaklaştırılması için mükemmel bir malzeme olduğunu ispatlanmışlardır [66].

Jia vd. tarafından 2016 yılında yapılan çalşmada, boyar madde giderimi için biyo kütleye dayalı düşük maliyetli absorplayıcı materyallerin (Cortaderia selloana çiçekleri sivri uçlarının) adsorpsiyonu çalışarak, kinetik, izotermler ve termodinamik çalışmalarını ele almışlardır. Bu çalışmada, biyokütle ve biyokütleden türetilen karbon elyaf malzemeleri, Cortaderia selloana çiçek sivri ve Cortaderia selloana çiçek sivri türevli karbon fiberi, simülasyon atık su için metilen mavisini gidererek yeni ve düşük maliyetli adsorpsiyon malzemesi olarak kullanılmıştır. Karbon fiber malzemeler, öncül olarak Cortaderia selloana çiçek sivri uçları ile yeni hava sınırlı kalsinasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Düşük maliyetli biyokütle türevli adsorpsiyon malzemelerinin umut verici olduğu ve tekstil imalatının kirliliğini azaltmak için pratik bir uygulama olduğu görülmüştür [67].

Postai vd. tarafından 2016 yılında yapılan çalşmada, Düşük maliyetli bir adsorban olan Aleurites Moluccana'nın tohumlarının atığı kullanılarak rodamin B ve metilen mavisi boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Atık tohumları ile katyonik boyalar rhodamine B (RhB) ve metilen mavisinin (MB) giderimi Aleurites Moluccana (WAM) ile bir toplu sistemde incelenmiştir. Adsorban, Fourier transform infrared spektroskopi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA), sıfır değişim ölçümü noktası ve Boehm titrasyon yöntemi ile zenginleştirilmiştir. Sonuçlar, A moluccanın kirli tohumlarının, atık sulardan katyonik boyaların uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir [68].

Shakoor ve Nasar tarafından 2016 yılında yapılan çalşmada, Metilen mavisi boyar maddesinin, çok düşük maliyetli bir adsorban olarak turunçgil limetta kabuğu atığı kullanılarak yapay olarak kirletilmiş sudan uzaklaştırılması çalışmasını yapmışlardır. Mevcut çalışmada, metilen mavisi (MB) boyar maddesinin giderilmesi için düşük maliyetli bir adsorban olarak turunçgil limetta kabuğunun (CLP) potansiyeli araştırılmıştır.

Toplu adsorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyonu, temas süresi, başlangıçtaki boya konsantrasyonu, adsorbent dozajı, pH ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerden nasıl etkilendiğini bulmak için yürütülmüştür. Sonuçlar, CLP'nin atık sudaki boyaların giderilmesi için çok düşük maliyetli etkili bir adsorbent olduğunu ortaya koymuştur [69].

Deniz vd. tarafından 2016 yılında yapılan çalşmada, Antepfıstığı yan ürünü (kabuğu) üzerine çalışmalar yaparak boyar maddelerin biyoadsorpsiyonunu çalışmışlardır. Farklı kaynaklardan gelen atıkların, atıksuların adsorpsiyonunda etkili malzemeler olarak kullanılabileceği üzerinde durmuşlardır. Bu açıdan bakıldığında, bu çalışma, reaktif bir azo boyanın sudan uzaklaştırılması için tarımsal katı atık olarak elde edilen geleneksel olmayan ucuz bir biyosorbent olan fıstık kabuğu kullanma olasılığını araştırmayı amaçlamıştır. Bu araştırma, fıstık yan ürününün, bu tür tehlikeli boyaların sudan uzaklaştırılması için etkili ve düşük maliyetli bir malzeme olabileceğini düşündürmüştür [70].

Kallel vd. tarafından 2016 yılında yapılan çalşmada**,** tarımsal bitkilerden hazırlanan sarımsak samanlarının (GS) etkinliğini, boya moleküllerinin yok edilmesi için yeni bir adsorban olarak araştırmışlardır. Sulu çözeltiden GS ile katiyonik bir model renk olarak metilen mavisinin (MB) uzaklaştırılması, farklı deney koşulları altında incelenmiştir. Adsorban ilk önce taramalı elektron mikroskopu ile tomorfolojik karakterizasyona tabi tutularak pH, renk konsantrasyonu ve adsorban miktarı, partikül boyutu, temas süresi ve sıcaklık gibi değişkenlerin boya çıkarma üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma, düşük maliyetli bir adsorban olarak GS'in alternatif bir çevre dostu süreç olarak MB'nin çıkarılması için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [71].

Pathania vd. tarafından 2016 yılında yapılan çalşmada, Phoenix dactylifera tohumları (PDS), congo kırmızısı (CR) boyanın sulu sistemden uzaklaştırılması için bir biyoadsorbent olarak kullanılmıştır. Biyoadsorbent, Fourier transform infrared spektroskopi (FTIR), X-ray difraktometre (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) gibi bazı enstrümantal tekniklerle karakterize edilerek, başlangıç boya konsantrasyonu, sorbent dozu, temas süresi, pH, elektrolit, yüzey aktif cisimleri ve sıcaklık gibi çeşitli adsorpsiyon parametrelerinin etkisi boya maksimum emiş gücü için optimize edilmiştir.

Sonuçlar, Phoenix dactylifera tohumlarının sulu çözeltiden CR boya emme, uygun, spontan ve endotermik bir şekilde emilmesi için uygun bir adsorbent olarak kullanıldığını göstermiştir [72].

Coronilla vd. tarafından 2015 yılında yapılan çalşmada, Amaranth (asit kırmızı 27) aniyonik boya (AD) biyoadsorpsiyonunun su sümbülü yapraklarına (LEC) ait kinetiği, denge ve termodinamiği araştırılmıştır. LEC partikül büyüklüğü, temas süresi, çözelti pH, başlangıç AD konsantrasyonu ve sıcaklığının AD biyosorpsiyon üzerindeki etkisi toplu deneylerde incelenmiştir. AD biyosorpsiyonu artan temas süresi ve başlangıçtaki AD yoğunluğuyla ve LEC parçacık boyutunu ve solüsyon pH'sını düşürerek artmıştır. Termodinamik parametreler, LEC ile AD biyosorpsiyonun doğal olarak spontan olmayan ve endotermik olduğunu teyit etmiştir. Sonuçlar, LEC'in AD yüklü atık suyun etkin bir şekilde detoksifikasyonunu yapabilen güçlü bir biyoadsorbent olduğunu ortaya koymuştur [73].

Deniz tarafından 2013 yılında yapılan çalşmada, Badem kabuğu kalıntılarının metil turuncu boya için biyosorpsiyon potansiyelini değerlendirmiştir. Yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli, boya biyoadsorpsiyon işlemi ile tarif etmiştir. Yalancı-ikinci dereceden model sabitler ile biyosorpsiyon performansı arasındaki ilişki de değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar, badem kabuğu kalıntılarının boyar madde için biyoadsorbent olarak kullanılmasının çevresel ve ekonomik açıdan ilginç bir seçenek olabileceğini ortaya koymuştur [74].

Alencar tarafından 2012 yılında yapılan çalşmada, Sulu Victazol Orange 3R boyar madde çözeltisinden Mangifera indica (mango) tohumları biyoadsorbent olarak uzaklaştırılması incelenmiştir. Besin endüstrisinin bol bir kalıntısı olan Mango tohumu, sulu çözeltilerinden Victazol Orange 3R (VO-3R) boyasının çıkarılması için bir biyo-emici olarak doğal formunda (MS) ve protonlanmış formda (AMS) kullanılmıştır. Bu biyoadsorbentler kızılötesi spektroskopi (FTIR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri ile karakterize edilerek başlangıç pH'sının etkilerinin optimizasyonu, boya çözeltisi, biyosorbent dozajı ve boya ile biyosorbentler arasındaki temas süresi, biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Sonuç olarak, VO-3R ve lignin-selüloz içeren biyosorpsiyon mekanizması değerlendirilmiştir. Sonuçlar, su moleküllerinin biyosorpsiyon sürecinde önemli bir rol oynadığını düşündürmüştür [75].

Etim vd. tarafından 2012 yılında yapılan çalşmada, Katyonik boyar maddenin sulu çözeltilerden giderimi için düşük maliyetli bir adsorban olarak Hindistan cevizi talaş tozlarını kullanmışlardır. Metilen mavisinin sulu çözeltisinden Hindistan cevizi tozuna adsorplanması düşük maliyetli bir tarımsal atık materyali toplu işlemde araştırılmıştır.

Adsorbsiyon, adsorban, pH ve konsantrasyonun zamanla fonksiyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Adsorbe maddenin FTIR analizleri, boya adsorpsiyonunun, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların kimyasal bir etkileşimi içerdiğini düşündürdüğünü belirtmişlerdir [76].

Akar vd. tarafından 2010 yılında yapılan çalşmada, Reaktif Mavi 49'un kontamine çözeltilerinin Capsicum annuum tohumları ile renksizleştirilmesi çalışmasını kesikli ve sürekli mod biyosorpsiyon uygulamaları ile gerçekleştirmişlerdir. Atık su çözeltilerinden reaktif bir tekstil boyası giderimi için Capsicum annuum tohumlarından elde edilen biyokütlenin biyosorpsiyon potansiyeli araştırılmıştır. Reaktif Mavi 49, model renk olarak seçilip, başlangıç pH, biyokütle dozajı, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık toplu mod çalışmalarında değerlendirilmiştir. Genel olarak, önerilen bisorbent malzeme atık su çözeltilerinden bir reaktif boyanın çıkarılması için başarıyla kullanılmıştır [77].

BÖLÜM 7

MATERYAL ve METOT

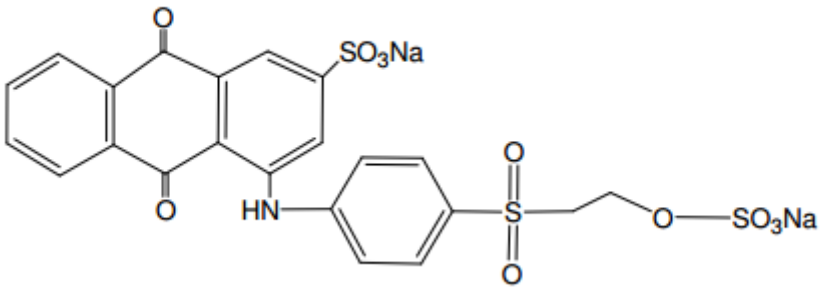
7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışılan reaktif boyarmaddeler belirlenirken Dünya'da ve Türkiye'de en fazla üretilen ve tüketilen boya türlerinin seçilmesine özen gösterilmiştir. Çalışılan reaktif boya türlerinin belirlenmesi konusunda literatürden ve Türkiye'de tekstil boyası imalati yapan firmaların iç ve dış pazara en çok ürettiği ve sattığı boya türlerinin arasında olmasından önemli ölçüde faydalanılmıştır.

Farklı kimyasal yapıya sahip olan Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyaları bu çalışmada kullanılmıştır. Kullanılan bu boyarmaddelerden Reaktif Mavi 19 Gülerçin Kimya A.Ş.'den, Reaktif Siyah 5 ise Aykanteks A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Bu boyaların açık kimyasal formülleri ve molekül ağırlıkları Şekil 7.1'de gösterilmektedir.

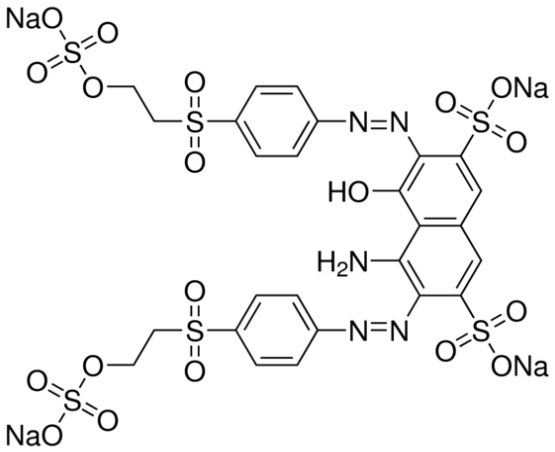
a) Reaktif Mavi 19; $C_{22}H_{15}NNa_2O_{11}S_3$

   Mol. Ağırlık: 611.53 g



b) Reaktif Siyah 5; $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$

Mol. Ağırlık: 991.82 g



Şekil 7.1 Kullanılan boyaların kimyasal yapıları ve molekül ağırlıkları:
a) C.I. Reaktif Mavi 19, b) C.I. Reaktif Siyah 5 [65].

Moleküler formülü $C_{22}H_{15}NNa_2O_{11}S_3$ olan RM 19 boyası, atrakinon yapıya sahiptir. Atrakinon boyalar, tekstil endüstrisinde kullanılan azo boyalardan sonra ikinci büyük sınıfı oluştururlar.

Ticari ismi Remazol Brillant Blue R olarak adlandırılan ve Renk İndeks numarası 61200'dir. Bu araştırmada kullanılan RM 19 boyarmaddesinin hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon spektrumu taraması sonucu maksimum absorbans verdiği dalga boyu 595 nm (r=0.999) olarak tespit edilmiştir.

Moleküler formülü $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ olan RS 5 maddesi diazo kimyasal sınıfından olup Renk İndeks numarası 20505'dir. Ticari ismi Reaktif Siyah 5 olan, C.I.'de Reaktive Black 5 olarak adlandırılan boyar maddenin absorpsiyon spektrumu taraması sonucu maksimum absorbans verdiği dalga boyu 597 nm (r=0.999) olarak tespit edilmiştir [65].

