T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN ÇÖREKOTU KÜSPESİ İLE BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Nureddin Numan ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Temmuz, 2019

Danışmanım Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Sulu Çözeltilerden Çörekotu Küspesi ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Gideriminin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim

Nureddin Numan ÖZTÜRK

İmza

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam esnasında her zaman bana yardımcı olan ve hiçbir zaman desteğini kesmeyen kıymetli hocam Doç.Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ'a,

Hem lisans eğitimim hem de yüksek lisans eğitimimi yaptığım Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde üzerimde emeği geçen tüm saygıdeğer hocalarıma,

Maddi ve manevi olarak her zaman beni destekleyen sevgili anne ve babama,

Yüksek lisans tezimi hazırlarken bana yardımcı olan Selman Ençevik arkadaşıma,

Teşekkürü bir borç bilir, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nureddin Numan ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

KISALTMA LİSTESİ **XIII**

ŞEKİL LİSTESİ **XIV**

TABLO LİSTESİ **XVII**

ÖZET **XVIII**

ABSTRACT **XIX**

1 Giriş **1**

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 3

1.3 Orijinal Katkı 3

2 Boyar Maddeler **4**

2.1 Boya ve Boyar Madde 4

2.1.1 Boyar Madde Tarihi 6

2.1.2 Boyar Maddelerin Çevre Kirliliğine Etkisi 7

2.1.3 Toksisite 8

2.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması 9

2.2.1 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması 9

2.2.2 Boyar Maddelerin Uygulama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması 10

3 Tekstil Endüstrisi veAtıksu **18**

3.1 Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı 18

3.1.1 İplik Üretimi 18

3.1.2 Dokuma 19

3.1.3 Boyama(Renklendirme) 20

3.2 Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri 20

3.2.1 Haşıllama ve Haşıl Sökme 21

3.2.2 Yıkama 22

3.2.3 Yün Karbonizasyonu 22

3.2.9 Apreleme 25
3.3 Endüstriyel Atıksu Arıtma Yöntemleri 26
3.3.1 Biyolojik Yöntemler 26
3.3.2 Fizikokimyasal Yöntemler 28
3.3.3 Membran Filtrasyon 30
3.3.4 İleri Oksidasyon Prosesleri 31
3.3.5 Diğer Prosesler 35

4 Adsorpsiyon 37
4.1 Adsorpsiyon Genel Tanımı 37
4.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon 37
4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon 37
4.1.3 İyonik Adsorpsiyon 38
4.2 Adsorbentler 38
4.2.1 Aktif Karbon 38
4.2.2 Zeolitler 39
4.2.3 Silika Jel 39
4.2.4 Düşük Maliyetli Diğer Materyaller 40
4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 40
4.3.1 Karıştırma Hızı 40
4.3.2 pH 41
4.3.3 Sıcaklık 41
4.3.4 Adsorbanın Özellikleri 41
4.3.5 Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri 41
4.4 Adsorpsiyon İzotermleri 41
4.4.1 Freundlich İzotermi 42
4.4.2 Langmuir İzotermi 43
4.5 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri 43
4.5.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model 43
4.5.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 44

5 Deneysel Tasarım 45
5.1 Bir Yönlü ANOVA(Tamamen Rastgele Tasarım) 47
5.2 Faktöriyel Tasarımlar 50

5.3 2^k Faktöriyel Tasarım 51
5.4 2^2 Faktöriyel Tasarım 52
5.5 2^3 Faktöriyel Tasarım 54
5.6 Box-Behnken Tasarımı 57

6 Literatür Taraması 59

7 Materyal ve Metot 64
7.1 Kullanılan Kimyasallar 64
7.1.1 Reaktif Mavi 19 64
7.1.2 Remazol Kırmızı 65
7.2 Kullanılan Adsorbant Olarak Çörekotu Küspesi 66
7.3 Kullanılan Cihazlar 66
7.3.1 Terazi 66
7.3.2 pH Metre 67
7.3.3 Orbital Çalkalayıcı 67
7.3.4 Mikro Santrifüj 68
7.3.5 UV Spektrofotometre 68
7.4 Deneyin Yapılışı 69
7.4.1 Deneysel Çalışmaların Planlanması 70
7.4.2 Boyar Maddenin Analizi 71
7.5 Hesaplamalar 71

8 Araştırma Bulguları 73
8.1 Çörekotu Küspesi Adsorpsiyonu İçin Box-Behnken Deneysel Tasarı..73
8.2 Çörekotu Küspesi ile Reaktif Mavi 19 giderimine Ait Sonuçları……74
8.2.1 Çörekotu Küspesinin Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Sonuçları 74
8.2.3 Box-Behnken Deneysel Tasarımında Çörekotu Küspesine Ait 3D Cevap Yüzey Grafikleri 77
8.3 Çörekotu Küspesi ile Remazol Kırmızı giderimine Ait Sonuçlar 80
8.3.1 Çörekotu Küspesinin Remazol Kırmızı Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Sonuçları 80

8.3.1 Çörekotu Küspesinin Remazol Kırmızı Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Sonuçları 80
8.3.2 Çörekotu Küspesinin Remazol Kırmızı Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Metodu ile Model Denkleminin Geliştirilmesi 82
8.3.3 Box-Behnken Deneysel Tasarımında Çörekotu Küspesine Reaktif Kımızı Boyar Maddesine Ait 3D Cevap Yüzey Grafikleri 84
8.4 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesine Ait İzotermler 87
8.5 Remazol Kırmızı Boyar Maddesine Ait İzotermler 89
8.6 RM19 boyar maddesine ait Adsorpsiyon Kinetik modelleri 91
8.7 Remazol Kırmızı için Kinetik Model denklemleri 94

9 Sonuçlar ve Öneriler **97**

Kaynakça **100**

Tezden Üretilmiş Yayınlar **104**

KISALTMA LİSTESİ

ANOVA	Analysis Of Variance (Varyans Analizi)
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
RB19	Reaktif Blue19
RM19	Reaktive Mavi 19
RR	Remazol Red (Remazol Kırmızı)
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Direkt Kahverengi 78 10
Şekil 2.2 Asit sarı 36 11
Şekil 2.3 Dispers Mavi 81 12
Şekil 2.4 Bazik Kırmızı 9 13
Şekil 2.5 Vat Mavi 1 14
Şekil 2.6 Mordant Kahverengi 35 15
Şekil 2.7 Reaktif boyar madde yapı şeması 16
Şekil 3.1 Tekstil Üretim Zinciri 19
Şekil 3.2 Farklı tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atıksu karakterizasyonu 23
Şekil 3.3 Boyama prosesinde kullanılan kimyasal maddeler 25
Şekil 3.4 Kimyasal Koagülantların Sınıflandırılması 30
Şekil 3.5 Membran Çeşitleri 31
Şekil 3.6 Ozonun Fotoliz denklemleri 33
Şekil 3.7 Hidrojen Peroksit/UV denklemi 34
Şekil 3.8 Fenton Reaksiyonu 34
Şekil 3.9 Foto Fenton Reaksiyonu 35
Şekil 5.1 Deney tasarımının uygulanma süreci 46
Şekil 5.2 Bir yönlü rasgeleleştirmeye örnek tablo 47
Şekil 5.3 Bir Yönlü Anova modeli için veri yapısı 48
Şekil 5.4 2^2Faktöriyel tasarım için veri yapısı 51
Şekil 5.5 2^2 Faktöriyel tasarımın bağıntı katsayıları 52
Şekil 5.6 2^3 faktöriyel tasarım deneme kombinasyonları 53
Şekil 5.7 2^3 Faktöriyel tasarımda kullanılan bağıntıların katsayıları 55
Şekil 7.1 Reaktif Mavi 19 moleküler yapısı 62
Şekil 7.2 Remazol Kırmızı moleküler yapısı 63
Şekil 7.3 Çörekotu küspesi 64
Şekil 7.4 SCALTEC SBA 41 hassas terazi 65
Şekil 7.5 WTW-pH 340 pH metre 65
Şekil 7.6 IKA KS 4000 IC orbital çalkalayıcı 66
Şekil 7.7 HETTICH mikro santrifüj 66
Şekil 7.8 SHIMADZU UV-1800 model spektrofotometre 67
Şekil 8.1 Çörekotu posasına ait deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması 75
Şekil 8.2 Çörekotu küspesine ait sıcaklık ve ph faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği 77
Şekil 8.3 Çörekotu küspesine ait adsorpsiyon miktarı ve ph faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği 78
Şekil 8.4 Çörekotu küspesine ait adsorpsiyon miktarı ve sıcaklık faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği 79
Şekil 8.5 Çörekotu posasına ait Remazol Kırmızı ile adsorpsiyonunun deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması 83
Şekil 8.6 Çörekotu küspesine ai Remazol Kırmızı ile gidrrimde sıcaklık ve ph faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği 84
Şekil 8.7 Çörekotu küspesine ait Remazol Kırmızı ile adsorpsiyonunun adsorpsiyon miktarı ve ph faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği 85