7.1.1 Karışık Meyve Posası

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanılan karışık meyve posası, Üsküdar'da bulunan taze meyve suyu sıkan yerel bir marketten çeşitli meyveler içeren (elma, kivi, havuç) atık posası ile temin edilmiştir. Deneyde kullanılan karışık meyve posası Şekil 7.2'de verilmiştir. Deneyde kullanılan meyve posasındaki nemi uzaklaştırmak amacıyla etüvde 72 saat süre boyunca 80°C'de kurutma işlemi yapılmıştır.



Şekil 7.2 Etüvde kurutulan karışık meyve posası

Karışık meyve kabukları havanda dövüldükten sonra (Şekil 7.3.) ASTM standart elekleri kullanılarak -50+100 mesh boyutundaki fraksiyonu elde edilmiş ve kapalı bir kapta muhafaza edilmiştir.

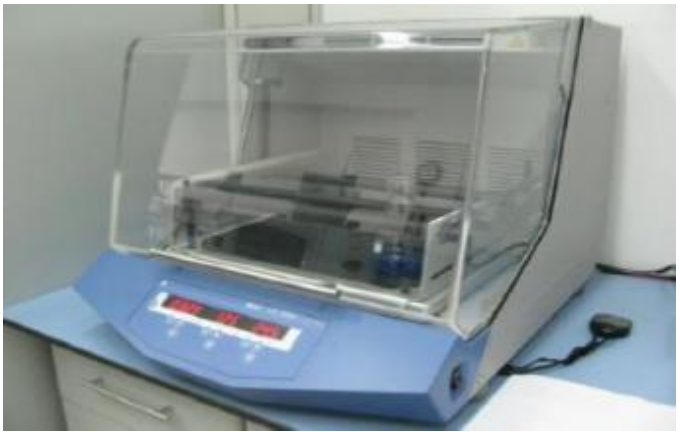


Şekil 7.3 Havanda dövülen kurutulmuş meyve posası

7.2 Kullanılan Cihazlar

7.2.1 Orbital Çalkalayıcı

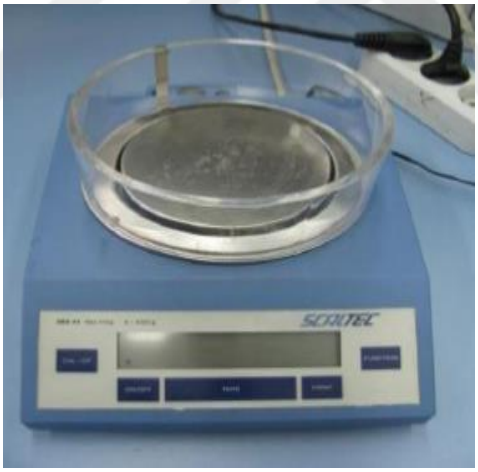
Deneylerde adsorpsiyon çözeltisinin çalkalanmasında IKA KS 4000 IC markalı, maksimum 500 rpm ve 80˚C'ye ayarlanabilir orbital çalkalayıcı kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan çalkalayıcı Şekil 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.4 IKA KS 4000 IC marka orbital çalkalayıcı

7.2.2 Terazi

Deneylerde kullanılan Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin tartımı için, 0.001 g hassasiyete sahip, 0-410 g tartım kapasiteli, SCALTEC SBA 41 markalı terazi (Şekil 7.5) kullanılmıştır.



Şekil 7.5 SCALTEC SBA 41 marka terazi

7.2.3 Mikro Santrifüj

Deneylerde kullanılan 1 ml hacmindeki Reaktif Mavi 19 çözeltilerini santrifüjlemek amacı ile, HETTICH markalı, 0-14000 devir/dakika aralığında ayarlanabilir dönüş hızına sahip bir santrifüj cihazı kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan santrifüj cihazı Şekil 7.6'te gösterilmektedir.



Şekil 7.6 HETTICH MICRO 20 marka mikro santrifüj görünümü

7.2.4 UV Spektrofotometre

Örneklerin absorbans değerlerini belirlemek amacı ile 200-1100 nm aralığında okuma yapabilen, SHIMADZU marka UV-150-02 çift ışınlı spektrofotometre kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan spektrofotometre Şekil 7.7'da verilmiştir.



Şekil 7.7 SHIMADZU marka UV-150-02 çift ışınlı spektrofotometre

7.2.5 Etüv

Adsorbanların adsorpsiyon işleminde kullanılmadan önce ön işlem uygulanması için Memmert UM 400 marka etüv kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan etüv Şekil 7.8 ’deki gibidir.



Şekil 7.8 Etüv

7.2.6 pH Metre

Deneylerde çözeltilerin pH değerlerini kontrol etmek amacı ile WTW–pH 340 marka pH metre kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan pH metre Şekil 7.9’da verilmiştir.

pH aralığı: 0 -14 pH, Doğruluk : + 0.01 pH

mV aralığı: -1000 -1000 mV, Doğruluk: + 1 mV



Şekil 7.9 pH metre

7.3 Boyar Madde Çözeltisinin Deneysel Çalışma için Hazırlanması

Deneylerde kullanılan boyar madde çözeltileri 1 litrelik destile su içeren balon jojelere 50 mg Reaktif Mavi 19 ve aynı şekilde 50 mg Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin ilave edilmesi ile ayrı ayrı hazırlanmışlardır.

7.4 Çalışmalarda Kullanılan Deney Düzeneği

Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 çözeltileri kullanılarak hazırlanan 100 ml'lik bir erlen içerisine çözeltiler konulmuş ve çözeltilere farklı miktarlarda adsorbent ilave edilmiştir. Diğer taraftan yapılacak her bir deney için ikinci erlene çalışılan adsorban miktarı ile aynı olacak şekilde sadece adsorban eklenerek saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Her deney için belirlenen spesifik pH değerleri ayarlanmıştır. Her bir erlen içerisindeki çözelti için t=0 anında örnek alınarak spektrofotometrede ilgili boyar maddenin dalga boyu ayarlanıp ölçüm değeri alınmıştır. Erlenlerin hazırlık işlemi tamamlandıktan sonra belirlenen sıcaklık içerisindeki orbital çalkalayıcıya konulmuştur.

Adsorpsiyon işlemi optimum sıcaklığı ve pH'ı belirlemek amacı ile farklı sıcaklık ve pH'larda gerçekleştirilmektedir. Adsorpsiyonun başlaması ile birlikte çözeltiden 15 dakika aralıklarında örnekler alınarak 90 dakikaya tamamlanmıştır. 15 dakikada bir çözeltilerden 0.5 ml hacminde örnekler alınıp, su ile seyreltilerek epindorf tüplere doldurulmuş ve 14000 rpm'de çalıştırılan santrifüjleme işlemi 4 dakika boyunca yapılmıştır.

7.4.1 Deneysel Çalışmaların Planlanması

Adsorpsiyon deneyleri deneysel tasarım yöntemi kullanılarak planlanmıştır. Bu amaç için Design Expert 7.0 programı kullanılmıştır. Deneyleri bu tasarım yöntemiyle gerçekleştirebilmek için, yapılan literatür araştırmaları dikkate alınarak kullanılan adsorbanlar ve giderilmesi istenen Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 için uygun olan ve adsorpsiyon üzerinde etkisinin incelenmesi istenen birbirine eşit uzaklıktaki faktörler seçilmiştir. Bu doğrultuda belirlenen deney parametreleri Çizelge 7.1 'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Deney Parametreleri

pH	2	4	6
Adsorban miktarı (g/100 ml)	1	2	3
Sıcaklık (^{0}C)	25	35	45

Çizelge 7.2'de adsorpsiyon prosesi için deneysel tasarım ile incelenen parametre değerleri 17 tane farklı kombinasyonlarda deneyler her iki boyar madde için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7.2 Deneysel tasarım ile incelenen parametre değerleri

Deney sırası	pH	Adsorban miktarı	Sıcaklık
1	4	1	25
2	6	1	35
3	4	2	35
4	4	3	45
5	6	3	35
6	4	2	35
7	6	2	45
8	4	2	35
9	2	2	25
10	6	2	25
11	4	3	25
12	4	2	35
13	2	2	45
14	2	3	35
15	4	1	45
16	2	1	35
17	4	2	35

7.4.2 Boyar Maddenin Analizi

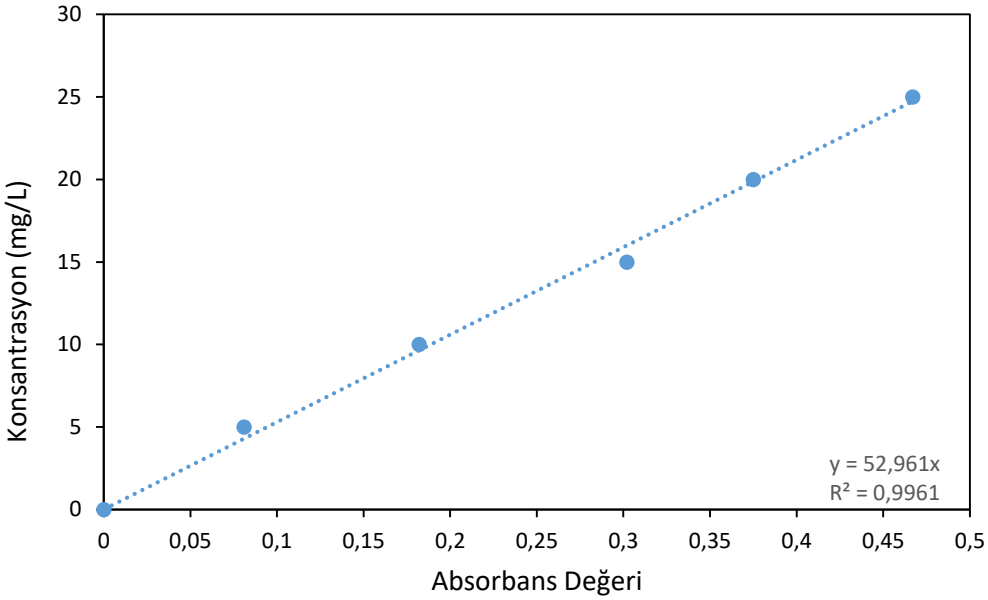
Santrifüjleme işlemi sonrasında adsorbandan ayrılan her bir çözelti küvete aktarılmıştır. Deney süresi boyunca ortamda kalan Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyarmaddelerin adsorbansları, dalga boyları sırası ile 595 nm ve 597 nm ayarlanıp spektrofotometrede adsorbans değeri okunmuş, sonuçlar kayıt altına alınmıştır.

7.5 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

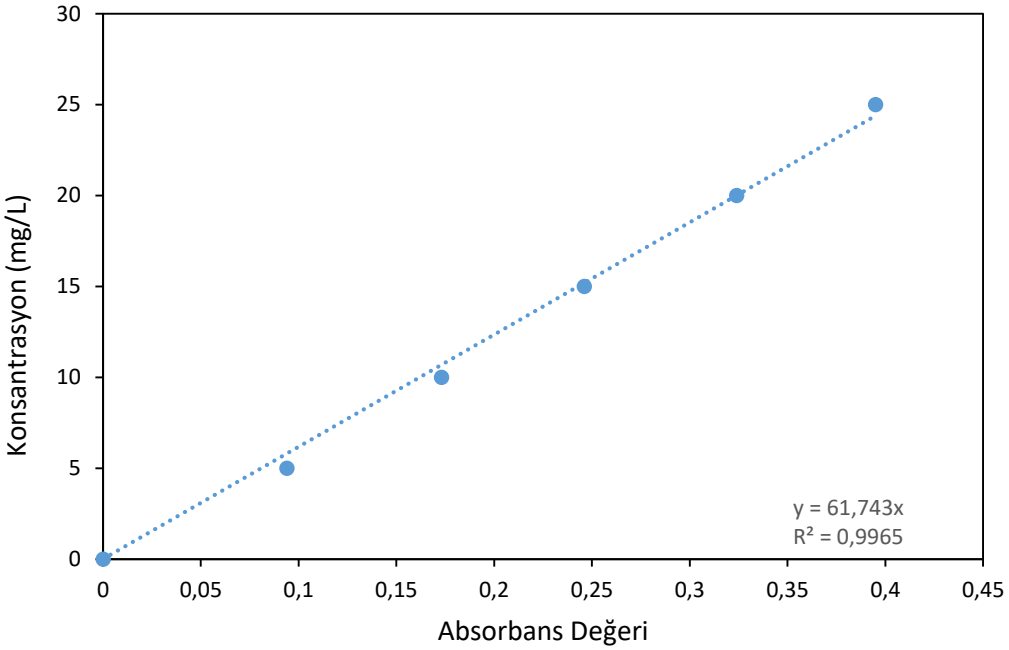
Adsorplanan Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 konsantrasyonlarının tayini için oluşturulan çözeltilerden belirli hacimlerde örnek alınmıştır. Hazırlanan çözeltilerin absorbans değerleri UV-spektrofotometrede sırası ile 595 nm ve 597 nm dalga boylarında okunmuştur. Çizelge 7.3'de kalibrasyon eğrisini oluşturmak için kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları ve ortalama adsorbans değerleri verilmiştir. Elde edilen veriler, Şekil 7.10 ve 7.11'de grafiksel olarak sunulmuştur.

Çizelge 7.3. RM 19 ve RS5 boyar maddelerinin kalibrasyon verileri

RM 19		**RS 5**	
Konsantrasyon (mg/L)	**Absorbans**	**Konsantrasyon (mg/L)**	**Absorbans**
0	0	0	0
5	0.081	5	0.094
10	0.142	10	0.173
15	0.302	15	0.246
20	0.375	20	0.324
25	0.467	25	0.395



Şekil 7.10 Reaktif Mavi 19 boyar maddesine ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 7.11 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait kalibrasyon eğrisi

7.6 Hesaplamalar

Analiz edilen örnekler çözeltilerin konsantrasyon değerleri belirlenmiş ve seyreltme faktörü de göz önünde bulundurularak boyar madde % adsorpsiyon değerleri Eşitlik (7.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

Adsorplanan % boyar madde= $(\frac{C0-Ct}{C0})$ * 100 (7.1)

Eşitlik (7.1)'de;

C_o: Boyar madde baslangıç çözeltisindeki konsantrasyonunu (mg/L),

C_t: Herhangi bir t anında çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonunu (mg/L),

ifade etmektedir.

Herhangi bir t anında adsorplanan boyar madde miktarı Eşitlik (7.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$q_e = \frac{(C0-Ct)xV}{M}$ (7.2)

Eşitlik (5.2)'de;

q_e: Adsorbanın birim kütlesi başına adsorpladığı boyar madde miktarı (mg/g)

V: Çözelti hacmi (L)

M: Kullanılan adsorban kütlesi (g) ifade etmektedir.

BÖLÜM 8

ARAŞTIRMA BULGULARI

8.1 Karışık Meyve Posası Adsorpsiyonu Çalışmaları İçin Deneysel Tasarımın Uygulanması

Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5'in karışık meyve posası ile adsoprsiyonu prosesine pH, adsorban miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkilerinin eş zamanlı incelenmesi amacıyla adsorpsiyon deneyleri, deneysel tasarım yöntemleri uygulanarak Design Expert 7.0 programının önerdiği deney planları çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken tasarım metodu ile deneylerden elde edilen veriler istatistiksel olarak incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Elde edilen deneysel verilerden Design Expert 7.0 yardımı ile adsorpsiyon prosesleri için model denklemler geliştirilmiştir. Oluşturulan modellerin istatistiksel analizleri yapılmıştır. Böylece en uygun model denklemi seçilmiştir. Seçilen model için üç boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturulmuş ve proses parametrelerinin birbirleri arasındaki etkileşimleri ve cevap yüzeyi üzerindeki etkileşimleri yorumlanmıştır. Çizelge 8.1'de Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 adsorpsiyonu prosesine uygulananan Box-Behnken tasarım yöntemi için incelenen faktörlerin seviye değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.1 Deneysel tasarım için incelenen Box-Behnken tasarmı için seviye değerleri

Seviye	pH	Adsorban miktarı (g)	Sıcaklık (^{0}C)
-1	2	1.00	25
0	4	2.00	35
1	6	3.00	45

8.2 Karışık Meyve Posası Numunesine Ait Sonuçlar

8.2.1 Karışık Meyve Posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Sonuçları

Box-Behnken tasarım yöntemi uygulanarak, gerçekleştirilen Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu deneyleri sonucunda elde edilen % adsorpsiyon değerleri Çizelge 8.2'de verilmiştir. Deneyler; farklı pH, adsorban miktarı ve sıcaklıkta gerçekleştirilen 12 deney ve orta noktada 5 tekrar deneyinden oluşmaktadır. Çizelge 8.2'de görülen kodlar X_1, X_2 ve X_3 sırasıyla pH, adsorban miktarı (g) ve sıcaklık (^{0}C) parametrelerini ifade etmektedir. Çizelge 8.2 incelendiğinde en yüksek % giderim değerinin pH 2, 3.00 g adsorban miktarı, 35^{0}C sıcaklık deney koşullarında %97.72 değerinde, en düşük % adsorpsiyon değerinin ise pH 6, 1.00 g adsorban miktarı, 35^{0}C sıcaklık deney koşullarında %22.02 değerinde elde edildiği görülmektedir. Orta noktalarda gerçekleştirilen 5 tekrar deneyi sonucu elde edilen % adsorpsiyon değerlerinin ise birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, deneysel hataların başarıyla indirgendiğini göstermektedir.

Çizelge 8.2 Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait deneysel veriler

Deney sırası	X_1	X_2	X_3	% Giderim
1	4	1	25	37.12
2	6	1	35	22.02
3	4	2	35	48.76
4	4	3	45	47.29
5	6	3	35	44.59
6	4	2	35	43.32
7	6	2	45	56.27
8	f4	2	35	48.88
9	2	2	25	85.83
10	6	2	25	30.85
11	4	3	25	54.86
12	4	2	35	45.34
13	2	2	45	69.74
14	2	3	35	97.72
15	4	1	45	27.94
16	2	1	35	83.00
17	4	2	35	51.36

8.2.2 Karışık Meyve Posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Metodu Uygulanarak Model Denklemin Geliştirilmesi

Reaktif Mavi 19 adsorpsiyon prosesi için Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak farklı pH, adsorban miktarı (g) ve sıcaklık (^{0}C) değerleri ile elde edilen deney verileri kullanılarak Design Expert 7.0 programı ile model denklemler geliştirilmiştir.

Quadratik model seçilerek geliştirilen varyans (ANOVA) analizi sonuçları Çizelge 8.3'de verilmiştir. Quadratik model için önerilen denklemin prosesi ifade eden en uygun model denklem haline dönüşmesi için, güvenilirlik seviyesi %95'in altında olan terimler yani P değerinin 0.05'den fazla olduğu terimler model denklemden çıkarılmıştır.

Çizelge 8.3 Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait ANOVA analiz sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortlaması	F-Değeri	P-Değeri
Model	6507.63	9	723.07	13.11	0.0013
Kalan	386.15	7	55.16		
Toplam	6893.78	16			

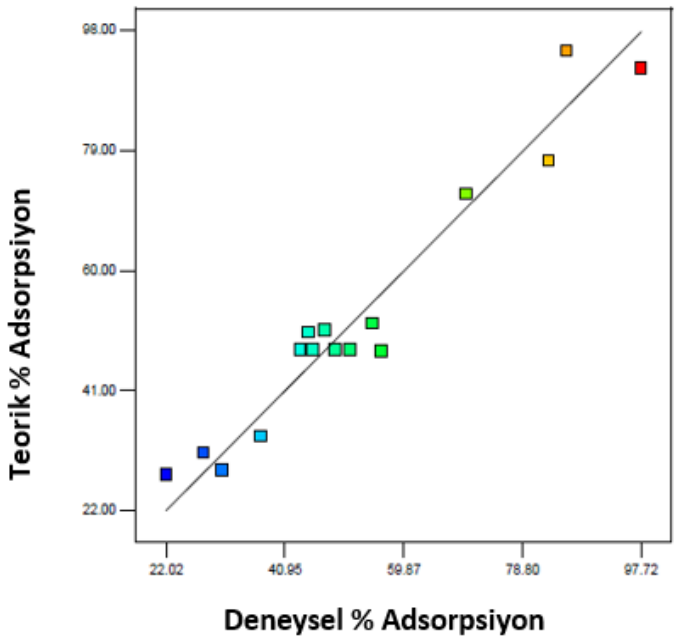
$$Y_{\text{Reaktif Mavi 19}} = +176.13706 - 64.70363*X_1 + 13.10275*X_2 + 0.16257*X_3 + 0.98125*X_1*X_2 + 0.51888*X_1*X_3 + 0.040250*X_2*X_3 + 4.14631*X_1^2 \quad (8.1)$$

Eşitlik 8.1 incelendiğinde, pH parametresinin azalmasının, adsorban miktarı ve sıcaklık parametrelerinin artmasının adsorpsiyon prosesinde % giderim değerini arttırdığı görülmektedir. Ayrıca, denklem katsayıları incelendiğinde elde edilen % adsorpsiyon verilerinin (pH*adsorban miktarı), (pH*sıcaklık), (adsorban miktarı*sıcaklık) ve (pH*pH) terimlerinin artması ile arttığı görülmektedir.

Design Expert 7.0 programı ile elde edilen model denklemin güvenilirlik değeri, ANOVA analizi sonucu % 99.99'un üzerinde bulunmuştur. 13.11 olarak hesaplanan F değerinin uygunluğu, 0.9440 olarak hesaplanan korelasyon katsayısının katsayısının 1'e olan yakınlığı model denkleminin uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri verilerinin (x ekseni), elde edilen model denklemden hesaplanan teorik % adsorpsiyon değerleri (y ekseni) ile grafiksel karşılaştırılması karşılaştırılması Şekil 8.1'de verilmiştir.

Reaktif mavi 19 boyarmaddesinin karışık meyve posasına adsorpsiyonu için optimum parametrelerde zamana karşı elde edilen % giderim değerleri Şekil 8.2'de verilmiştir.

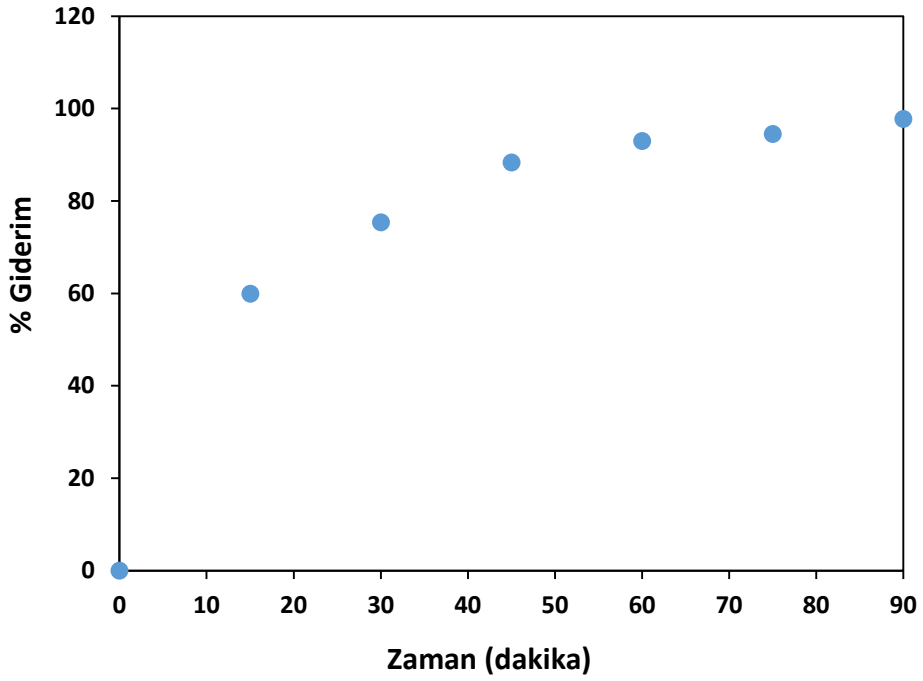


Şekil 8.1 Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait deneysel ve teorik değerlerin karşılaştırılması

Box-Behnken tasarımı uygulanarak karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 boyar maddesi adsorpsiyonu prosesinde, yapılan optimizasyon çalışması ile maksimum adsorpsiyon için Design Expert 7.0 programı tarafından yapılan belirlenen optimum koşullar ve maksimum % adsorpsiyon değeri ise Çizelge 8.4'de verilmiştir.

Çizelge 8.4 Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait Box-Behnken tasarımı ile elde edilen optimum koşullar ve bu koşullarda ulaşılabilecek maksimum % adsorpsiyon değeri

Parametre Adı	**Parametre Değeri**	**% Adsorpsion**
pH	2	97.72
Adsorpsiyon Miktarı (g)	3	
Sıcaklık (°C)	35	

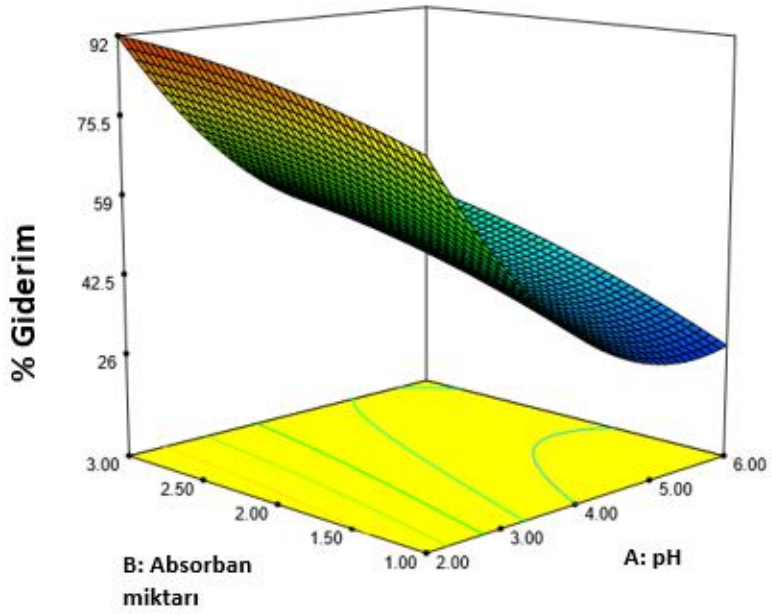


Şekil 8.2 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesinin karışık meyve posasına adsorpsiyonu için optimum parametrelerde zamana karşı elde edilen % giderim değerleri

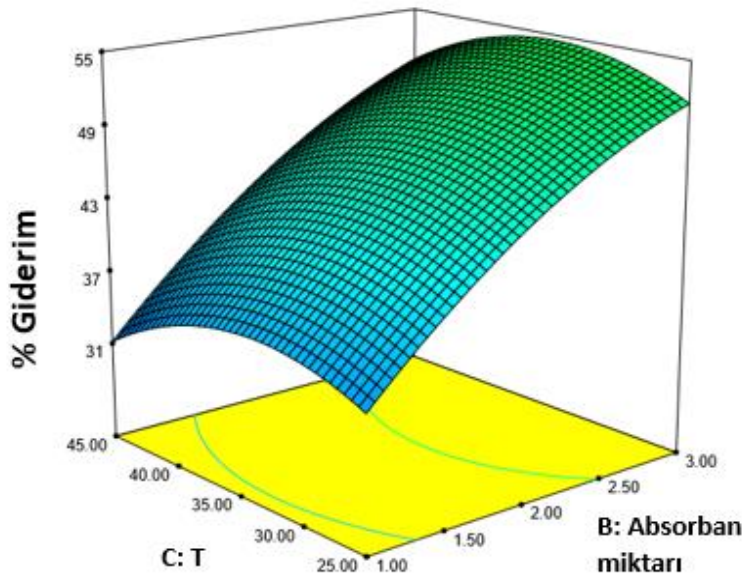
8.2.3 Karışık Meyve Posasının Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Ait Tasarım Parametrelerinin % Adsorpsiyon ile Etkileşimini Veren Box-Behnken Tasarımı 3D Cevap Yüzey Grafiği

Design Expert 7.0 deneysel tasarım programı vasıtasıyla karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 boyar maddesi adsorpsiyonu prosesi için parametrelerin verime olan etkilerinin grafiksel olarak gözlemlenmesi ve yorumlanması amacıyla üç boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturulmuştur.