Şekil 8.8 Çörekotu küspesine ait Remazol Kırmızı ile adsorpsiyonunun adsorpsiyon miktarı ve sıcaklık faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği 86
Şekil 8.9 Reaktif Mavi 19 ile çörekotu küspesine ait adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermi 87
Şekil 8.10 Reaktif Mavi 19 ile çörekotu küspesine ait adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermi 88
Şekil 8.11 Remazol Kırmızı ile çörekotu küspesine ait adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermi 89
Şekil 8.12 Remazol Kırmızı ile çörekotu küspesine ait adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermi 89
Şekil 8.13 RM19 için yalancı birinci dereceden kinetik model ..... .90
Şekil 8.14 RM19 için Yanlancı ikinci dereceden kinetik model 90
Şekil 8.15 RM19 için partikül içi difüzyon kinetik modeli 91
Şekil 8.16 RR için yalancı birinci dereceden kinetik model 92
Şekil 8.17 RR için yalancı ikinci dereceden kinetik model 93
Şekil 8.18 RR için partikül içi difüzyon kinetik modeli 94

TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1 Box-Behnken Tasarım Modeli 58
Tablo 7.1 DeneyParametreleri 70
Tablo 7.2 Deneysel tasarım için faktör değerleri 71
Tablo 8.1 Box-Behnken deneysel tasarımı için seviye değerleri 73
Tablo 8.2 Çörekotu küspesinin Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonuna ait deneysel veriler 74
Tablo 8.3 Çörekotu küspesine ait Reaktif Mavi 19 ile adsorpsiyonunun Box-Behnken Deneysel tasarım modeline göre ANOVA sonuçları 75
Tablo 8.4 Çörekotu küspesinin Remazol Kırmızı adsorpsiyonuna ait deneysel veriler 81
Tablo 8.5 Çörekotu küspesine ait Remazol Kırmızı ile ANOVA sonuçları 82
Tablo 8.6 RM19'a ait adsorpsiyon için izoterm modelleri deney sabitleri 89
Tablo 8.7 RR'ye ait adsorpsiyon için çizilen izoterm modelleri deney sabitleri 91
Tablo 8.8 RM19'a ait kinetik modellerinin deney sabitleri 94
Tablo 8.9 RR'ye ait adsorpsiyon kinetik modellerinin deney sabitleri 96

ÖZET

Sulu Çözeltilerden Çörekotu Küspesi İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Gideriminin İncelenmesi

Nureddin Numan ÖZTÜRK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Elçin DEMIRHAN YILMAZ

Günümüzde sanayide kullanılan su miktarının artmasından dolayı, sadece insanlar için değil aynı zamanda ekosistem ve sudaki hayat da büyük tehlike altındadır. Dolayısıyla temiz su ihtiyacı artmıştır. Bu sebeple suyu temizlemek için daha kolay ve daha ucuz yöntemlere ihtiyaç vardır. Bir çok çalışma yapılmış ve bu çalışmalardan, ekonomik olması, esnek ve basit bir dizaynı olması, uygulamasının kolay olması ve toksik kirleticiler içermemesi sebepleriyle en etkili olarak boyar madde gideriminde adsorpsiyon prosesinin kullanılabileceği görülmüştür. Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbandır fakat çok pahalıdır. Dolayısıyla, boyar madde giderimi için tarımsal veya doğal atıklar ucuz alternatif adsorbanlar olarak araştırılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada boyar maddelerin sulu çözeltilerinden çörekotu küspesi ile renk gideriminin incelenmesi amaçlanmıştır. Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiş ve adsorpsiyon mekanizması değerlendirilmiştir. Deneylerin sonuçlarından elde edilen verilere göre adsorpsiyon kinetikleri incelenmiş ve

uygun olan seçilmiştir. Sonuçlara göre, çörekotu küspesi sulu ortamlardan boyar madde giderimi için, yeterli adsorpsiyon kapasitesine sahip, çevre dostu ve etkili bir doğal adsorban olduğu kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çörekotu küspesi; giderim; adsorpsiyon; Reaktif Mavi 19; Remazol Kırmızı

ABSTRACT

Investigation of Dye Removal from Aqueous Solutions by using Nigella Sative Waste via Adsorption

Nureddin Numan ÖZTÜRK

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Elçin DEMIRHAN YILMAZ

Nowadays water pollution is high threat not only for us and also aquatic life and ecosystem because of increase in industrial usage of water. So the demand of clean water increases. Therefore it is needed to develop easier and cheaper ways to clean the water. Many methods are reported to remove dyes from effluents and adsorption is one of the most effective processes of advanced wastewater treatment according to the advantages such as initial cost, flexibility and simplicity of design, ease of operation and insensitivity to toxic pollutants. Activated carbon is the most commonly used adsorbent but it has high cost. Therefore, attempts have been made to find inexpensive alternative adsorbents including natural and waste materials from agriculture for dye removal.

In this study it was aimed to investigate the use of Nigella Sative waste for removing of Reactive Blue 19 dye from aqueous solutions. The effect of several parameters such as pH, adsorbent concentration and temperature was studied by using Box Behnken design and adsorption mechanisms were evaluated. Moreover, according to the data obtained from the adsorption experiments, the most suitable adsorption kinetik models were examined. Based on the results, Nigella Sative waste has found as an effective and eco-friendly alternative for

the cleanup of dye-polluted aqueous media as a new natural sorbent with desirable absorption capacity.

Keywords: Nigella Sative waste; removal; adsorption; Reactive Blue 19; Remazol Red

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

Ekolojik sistemi bozan insan veya dış kaynaklı her türlü etki çevre kirliliği olarak adlandırılmaktadır. Çevre kirliliği boyutuna ve etkisine göre meydana geldiği alana değil doğal veya yapay taşıma yolları ile ulaştığı yerlerdeki yaşamı ve doğal habitatıda etkiler bu habitata zarar verir. Doğal taşıma yolları olarak rüzgar akarsular ve yeraltı suları sayılabilirken yapay taşıma yolları olarak yani insan eli ile üretilen taşıma araçlarından bahsedilirken taşıma araçları, insan bünyesinde taşıma veya deniz yolları sonucu doğa kirliliğinin taşınması durumu söz konusu olabilir [1].