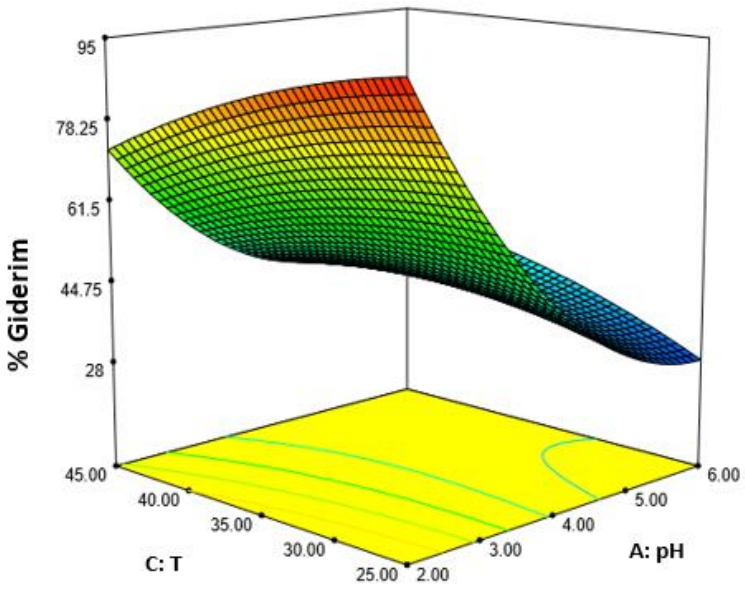
Gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi için, optimum değer olarak belirlenen parametrelerinin, % adsorpsiyon değeri ile etkileşimi Şekil 8.3-8.4'de gösterilmektedir. Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 boyar maddesi adsorpsiyon prosesinde optimum parametre noktalarında %90'in üzerinde giderim gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 8.3 Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 boyar maddesi adsorpsiyonuna ait adsorban miktarı ve pH tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 8.4 Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 boyar maddesi adsorpsiyonuna ait sıcaklık ve adsorban miktarı tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 8.5 Karışık meyve posasının Reaktif Mavi 19 boyar maddesi adsorpsiyonuna ait pH ve sıcaklık tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği

8.3 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Sonuçlar

8.3.1 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Sonuçları

Box-Behnken tasarım yöntemi uygulanarak, gerçekleştirilen Reaktif Siyah 5 adsorpsiyonu deneyleri sonucunda elde edilen % adsorpsiyon değerleri Çizelge 8.5'de verilmiştir. Deneyler; farklı pH, adsorban miktarı ve sıcaklıkta gerçekleştirilen 12 deney ve orta noktada 5 tekrar deneyinden oluşmaktadır. Çizelge 8.5'de görülen kodlar X_1, X_2 ve X_3 sırasıyla pH, adsorban miktarı (g) ve sıcaklık (^{0}C) parametrelerini ifade etmektedir.

Çizelge 8.5 incelendiğinde en yüksek % giderim değerinin pH 2, 2.00 g adsorban miktarı, 45 ^{0}C sıcaklık deney koşullarında %82.72 değerinde, en düşük % adsorpsiyon değerinin ise pH 4, 1.00 g adsorban miktarı, 25 ^{0}C sıcaklık deney koşullarında %38.54 değerinde elde edildiği görülmektedir.

Orta noktalarda gerçekleştirilen 5 tekrar deneyi sonucu elde edilen % adsorpsiyon değerlerinin ise birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, deneysel hataların başarıyla indirgendiğini göstermektedir.

Çizelge 8.5 Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait deneysel veriler

Deney sırası	X_1	X_2	X_3	% Giderim
1	4	1	25	38.54
2	6	1	35	48.29
3	4	2	35	53.80
4	4	3	45	68.83
5	6	3	35	62.92
6	4	2	35	52.87
7	6	2	45	53.37
8	4	2	35	53.75
9	2	2	25	73.33
10	6	2	25	79.24
11	4	3	25	79.24
12	4	2	35	54.97
13	2	2	45	82.72
14	2	3	35	76.57
15	4	1	45	43.14
16	2	1	35	62.79
17	4	2	35	54.97

8.3.2 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Metodu Uygulanarak Model Denklemin Geliştirilmesi

Reaktif Siyah 5 adsorpsiyon prosesi için Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak farklı pH, adsorban miktarı (g) ve sıcaklık (^{0}C) değerleri ile elde edilen deney verileri kullanılarak Design Expert 7.0 programı ile model denklemler geliştirilmiştir.

Quadratik model seçilerek geliştirilen varyans (ANOVA) analizi sonuçları Çizelge 8.6'de verilmiştir. Quadratik model için önerilen denklemin prosesi ifade eden en uygun model denklem haline dönüşmesi için, güvenilirlik seviyesi %95'in altında olan terimler yani P değerinin 0.05'den fazla olduğu terimler model denklemden çıkarılmıştır.

Çizelge 8.6 Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait ANOVA analiz sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortlaması	F-Değeri	P-Değeri
Model	1913.30	9	212.59	20.75	0.0003
Kalan	71.10	7	10.24		
Toplam	1985.01	16			

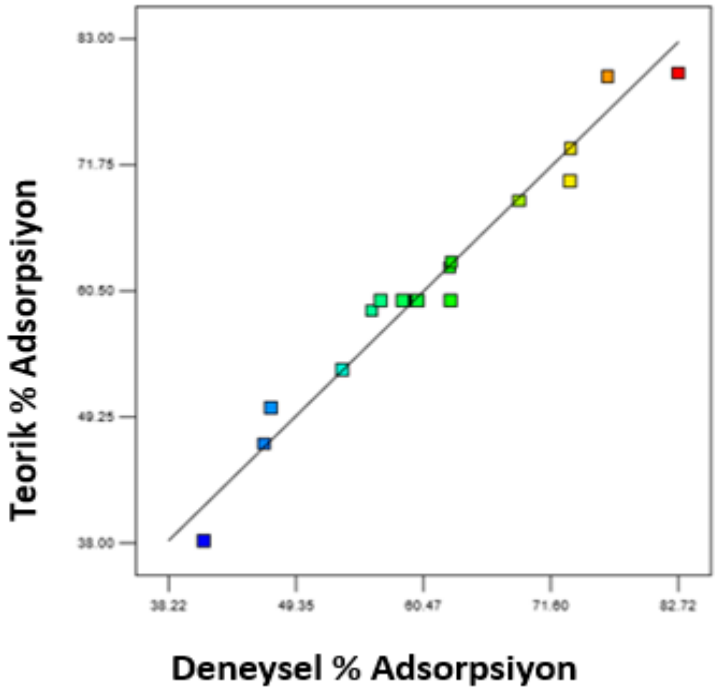
$$Y_{\text{Reaktif Siyah 5}} = 70.30787 - 10.52412*X_1 + 23.19175*X_2 - 0.78473*X_3 + 0.98125*X_1*X_2 - 0.14975*X_1*X_3 - 0.12525*X_2*X_3 + 1.08575*X_1^2 \quad (8.2)$$

Eşitlik 8.2 incelendiğinde, pH ve sıcaklık parametrelerinin azalmasının, adsorban miktarının ise artmasının adsorpsiyon prosesinde % giderim değerinin arttırdığı görülmektedir. Ayrıca, denklem katsayıları incelendiğinde elde edilen % adsorpsiyon verilerinin (pH*adsorban miktarı) ve (pH*pH) terimlerinin artması ile arttığı, diğer taraftan (pH*sıcaklık) ve (adsorban miktarı*sıcaklık) teriminin artması ile azaldığı görülmektedir.

Design Expert 7.0 programı ile elde edilen model denklemin güvenilirlik değeri, ANOVA analizi sonucu %99.99'un üzerinde bulunmuştur. 20.75 olarak hesaplanan F değerinin uygunluğu, 0.9639 olarak hesaplanan korelasyon katsayısının katsayısının 1'e olan yakınlığı model denkleminin uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri verilerinin (x ekseni), elde edilen model denklemden hesaplanan teorik % adsorpsiyon değerleri (y ekseni) ile grafiksel karşılaştırılması karşılaştırılması Şekil 8.4'de verilmiştir.

Reaktif siyah 5 boyarmaddesinin karışık meyve posasına adsorpsiyonu için optimum parametrelerde zamana karşı elde edilen % giderim değerleri Şekil 8.6'da verilmiştir.

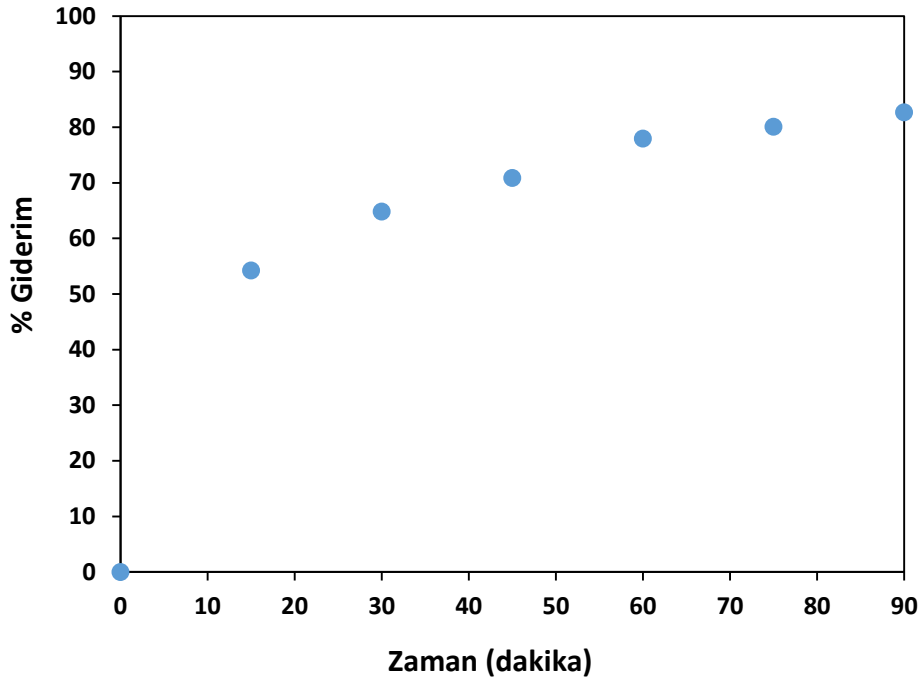


Şekil 8.6 Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait deneysel ve teorik değerlerin karşılaştırılması (x ekseni deneysel % değerler, y ekseni teorik % değerler)

Box-Behnken tasarımı uygulanarak karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 boyar maddesi adsorpsiyonu prosesinde, yapılan optimizasyon çalışması ile maksimum adsorpsiyon için Design Expert 7.0 programı tarafından yapılan belirlenen optimum koşullar ve maksimum % adsorpsiyon değeri ise Çizelge 8.7'de verilmiştir.