Çevre kirliliği lokal bölgelerin dışına çıkmış ve artık evrensel bir sorun teşkil etmektedir. Uluslararası boyuta ulaştığından çevre kirliliği Alaskadaki araştırmacılardan Çin kırsalındaki çiftçiye kadar insan ırkının problemi olacak kadar büyük boyutlara ulaşmıştır. Sanayi devrimi ile insanın çevre kirliliğine olan etkisi dramatik bir şekilde artmaya başlamıştır. Sanayi devrimi sonucu kömürün ve diğer karbon tabanlı yakıtların kullanımı atmosfere kimilerine göre geri dönülemez zararlar vermiştir. Yine sanayi devrimi sonucunda önceki tarım devriminin yerleşik hayattımızı etkilediği gibi kentselleşme kültürümüz ve anlayışımız değişmiştir.

Köylerden kentlere iş ve daha rahat bir yaşam kalitesine ulaşma amacı ile gerçekleştirilen göç, hem yeni gelenlerin kötü çalışma şartları, hava kirliliği, yetersiz beslenme ve barınma imkanının istenilen konforda sağlanamamasından ötürü büyük bir sosyal krize evrilmiştir. Şehirleşmenin belirli bir plana tabi tutulmadığı durumlarda ortaya çıkan klasik altyapı ve şehir planlama problemleri şehirlerdeki çevre kirliliğini, göç edenlerin ve ev sahibi halkın hayat kalitesini etkileyecek boyutlara ulaşmıştır. Bu problemlerle yüzleşmek ve çözüm arayışına girmek kaçınılmaz hale gelmiş ve gelişmiş

ülkeler olarak tabir edebileceğimiz ABD, Birleşik Krallık ve Hollanda gibi ülkeler çevre kirliliğinin şehir hayatında konforu ve hayat standardını düşürmemesi amacıyla birtakım altyapı projeleri ve hava kirliliğine ilişkin regülasyonlar ile çözme yoluna gitmişlerdir. Gelişmekte olan ülkelerde ve geri kalmış ülkelerde ise durum daha vahimdir. Dünyanın havası en kirli şehirleri sırlaması yapıldığında ilk sıralarda çin ve hindistanda bulunan şehirler yer almaktadır [1].

Ülke genelinde 1 ilde erozyon 3 ilde gürültü kirliliği 21 ilde atıklar 26 ilde hava kirliliği 30 ilde su kirliliğiyi tespit edilmişsit. Bu bilgiler çevre ve şehircilik bakanlığının 2016 yılında yayınladığı rapordan alınan verilerden derlenmişsir. Geçtiğimiz yıllarda bu rakamların artmış olmasından endişe ediliyor. Bu verilerden anlaşılacağı üzere Türkiye genelinde öncelikle çözüme kavuşmayı bekleyen kirlilik su kirliliğidir. Su kirliliği, 76 ilde kirliliğe ve bu kirliliğin oluşturduğu sorunlara göre bir sıralama yapıldığında ilk üç sırada yer almaktadır.

Sanayileşme, şehirleşme, kontrolsüz nüfus artışı, tarım ileçları ve kimyasal gübreler ülkemizdeki su kirliliğine etki eden baş unsurlardır. Bu sayılanlar arasında sanayi ve kontrolsüz sanayileşme su kirliliğinde ve diğer çevre kirliliklerinde diğer sayılanlardan daha yıkıcı bir etkiye sebep olmuştur.

Boyar maddeler birçok edüstride renklendirici içerik olarak kullanılmaktadır. Bitki ve hayvanlardan elde edilen boyaların milattan önce hatta tarım devriminden önce mağara duvarlarındaki eserlerde ve birtakım tapınak kalıntılarında bulunması boyanın ve boyar maddelerin tarihinin ne kadar eskiye dayandığına ilişkin bir fikir oluşturacaktır.