Çizelge 8.7 Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi adsorpsiyonuna ait Box-Behnken tasarımı ile elde edilen optimum koşullar ve bu koşullarda ulaşılabilecek maksimum % adsorpsiyon değeri

Parametre Adı	**Parametre Değeri**	**% Adsorpsion**
pH	2	82.72
Adsorpsiyon Miktarı (g)	2	
Sıcaklık (°C)	45	

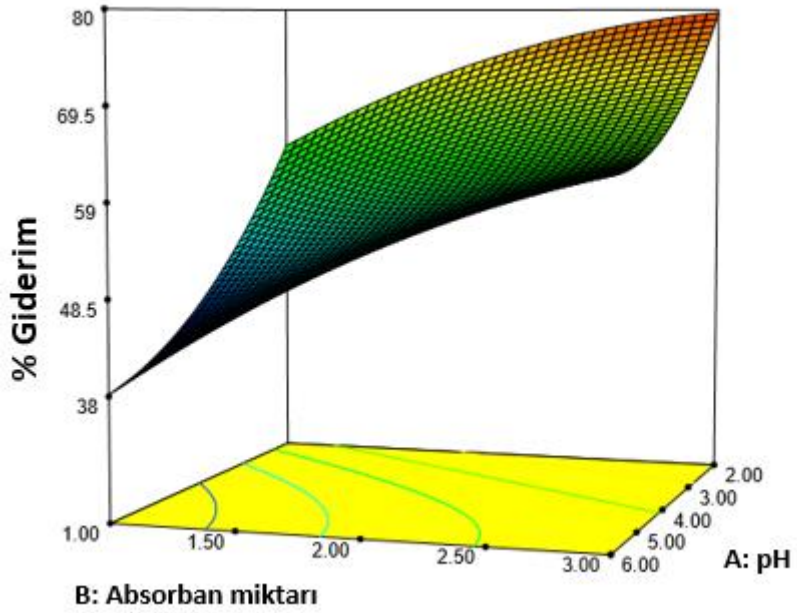


Şekil 8.7 Reaktif Siyah 5 Boyar maddesinin karışık meyve posasına adsorpsiyonu için optimum parametrelerde zamana karşı elde edilen % giderim değerleri

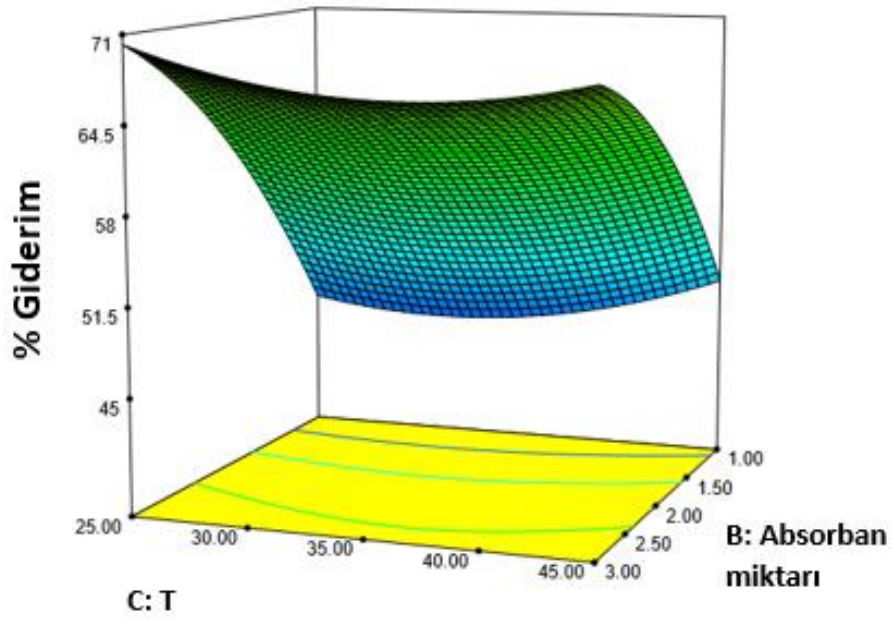
8.3.3 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi Ait Tasarım Parametrelerinin % Adsorpsiyon ile Etkileşimini Veren Box-Behnken Tasarımı 3D Cevap Yüzey Grafiği

Design Expert 7.0 deneysel tasarım programı vasıtasıyla karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 boyar maddesi adsorpsiyonu prosesi için parametrelerin verime olan etkilerinin grafiksel olarak gözlemlenmesi ve yorumlanması amacıyla üç boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturulmuştur.

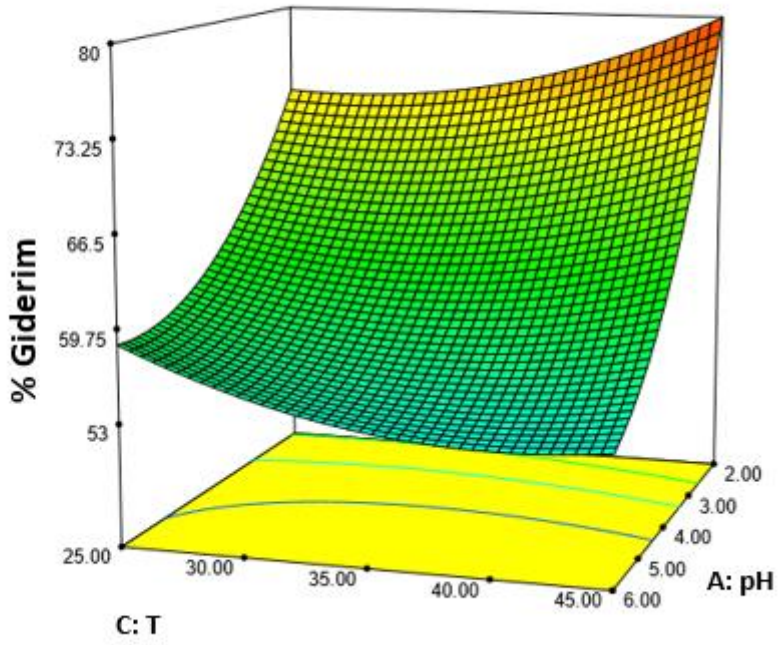
Gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi için, optimum değer olarak belirlenen parametrelerinin, % adsorpsiyon değeri ile etkileşimi Şekil 8.7-8.9'de gösterilmektedir. Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 boyar maddesi adsorpsiyon prosesinde optimum parametre noktalarında %80'in üzerinde giderim gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 8.8 Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 boyar maddesi adsorpsiyonuna ait adsorban miktarı ve pH tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 8.9 Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 boyar maddesi adsorpsiyonuna ait sıcaklık ve adsorban miktarı tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği

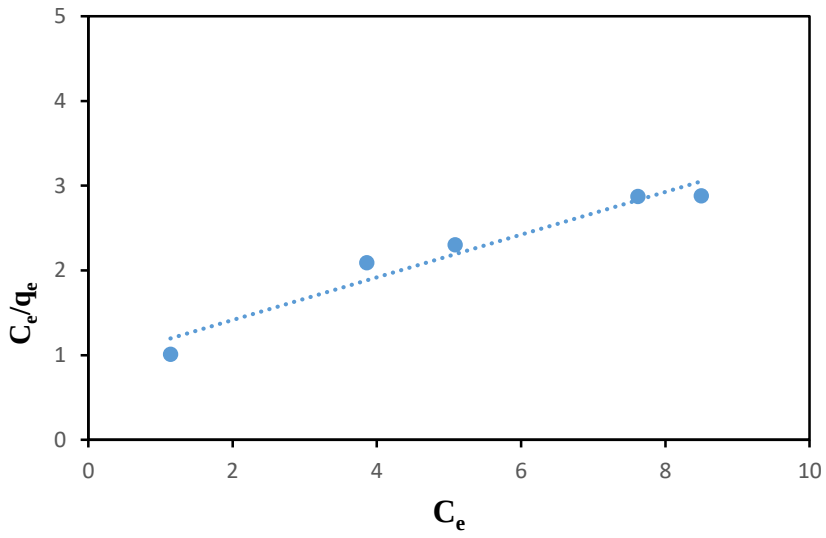


Şekil 8.10 Karışık meyve posasının Reaktif Siyah 5 boyar maddesi adsorpsiyonuna ait pH ve sıcaklık tasarım parametrelerinin % adsorpsiyon ile etkileşimini veren Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği

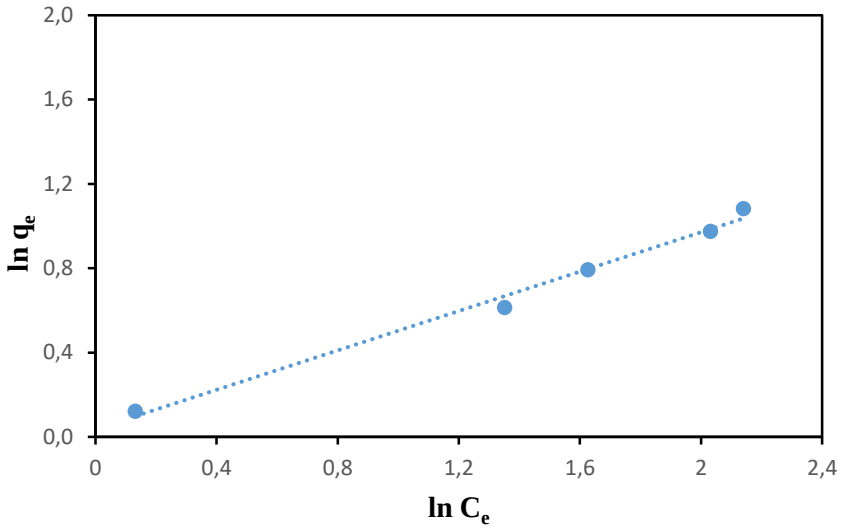
8.4 Adsorpsiyon İzotermleri

8.4.1 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

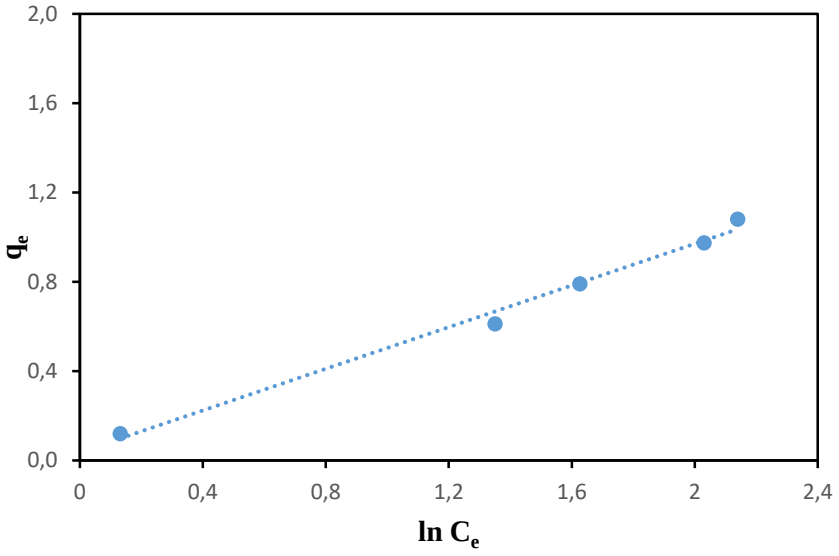
Bu bölümde; Reaktif Mavi 19 boyar maddesi ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen verileri ile oluşturulan izoterm modellerinden elde edilen veriler karşılaştırılmış ve deneysel verilerin izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir. Reaktif Mavi 19'un karışık meyve posası ile adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmış ve ilgili sabitler hesaplanmıştır (Şekil 8.11-8.13). Reaktif Mavi 19'un karışık meyve posası ile adsorpsiyonu prosesine uygulanan izoterm modellerine ait R^2 katsayıları ve standart sapma (σ) değerleri Çizelge 8.8'de verilmiştir.



Şekil 8.11 Reaktif Mavi 19 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu-Langmuir izotermi



Şekil 8.12 Reaktif Mavi 19 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 8.13 Reaktif Mavi 19 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Temkin izotermi

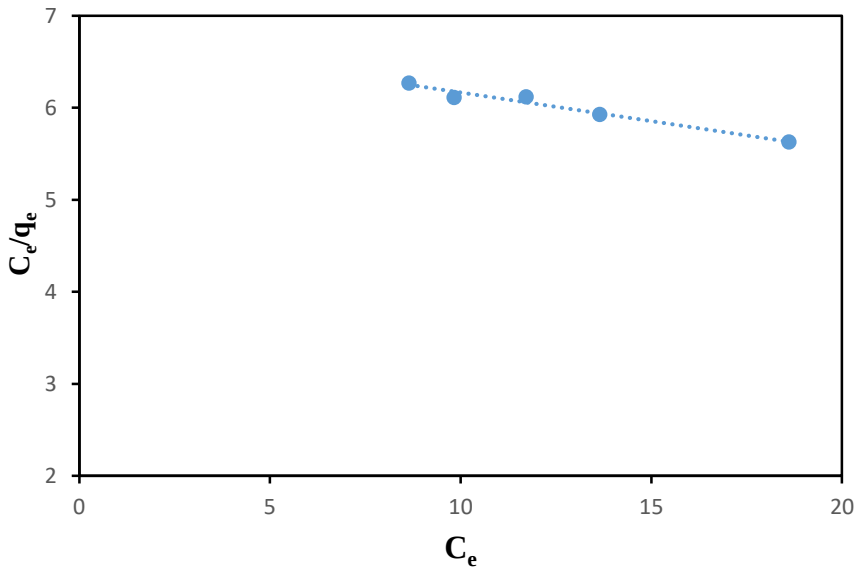
Çizelge 8.8'de verilen değerlerden, Freundlich izoterm modelinin regresyon katsayısı (R^2) değerlerinin 1'e oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca Freundlich izoterm modelinin standart sapma (σ) değerlerinin küçük olması sebebiylede Freundlich izoterm modelinin Reaktif Mavi 19 boyar maddesine ait karışık meyve posası ile adsorpsiyonu prosesi için en uygun model olduğu görülmüştür.

Çizelge 8.8 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi ile gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinin izoterm model parametreleri

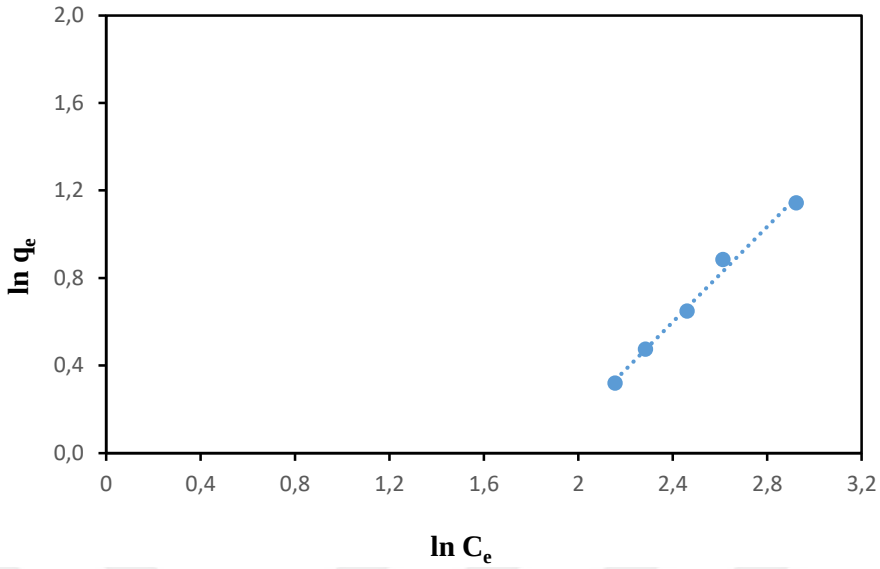
Langmuir İzotermi			
Q_{max} (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
3.964	1.5221	0.9736	0.2019
Freundlich İzotermi			
K_F ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	**n**	**R^2**	**σ**
1.0378	2.1418	0.9950	0.0438
Temkin İzotermi			
A_T	**b_T**	**R^2**	**σ**
2.8653	$2.9x10^3$	0.9719	0.1936

8.4.2 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

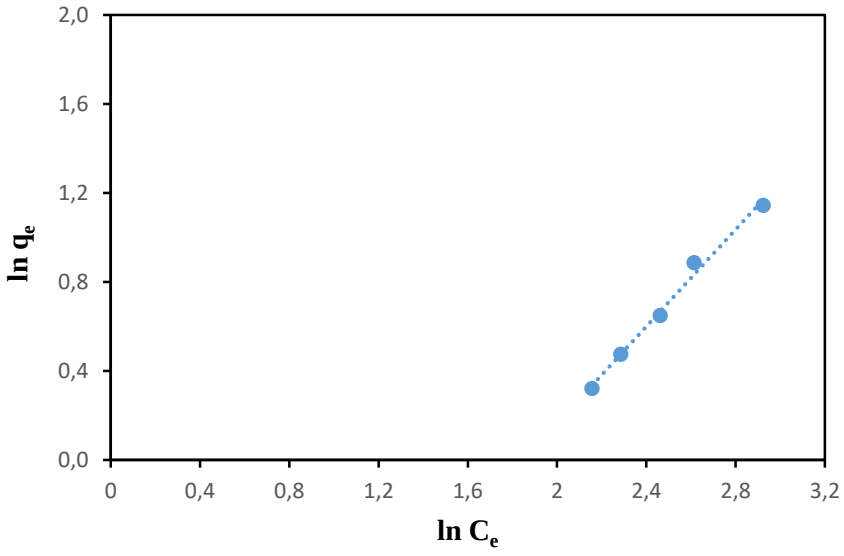
Bu bölümde; Reaktif Siyah 5 boyar maddesi ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen verileri ile oluşturulan izoterm modellerinden elde edilen veriler karşılaştırılmış ve deneysel verilerin izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir. Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası ile adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmış ve ilgili sabitler hesaplanmıştır (Şekil 8.14-8.16). Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin karışık meyve posası ile adsorpsiyonu prosesine uygulanan izoterm modellerine ait R^2 katsayıları ve standart sapma (σ) değerleri Çizelge 8.9'da verilmiştir.



Şekil 8.14 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 8.15 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 8.16 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu Temkin izotermi

Çizelge 8.9'da verilen değerlerden, Freundlich izoterm modelinin regresyon katsayısı (R^2) değerlerinin 1'e oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca Freundlich izoterm modelinin standart sapma (σ) değerlerinin küçük olması sebebiyledе Freundlich izoterm modelinin Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin karışık meyve posası ile adsorpsiyonu prosesi için en uygun model olduğu görülmüştür.

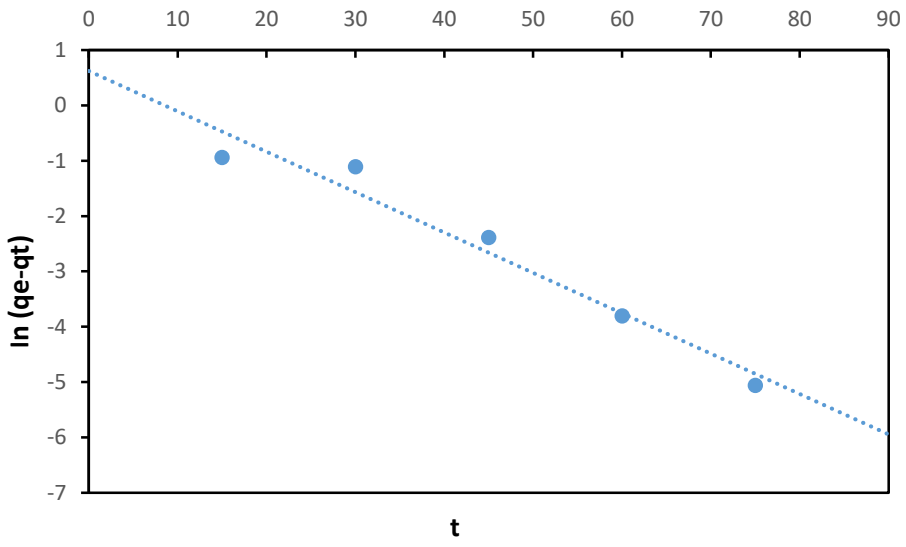
Çizelge 8.9 Reaktif Siyah 5 boyar maddesi ile gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinin izoterm model parametreleri

Langmuir İzotermi			
Q_{max} (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
1.6155	0.9123	0.9824	0.0531
Freundlich İzotermi			
K_F ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	**n**	**R^2**	**σ**
0.1329	0.9171	0.9953	0.0366
Temkin İzotermi			
A_T	**b_T**	**R^2**	**σ**
0.1982	$1.1x10^3$	0.9852	0.1461

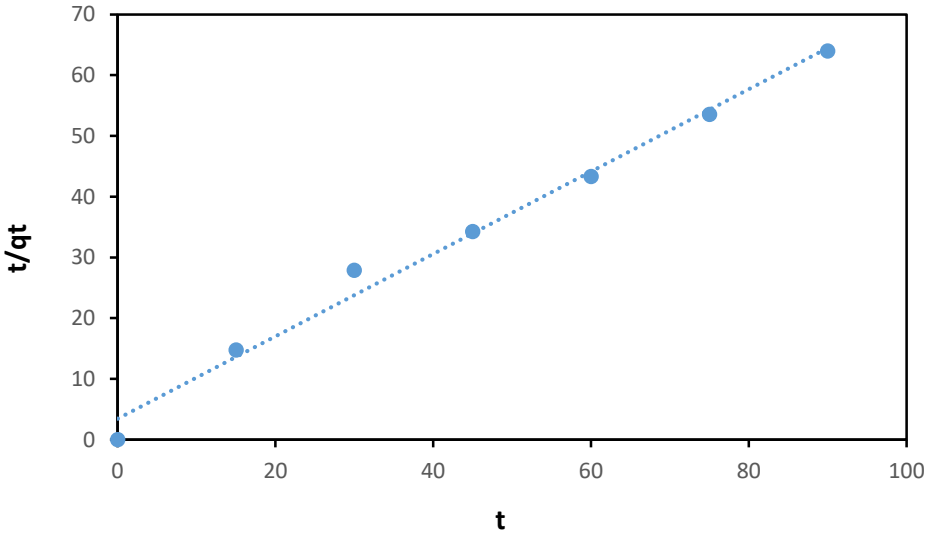
8.5 Adsorpsiyon Kinetikleri

8.5.1 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

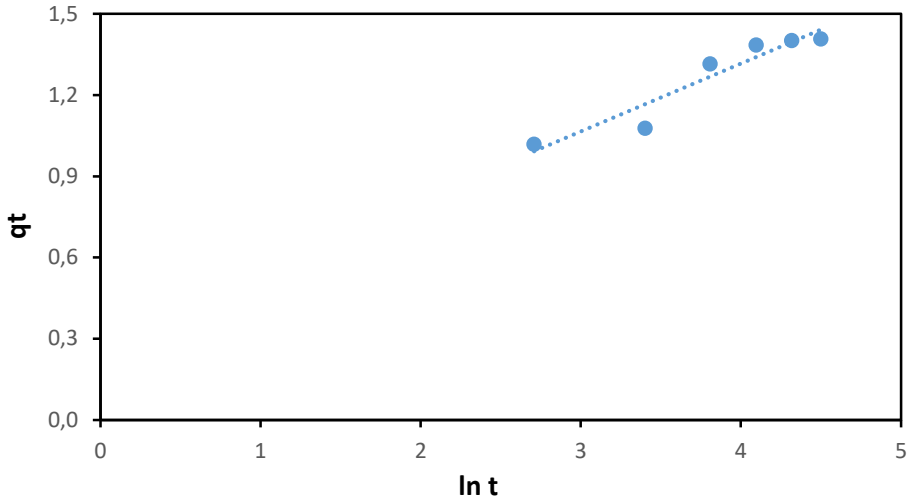
Reaktif Mavi 19 ile gerçekleştirilen kinetik çalışmalardan elde edilen verilerin modelleme aşaması için Yalancı 1. Derece Kinetik, Yalancı 2. Derece Kinetik, Elovich ve Parçacık İçi Difüzyon Kinetik modelleri kullanılmıştır. Reaktif Mavi 19 boyar maddesi örnekleri ile gerçekleştirilen deneylerin kinetik model verileri grafiksel olarak Şekil 8.17-8.19'da verilmiştir. Uygulanan tüm modellere ilişkin veriler, Çizelge 8.10'da sunulmuştur. Çizelge 8.10 incelendiğinde, yüksek korelasyon katsayısı (R^2) değeri ile bu adsorpsiyon prosesi için uygun kinetik modelin Yalancı 2. Derece Kinetik modeli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



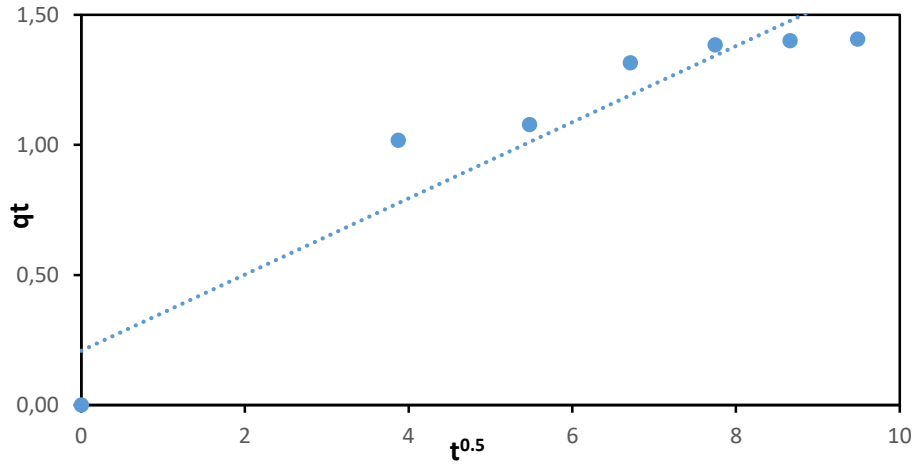
Şekil 8.17 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Yalancı 1. Derece Kinetik modellemesi



Şekil 8.18 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Yalancı 2. Derece Kinetik modellemesi



Şekil 8.19 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Elovich Kinetik modellemesi



Şekil 8.20 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Partikül içi Difüzyon Kinetik modellemesi

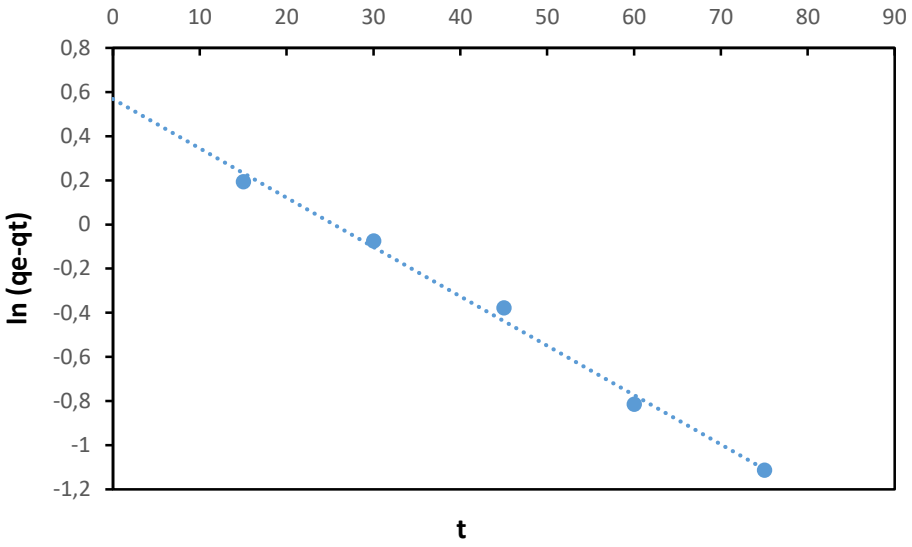
Çizelge 8.10 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi için gerçekleştirilen karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinin kinetik model parametreleri