Çinliler ve eski Mısır uygarlıkları iplik ve dokumalarda tapınaklarda ve mezarlarda boya ve boyar madde kullanmışlardır. Ancak günümüzde insanlar, doğal olarak ihtiyaçları ve tüketimi karşılamak için Çinlilerin ve eski Mısır uygarlıklarının kullandığından daha toksik ve hem insan hem hayvan hayatına daha fazla zarar veren boyar maddeler kullanmaktadır. Bu boyar maddeler kullanımları sonucu fabrika ve atölyelerden sulara karışmaktalar. Bu sulardaki balıkları zehirleme gücüne sahip toksik boya atıkları balıklardan kuşlara yayılabilmekte ve türler arası bir zehirlenmeye sebep olmaktadır. Bu

hayvanların toksik atıklardan zarar görmesinin yanında bu suyun veya hayvanların tüketimi sonucunda insanlarda bu zararlara maruz kalabilir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada çörekotu atığının Reaktif Mavi 19 ve Remazol Kırmızı boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden gideriminde kullanılarak atıksu gideriminde adsorpsiyon potansiyellerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Adsorban miktarı, pH, sıcaklık gibi farklı faktörler ile Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak deneysel analizler yapılacaktır. Farklı deney şartları ile kullanılan boyar maddelerin adsorpsiyon kinetiği incelenecek ve adsorpsiyon için optimum şartlar belirlencektir.

1.3 Orijinal Katkı

Reaktif Mavi 19 ve Remazol Kırmızı boyar maddeleri kullanılarak hazırlanan sulu çözeltilerden çörekotu atığı kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile farklı koşullardaki adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş ve Box-Behnken deneysel tasarımı Design Expert 11 programı ile ANOVA analizi yapılarak belirlenmiştir. İş gücünden ve enerjiden tasarruf etmek, yapılan deney sayısını, malzeme kullanımını minimum indirmek ve en kısa sürede sonuçlara ulaşabilmek amacıyla bu deneysel tasarım yöntemi seçilmiş ve kullanılmıştır. Bitkisel, doğal bir atık olan çörekotu posasının endüstriyel boyar madde kullanımından kaynaklı oluşan atıksularda adsorban olarak kullanılabileceği yapılan deneyler sonucunda belirlenmiştir. Optimum deney şartları, adsorpsiyon izotermleri ve kinetiğinin belirlenmesi ve geliştirilmesi ile bilime katkı sağlanmıştır.

2
Boyar Maddeler

2.1 Boya ve Boyar Madde

Boya, maddelere renk vermek amacıyla veyahut onları dış etmenlerden korumak amacıyla kullanılan maddelerdir [2]. Boyamak ise boyanın bu maddelere renklendirme amacıyla uygulanmasıdır. Halk arasında bir çok zaman boyarmadde veya boya ifadeleri birbirinin yerine kullanılır halbuki bu iki ifade birbirinin aynısı yani eşanlamlı değildir. Bir bağlayıcı vasıtası ile birbirine karışan çözünmemiş karışımlara boyalar denir. Bir boya tabancası veya fırça yardımı ile kuruyabilen yağlar ile herhangi bir yüzeye boyalar uygulanabilir. Uygulanan yağın kuruması ile birlikte, yüzeyde epeyce kalın bir katman oluşur. Bu işleme aslında boyama değil örtme denmektedir. Boyaların yapısı çoğunlukla anorganiktir. Lakin bazo boyalar organik yapıda da olabilir. Kazımak işlemi ile uygulandıkları yüzeyden kolayca uzaklaştırılabilen bu boyalar aslında uygulandıkları yüzeylerde herhangi bir değişiklik yapmamaktadırlar [3].

Boyama işlemi eski çağlarda bitkilerden veya hayvanlardan elde edilen boyalar kullanılarak yapılırdı. Çivit mavisi en eski boyadır ve Hindistan'da yetişen çivit bitkisinin fidanından elde edilmiş olup Avrupa'da ise çivit otundan elde edilmiştir. Böceklerden, arılardan, bitki köklerinden ve Sumak ağacından ise elde edilen kırmızı renk kökboyasıdır. Anorganik maddeler aracılığıyla bu çeşit doğal boyalar kumaşlara uygulanmıştır [4].