Yalancı 1. Derece Kinetik Model		
k_1 (1/dak)	**R^2**	**σ**
0.0729	0.9777	0.4289
Yalancı 2. Derece Kinetik Model		
k_2 (g/mg.dak)	**R^2**	**σ**
0.1348	0.9947	2.4957
Elovich Kinetik Model		
α (mg g^{-1}dak)	**β (g mg^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.8743	3.9888	0.9529	0.0591
Partikül İçi Kinetik Model		
k_i (mg g^{-1} dak^{-2})	**C_i (mg g^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.1464	0.2087	0.9442	0.1820

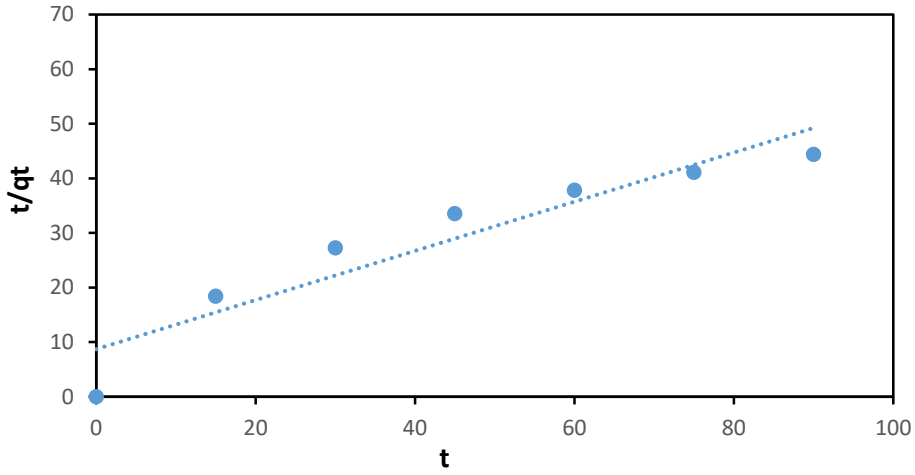
8.5.2 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Reaktif Mavi 19 boyar maddesi ile gerçekleştirilen kinetik çalışmalardan elde edilen verilerin modelleme aşaması için Yalancı 1. Derece Kinetik, Yalancı 2. Derece Kinetik, Elovich ve Parçacık İçi Difüzyon Kinetik modelleri kullanılmıştır. Reaktif Siyah 5 boyar maddesi örnekleri ile gerçekleştirilen deneylerin kinetik model verileri grafiksel olarak Şekil 8.21-8.23'de verilmiştir.

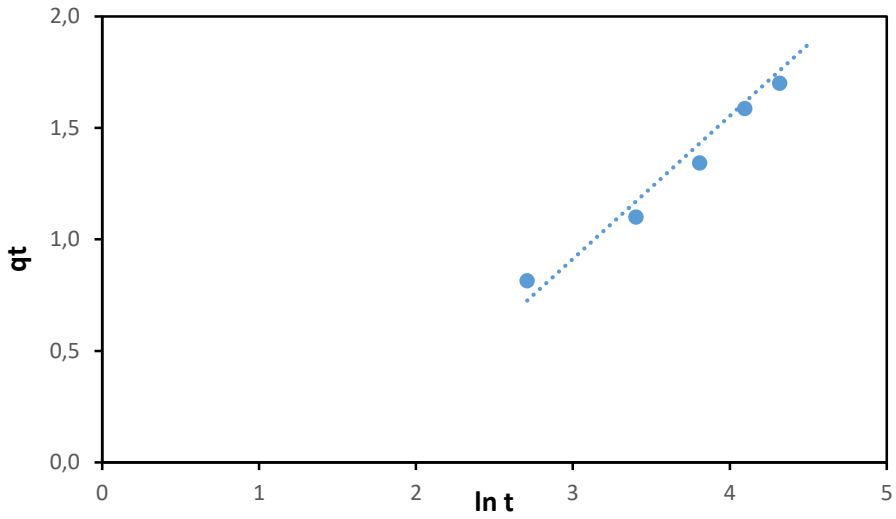
Uygulanan tüm modellere ilişkin veriler, Çizelge 8.11'de sunulmuştur. Çizelge 8.11 incelendiğinde, yüksek korelasyon katsayısı (R^2) değeri ile bu adsorpsiyon prosesi için uygun kinetik modelin Yalancı 2. Derece Kinetik modeli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



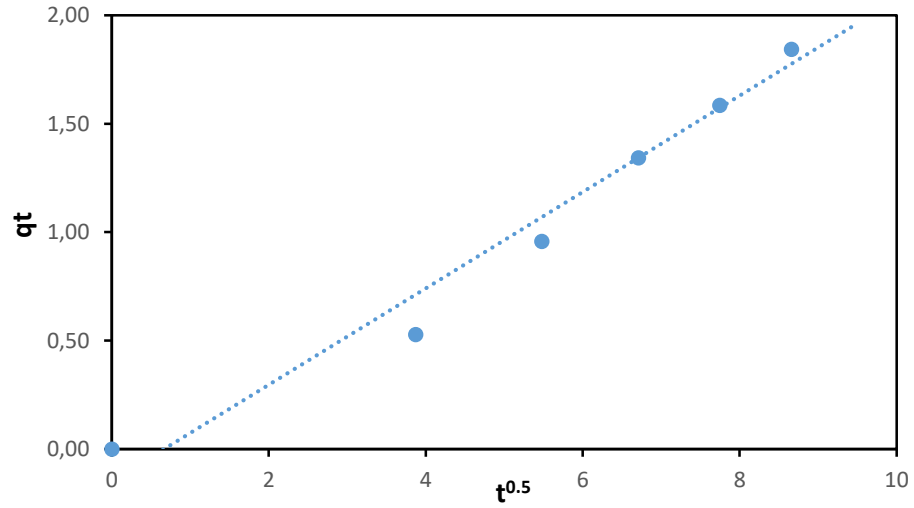
Şekil 8.21 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Yalancı 1.derece kinetik modellemesi



Şekil 8.22 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Yalancı 2.Derece kinetik modellemesi



Şekil 8.23 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin Elovich Kinetik modellemesi



Şekil 8.24 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen verilerin partikül içi difüzyon kinetik modellemesi

Çizelge 8.11 Reaktif Siyah 5 boyar maddesine ait karışık meyve posası adsorpsiyonu deneylerinin kinetik model parametreleri

Yalancı 1. Derece Kinetik Model		
k_1 (1/dak)	**R^2**	**σ**
0.0324	0.9966	0.0506
Yalancı 2. Derece Kinetik Model		
k_2 (g/mg.dak)	**R^2**	**σ**
0.0287	0.9576	5.1138
Elovich Kinetik Model		
α (mg g^{-1}dak)	**β (g mg^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.1325	1.5595	0.9743	0.1098
Partikül İçi Kinetik Model		
k_i (mg g^{-1} dak^{-2})	**C_i (mg g^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.2220	0.1481	0.9777	0.1246

BÖLÜM 9

SONUÇ ve ÖNERİLER

Adsorpsiyon yöntemiyle tekstil atık sularından Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 giderimi için kullanılan diğer geleneksel metotlara nazaran daha ekonomik ve daha pratik ve daha çevre dostu bir yöntemdir. Bu çalışmada, atık sulardan, karışık meyve posası kullanılarak Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 giderimi incelenmiştir.

Bu amaçla;

Box-Behnken deneysel tasarım tasarım yöntemi uygulanarak, farklı pH (2, 4 ve 6), adsorban miktarı (1 g, 2 g ve 3 g) ve sıcaklık (25 ^{o}C, 35 ^{o}C, 45 ^{o}C) parametrelerinin boyar madde adsorpsiyonu prosesi üzerine etkileri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda;

Box-Behnken tasarım metodunun, incelenen proses hakkında %95'in üzerinde güvenirlilik seviyesi ile yüksek korelasyon değeri ve düşük standart sapma değeri vermesinin yanı sıra tasarımın oluşturulması için yapılması gerekli olan deney sayısının az olması ile zaman ve maliyet tasarrufu açısından da avantajlı bir yöntem olduğu görülmüştür.

Box-Behnken tasarım metodunun uygulanması sonucunda elde dilen model denklemler; Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 için sırası ile aşağıda verilmiştir.

$Y_{Reaktif\ Mavi\ 19}$= +176.13706 – 64.70363*X_1 + 13.10275*X_2 + 0.16257*X_3 + 0.98125*X_1*X_2 + 0.51888*X_1*X_3 + 0.040250*X_2*X_3 + 4.14631*X_1^2

$Y_{Reaktif\ Siyah\ 5}$ = 70.30787 – 10.52412*X_1+ 23.19175*X_2 - 0.78473*X_3 + 0.98125*X_1*X_2 - 0.14975*X_1*X_3 - 0.12525*X_2*X_3 + 1.08575*X_1^2

(X_1: pH, X_2: Adsorban miktarı, g, X_3: Sıcaklık, ^oC)

En etkilli parametrelerin;

Reaktif Mavi 19 için; pH 2, 3.0 gr adsorban miktarı ve sıcaklık 35 ^oC olduğu görülmüştür. Bu parametrelerde gözlenen adsorpsiyon %97.72 olmuştur.

Reaktif Siyah 5 için; pH 2, 2.0 gr adsorban miktarı ve sıcaklık 45 ^oC olduğu görülmüştür. Bu parametrelerde gözlenen adsorpsiyon %82.72 olmuştur.

Adsorpsiyon prosesine ait yapılan kinetik çalışmalar sonucunda; Yalancı 1. Derece Kinetik, Yalancı 2. Derece Kinetik, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon Kinetiği modelleri olmak üzere 3 farklı adsorpsiyon kinetik modeli uygulanarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. Uygulanan kinetik modeller arasında maksimum korelasyon katsayısını (R^2) ve en düşük standart sapmayı (σ) veren modelin Freundlich modelin olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; boyar madde adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri karşılaştırıldığında Reaktif Mavi 19 > Reaktif Siyah 5 şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada, adsorpsiyon prosesi için kullanılan tarımsal atıkların oldukça etkin oldukları görülmüş olup, ucuz maliyetli olmalarının yanısıra kolay bulunmaları açısından da avantaja sahip oldukları görülmüştür.

Öneriler;

Bundan sonraki çalışmalarda;

. Karışık meyve posası atıkları ile insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan ve çevre kirliğine sebebiyet veren diğer kirleticilerin sulu çözeltilerden giderim kapasiteleri araştırılabilir.

. Uygun koşullarda asit ile muamele veya ısı ile muameleleri sonucunda ön işlem görmüş karışık meyve posası atıkları ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak kapasiteleri incelenebilir.

. Farklı tarımsal atıklar kullanılarak Reaktif Mavi 19, Reaktif Siyah 5 veya diğer kirleticilerin atık sulardan giderimi incelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Gupta V.K. ve Suhas, (2009). "Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review", Journal of Environmental Management, 90:2313–2342.

[2] Christie ve Robert, (2015). Colour Chemistry (2nd Edition), Colour: A Historical Perspective, 2-20.

[3] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. ve Adrian, D.D., (1999) "A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals", Water Res. 33:2469–2479.

[4] Umar Isah A., Giwa A., Salisu B., Sallahudeen M. ve Mustapha A., (2015). "Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies of C.I. Reactive Blue 19 dye Adsorption on Coconut Shell Based Activated Carbon", International Biodeterioration & Biodegradation, 102: 265-273.

[5] Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima R. ve Ahmad A., (2010). "Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review", Journal of Hazardous Materials, 177: 70-80.

[6] Babel, S. ve Kurniawan, T.A., (2003). "Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review", J. Hazard. Mater. 97: 219–243.

[7] Khan M., Siddique M. , Wahid F. ve Khan R., (2015). "Removal of Reactive Blue 19 Dye by Sono, Photo and Sonophotocatalytic Oxidation Using Visible Light", Ultrasonics Sonochemistry, 26: 370-377.

[8] Khalid Z. Elwakeela, S. El-Kousyb , Hadeel G. El-Shorbagyc ve M.A. Abd El-Ghaffard, (2016). "Comparison Between The Removal of Reactive Black 5 from Aqueous Solutions by 3-amino-1,2,4 triazole,5-thiol and Melamine Grafted Chitosan Prepared Through Four Different Routes", Journal of Environmental Chemical Engineering; 4: 733-745.

[9] Aksu, Z. ve Tezer, S., (2005). "Biosorption of Reactive Dyes on The Green Alga Chlorella Vulgaris", Process Biochem. 40: 1347–1361.

[10] Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima R. ve Ahmad A., (2010). “Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review”, Journal of Hazardous Materials, 177: 70-80.

[11] Sundrarajan, M., Vishnu, G. ve Joseph, K., (2007). “Ozonation of Light-Shaded Exhausted Reactive Dye Bath for Reuse”, Dyes Pigments; 75: 273–278.

[12] Wu, J., Doan, H. ve Upreti, S., (2008). “Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone”, Chemical Engineering Journal, 142: 156–160.

[13] Senthilkumar, M. ve Muthukumar, M., (2007). “Studies on the Possibility of Recycling Reactive Dye Bath Effluent After Decolouration Using Ozone”, Dyes Pigments 72: 251–255.