İpek, yün, pamuk ve keten gibi doğal elyafların endüstrinin ilk çağlarında boyanması ciddi biro lay olmuştur. Fakat yapay elyafların büyük bir gelişim göstermesi boyama işlemini epey karışık bir şekle sokmuştur. Dolayısıyla gelişen bazı yeni elyaf türleri boyayabilmek için yeni boyaların geliştirilmesi gerekmiştir [4].

Boyar madde, belirli ortamlarda çözünüp çözündükleri bu ortamdaki malzemelere istenilen rengi doğal veya yapay bir şekilde elde edilerek veren maddelere denir [5].

Boyar madde ayrıca, iki maddenin birbirinden ayrılmayacak bir biçimde devamlı bir renk veren yani bir madde başka bir maddeyi renksiz bir halden boyamak suretiyle renkli bir hale getiren malzemeler olarak tanımlanabilir. Bu ifadeye bakıldığında, anorganik pigmentlere boya denilirken, bitkisel veya hayvansal olarak elyafların boyanmasını gerçekleştiren maddelere de boyarmadde denilir. Çözünmez pigmentlerin uygulanan elyafta ortaya çıkması bu elyafın üzerinde boyanın oluştuğunu gösterirken, sentetik olan boyar maddeler, indigo, kırmız böceğinden oluşan kırmızı, boyar madde özelliklerine sahiptir [2].

İlk çağlarda elde edilen boyar maddeler bitkisel, örneğin; kök boyası, bakam ağacı, indigo ve rezeda çiçeği, ve hayvansal, örneğin; kırmız böceği, olarak elde edilen boyar maddelerdir. Doğal boyar maddelerin çoğunluğu günümüzde yapay olarak elde edilmiş ve yapay boyar madde grubunda yer almıştır. Son zamanlarda kullanılan neredeyse bütün boyar maddeler hidrokarbon türevleridir ki bu hidrokarbonlar maden kömürü katranından elde edilmektedir.

Boyar maddeler koromofr ve kromofor gruplarının niteliklerini arttırıp destekleyen oksokrom ismindeki gruplardan olusmaktadır. Kromofor, renkli bir görünüm oluşturan organik maddelerin içerisinde bulunan electron, atom veya atom gruplarıdır. Birkaç çeşit kromofor grubu bulunmaktdır. Bunlar, azo (-N=N-), karbonil (-C=O), metil (-CH=) ve nitro (-NO2) olarak gösterilir. Yıllık üretilen bu boyar maddeler arasında yüzde 70 oranına sahip olarak en yüksek ağırlıkta olan bir veya birden fazla azo gruplarının karakterize edilmesiyle ortaya çıkan boya, azo boyalardır.

Kromojen, boyarmaddelerin içerisinde bulunup aromatic halkalı kromofor içeren bileşiklere denilmektedir. Kromofor gruplarının çevresinde olup boyarmaddelerin renklerini veya boyama niteliklerini değiştiren ikincil gruplara oksokrom adı verilir ve kromojenlerin renkleri canlı olmadığından bunlara eklenir.Amin(-NH3), karboksil (-COOH), sülfonat (-SO3H) ve hidroksil (-OH) en bilinen ve önem taşıyan oksokrom gruplarıdır. Boyalara su içerisinde yüksek çözünürlük

sağlamak amacıyla sülfonat gruplar kullanılır. Reaktif, asit, mordan, pigment, sulfur, dispers, bazik, dispers, anyonik ve kök ve solvent boya çeşitleri oksokrom grupları içermektedir.