[14] Namboodri, C.G. ve Walsh, W.K., (1996). “UV light/H2O2 System for Decolorizing Spent Reactive Dyebath Wastewater”, Dyestuff Representation 85: 27–36.

[15] Bandala, E.R., Pelaez, M.A., Garcia-Lopez, A.J., Salgado, M.d.J. ve Moeller, G., (2008). “Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes”, Chemical Engineering Process. 47: 169–176.

[16] Muruganandham, M. ve Swaminathan, M., (2004). “Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Technology” , Dyes Pigments 63: 315–321.

[17] Barragan, B.E., Costa, C. ve Carmen Marquez, M., (2007). “Biodegradation of Azo Dyes by Bacteria Inoculated on Solid Media”, Dyes Pigments 75: 73–81.

[18] Bumpus, J.A. ve Brock, B.J., (1988). “Biodegradation of Crystal Violet by the White Rot Fungus Phanerochaete Chrysosporium” Appliance Enviromental Microbiology, 54: 1143–1150.

[19] Sani, R. ve Banerjee, U., (1999 a,b). “Decolorization of Triphenylmethane Dyes and Textile and Dye-Stuff Effluent by Kurthia”, Enzyme Microbiology Technology, 24: 433–437.

[20] Christie, R.M., (2007). “Environmental Aspects of Textile Dyeing” , Woodhead, Boca Raton, Cambridge.

[21] Delee, W., O’Neill, C., Hawkes, F.R. ve Pinheiro, H.M., (1998), “Anaerobic Treatment of Textile Effluents: A Review”, Journal Chemical Technology, 73: 323–335.

[22] Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B., Lettinga, G. ve Field, J., (1997), “Biodegradation of Selected Azo Dyes Under Methanogenic Conditions”, Water Science Technology, 36: 65–72.

[23] Stolz, A., (2001). “Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes”, Appliance Microbiology Biotechnology, 56: 69–80.

[24] Brown, D. ve Laboureur, P., (1983), “The Aerobic Biodegradability of Primary Aromatic Amines”, Chemosphere, 12: 405–414.

[25] Bansal, R.C. ve Goyal, M., (2005). "Activated Carbon Adsorption", Taylor & Francis Group, Boca Raton.

[26] Mantell, C.L., (1951). In: Adsorption, Second Ed. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.

[27] Levan, M.D., Carta, G. ve Yon, C.M., (1997). Adsorption and Ion Exchange, Seventh Edition Perry's Chemical Engineers Handbook McGraw-Hill, New York.

[28] Liu, C.-H., Wu, J.-S., Chiu, H.-C., Suen, S.-Y. ve Chu, K.H., (2007). "Removal of Anionic Reactive Dyes from Water Using Anion Exchange Membranes as Adsorbers", Water Residuals, 41: 1491–1500.

[29] Delval, F., Crini, G., Bertini, S., Filiatre, C. ve Torri, G., (2005). "Preparation, Characterization and Sorption Properties of Crosslinked Starch-Based Exchangers", Carbohydrates Polymers, 60: 67–75.

[30] Do, D.D., (1998). "Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics", Imperial College Press, London.

[31] Adak, A., Bandyopadhyay, M. ve Pal, A., (2006). "Fixed Bed Column Study for the Removal of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) Dye from Aquatic Environment by Surfactantmodified Alümina", Dyes Pigments 69: 245–251.

[32] Allingham, M.M., Cullen, J.M., Giles, C.H., Jain, S.K. ve Woods, J.S., (1958). "Adsorption at Inorganic Surfaces. II. Adsorption of Dyes and Related Compounds by Silica", Journal Appliance Chemistry, 8: 108–116.

[33] Adebajo, M.O., Frost, R.L., Kloprogge, J.T., Carmody, O. ve Kokot, S., (2003). "Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties", J. Porous Mat. 10: 159–170.

[34] Alpat, S.K., Ozbayrak, O., Alpat, S. ve Akcay, H., (2008). "The Adsorption Kinetics and Removal of Cationic Dye, Toluidine Blue O, from Aqueous Solution with Turkish Zeolite", J. Hazard. Mater., 151: 213–220.

[35] Fan, J., Li, A., Yang, W., Yang, L. ve Zhang, Q., (2006), "Adsorption of Water-Soluble Dye XBR onto Styrene and Acrylic Ester Resins", Separete Purification Technology; 51: 338–344.

[36] Freeman, H.M., (1989). "Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal", Second Ed. McGraw-Hill, New York.

[37] Smı´sˇek, M. ve Cerny, S., (1970). "Active Carbon Manufacture Properties and Applications", Elsevier Publishing Company, Amsterdam.

[38] Ali, I. ve Gupta, V.K., (2007). “Advances in Water Treatment by Adsorption Technology”, Nature Protocols, 2661–2667.

[39] Babel, S. ve Kurniawan, T.A., (2003). “Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review”, J. Hazard. Materials, 97: 219–243.

[40] Aksu, Z. ve Tezer, S., (2005). “Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga Chlorella Vulgaris” , Process Biochemistry, 40: 1347–1361.

[41] Crini, G., (2006). “Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review” Bioresource Technolongy, 97: 1061–1085.

[42] Sarıkaya, Y., (2000). Fizikokimya, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

[43] Atkins, P. W., (2001). Fizikokimya. 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.

[44] Vidhyadevi, T., Murugesan, A., Kirupha, D. S., Baskaralingam, P., Ravikumar, L. ve Sivanesan, S., (2013). “Adsorption of Congo Red Dye over Pendent Chlorobenzylidine Rings Present on Polythioamide Resin: Kinetic and Equilibrium Studies”, Separation Science and Technology, 48: 1450–1458.

[45] Negi, A. S. ve Anand, S. C., (2004). “A Textbook of Physical Chemistry, Reprint” , New Age International (P) Limited, India.

[46] Tok, S., (2009), Doğal Zeolit (Klinoptilolit) İle Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[47] Srilakshmi, C. ve Saraf, R., (2016). “Ag-doped Hydroxyapatite as Efficient Adsorbent for Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution: Synthesis, Kinetic and Equilibrium Adsorption Isotherm Analysis”, Microporous and Mesoporous Materials, 219: 134-144.

[48] Chong, M.N. Jin, B. Chow, C.W. ve Saint, C., (2010). "Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review", Water Res, 44: 2997-3027.

[49] Kaur, S., Rani, S. ve Mahajan ve R. K., (2013). “Adsorption Kinetics for the Removal of Hazardous Dye Congo Red by Biowaste Materials as Adsorbents”, Journal of Chemistry, 2013: 1-12.

[50] Shin, K. Y., Hong, J. Y. ve Jang, J., (2011). “Heavy Metal Ion Adsorption Behavior in Nitrogen-doped Magnetic Carbon Nanoparticles: Isotherms and Kinetic Study”, Journal of Hazardous Materials, 190: 36-44.

[51] Feng, T., Xiong, S. ve Zhang, F., (2015). “Application of Cross-linked Porous Chitosan Films for Congo Red Adsorption From Aqueous Solution”, Desalination and Water Treatment, 53: 1970-1976.

[52] Ahmadi, K., Ghaedi, M. ve Ansari, A., (2015). “Comparison of Nickel Doped Zinc Sulfide and/or Palladium Nanoparticle Loaded on Activated Carbon as Efficient Adsorbents for Kinetic and Equilibrium Study of Removal of Congo Red Dye”, Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 136: 1441-1449.

[53] Pan, B. ve Zhang, H., (2012). “A Modified Polanyi-Based Model for Mechanistic Understanding of Adsorption of Phenolic Compounds onto Polymeric Adsorbents”, Environmental Science & Technology, 46: 6806−6814.

[54] Tang, H. Zhou, W. ve Zhang, L., (2012). "Adsorption Isotherms and Kinetics Studies of Malachite Green on Chitin Hydrogels", J Hazard Mater, 209-210: 218-225.

[55] Zeldowitsch, J., (1934). "Über den Mechanismus der Katalytischen Oxydation von CO an MnO2", Acta Physicochim. URSS, 1: 364-449.

[56] Calvete, T., Lima, E. C., Cardoso, N.F., Dias, S. L. P. ve Pavan, F. A., (2009). “Application of Carbon Adsorbents Prepared from the Brazilian Pine-FruitShell for the Removal of Procion Red MX 3B from Aqueous Solution—Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies”, Chemical Engineering Journal, 155: 627–636.

[57] Foo, K. Y. ve Hameed, B. H., (2010). “Insights into The Modeling of Adsorption Isotherm Systems”, Chemical Engineering Journal, 156: 2-10.

[58] Cheng Z., Zhang L., Guo X., Jiang X. ve i T., (2015). “Adsorption Behavior of Direct Red 80 and Congo Red Onto Activated Carbon/Surfactant: Process Optimization, Kinetics and Equilibrium”, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 137: 1126-1143.

[59] Howard J. Seltman, (2015). Experimental Design and Analysis; 2:74-82

[60] G.A. Carlson, (2000 – 2002). Experimental Errors and Uncertainty; 1:112-124

[61] Mason, R, L., Gunst, R., F. ve Hess J., (2003). “Statistical Design and Analysis of Experiments With Applications to Engineering and Science” Second Edition Wiley & Sons, Inc. 549:26-27.

[62] Mason, R, L., Gunst, R., F. ve Hess J., (2003). “Statistical Design and Analysis of Experiments With Applications to Engineering and Science” Second Edition Wiley & Sons, Inc. 549-26-27.

[63] Breyfogle F. W., (2003). “Implementing Six Sigma: Smarter Solutions Using Statistical Methods”, Second Edition John Wiley & Sons, Inc., 549-570.

[64] Montgomery H. ve Douglas C., (2009). Introduction to Statistical Quality Control 6 th Edition, John Wiley&Sons; United States of America; 978-04-16992-6.

[65] Kumari H. J., Krishnamoorthy P., Arumugam T.K., Radhakrishnan S. ve Vasudevan D., (2017). "An Efficient Removal of Crystal Violet Dye from Waste Water by Adsorption onto TLAC/Chitosan Composite: A Novel Low Cost Adsorbent", International Journal of Biological Macromolecules, 96:324-333.

[66] Huang J., Liu D., Lu J., Wang H. ve Wei X., (2016). "Biosorption of Reactive Black 5 by Modified Aspergillus Versicolor Biomass: Kinetics, Capacity and Mechanism Studies", Colloids and Surfaces, 492: 242-248.

[67] Jia Z., Li Z., Ni T. ve Li S., (2016). "Adsorption of Low-Cost Absorbtion Materials Based on Biomass (Cortaderia Selloana Flower Spikes) for Dye Removal: Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Studies", Journal of Molecular Liquids, 229, 285-292.

[68] Postai D. L., Demarchi C. A., Zanatta F., Melo D. C. C. ve Rodrigues A., (2016). "Adsorption of Rhodamine B and Methylene Blue Dyes Using Waste of Seeds of Aleurites Moluccana, A Low Cost Adsorbent", Alexandria Engineering Journal, 55: 1713-1723.

[69] Shakoor S. ve Nasar A., (2016). "Removal of Methylene Blue Dye from Artificially Contaminated Water Using Citrus Limetta Peel Waste as A Very Low Cost Adsorbent", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 66: 154-163.

[70] Deniz F. ve Kepekci R. A., (2016). "Dye Biosorption onto Pistachio By-Product: A Green Environmental Engineering Approach", Journal of Molecular Liquids, 219: 194-200.

[71] Kallel F., Chaari F., Bouaziz F., Bettaieb F., Ghorbel R. ve Chaabouni S. E., (2016). "Sorption and Desorption Characteristics for the Removal of A Toxic Dye, Methylene Blue from Aqueous Solution by A Low Cost Agricultural By-Product", Journal of Molecular Liquids, 219: 279-288.

[72] Pathania D., Sharma A. ve Siddiqi Z. M., (2016). "Removal of Congo Red Dye from Aqueous System Using Phoenix Dactylifera Seeds", Journal of Molecular Liquids, 219: 359-367.

[73] Coronilla I. G., Barrera L. M., Urbina E. ve C., (2015). "Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies of Amaranth Dye Biosorption from Aqueous Solution onto Water Hyacinth Leaves", Journal of Enviromental Management, 219: 99-108.

[74] Deniz F., (2013). "Dye Removal by Almond Shell Residues: Studies on Biosorption Performance and Process Design", Materials Science and Engineering, 33: 2821-2826.

[75] Alencar W. S., Acayanka E., Lima E. C., Royer B., Souza F. E., Lameira J. ve Alves C. N.,(2012). "Application of Mangifera Indica (Mango) Seeds as a Biosorbent for Removal of Victazol Orange 3R dye from Aqueous Solution and Study of the Biosorption Mechanism", Chemical Engineering Journal, 209: 577-588.

[76] Etim U.J., Umoren S.A. ve Eduok U.M., (2016). "Coconut Coir Dust as A Low Cost Adsorbent for the Removal of Cationic Dye from Aqeuous Solution", Journal of Suudi Chemical Society, 20: 67-76.

[77] Akar S. T., Gorgulu A., Akar T. ve Çelik S., (2010). "Decolorization of Reactive Blue 49 Contaminated Solutions by Capsicum Annuum Seeds: Batch and Continuous Mode Biosorption Applications", Chemical Engineering Journal 168: 125-133.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ece KARANFİL

Doğum Tarihi ve Yeri : 20.05.1992 / İSTANBUL

Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

E-posta : ecekaranfilll@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Sayısal	Buhar Felek Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2017	LC Waikiki / Taha Giyim	Laboratuvar İç Denetçi
2014-2016	Permak Makina San.ve Tic.A.Ş.	Satış Mühendisi