Van der Waals, hidrojen bağı ve hidrofobik bağlanmalarla birlikte boyar maddelerin istenilen elyaflara bağlanması sağlanmaktadır. Boyanın kimyasal yapılarına veya boyanın içerdiği bileşenlere bağlı olarak, boyar madde elyafa bağlanır. Farklı yüklere sahip olan boya ve elyafın birbiri ile elelktrostatik etkileşimi sonucunda oluşan kovalent bağlar ile birbirine bağlanması, boyarmadde ve elyaf arasındaki en güçlü bağlanmayı oluşturur [6].

2.1.1 Boyar Madde Tarihi

İnsanlar eski tarihlerden itibaren ürettikleri eşyaları, konakladıları evleri, kullandıkları araçları ve insanlar kendilerini bile boyamıştır. 25.000 yıl önceye ait mağara duvarına yapılan resimlerde boya maddesi bulunmaktadır. Mısır da bulunan piramitlerde ve 5.000 yıllık olduğu belirtilen mumyanın kumaş şeritlerinin boyalı olduğu ve kumaşın mumyaya sarılı halde bulunduğu görülmektedir.

Boyar maddelerin tarih öncesinde çömlek ve çanak üretiminde, canlı cansız madde süslenmesinde ve fresk üretiminde ilk kullanılan renkli toplar bilinirdi. ancak mezopotamya'da ondan da ilerde Mısır'da seramik üretiminde,kurşun,manganez ve balar tuzu üretiminde kulalanılan pigmentlere rastlanmıştır. iler ki dönemlerde boyama yöntemleri orta çağ başta olmak üzere Avrupa'da gelişti ve farklı boyarmaddeler ortaya çıktı [7].

17. asırda mavi renkler çivit otu ve indigo otundan, kırmızı renkler kırmızı böceği ve kızıl kökten, siyahlar bakamdan,sarılar ise zerdaçal ve rezede çiçeğinden üretilmiştir. 1856 yılında İngiliz buluşu sentetik boyar madde ile ipeği menekşe tonuna boyaya bilen organik bileşiğe movein denmiştir.bu bileşikten canlı bir ton elde edildiğinden bir çok araştırma yapılmıştır. Füksin bileşimi Fransız Verguin tarafından 1859 yılında oluşturuldu. 1860 yılında ise azo boyarmaddeler keşfedildi. Kızıl kökünün ana boyası alizarinin bileşimini Alman Graebe ve Lieberman tarafından 1869'da bileşimini ürettiler. Doğal maddeye oranla

sentetik boyar maddeler daha ucuz olduğundan bu olay, kızıl kök tarımını sona erdirmiştir.

Sülfonlu boyarmadde ilk buluşu Fransız Russin 1876 yılında olmuştur ama, en büyük katkıyı Alman sanayisi öncelikle Badishe Anilin und soda fabrik tarafından düzenli araştırmalar neticesinde boyar madde sanayisi gelişmiştir. Lübnanda bulunan Sur(Tyre) şehri M.Ö. 1000 yılında mor boya üretmesi ile meşhur idi. Bir kabuklu böcek salgısından üretilen bu boyanın üretimi zor ve masraflı olduğundan "şahane mor" olarak adlandırılmıştır.

Eski uygarlıklarda kırmızı renge ayrı ve farklı bir önem veriliyordu. Kırmızının savaş rengi kabul edilmesi bu renge olan iştahı arttırıyor ve eski mısır uygarlığından başlamak üzere bu renk ordularda ve asker üniformalarında kullanılıyordu. Bu canlı kırmızı boyar madde bir böcekten elde edilmekteydi. Bu böcek kırmızı meşe yada çobanpüskülü bitkileri üzerinde yaşayan bir bit türünün dişisinden elde edilebiliyordu. Bu bit türünün dişisi tanyeri ağarmadan bir ışık kaynağı eşliğinde toplanır ve yakalandıktan sonra kurutularak öğütülürdü. Zamanla ticaretin ve rönesansın etkisiyle venedik kırmızı rengin önemli üretim merkezlerinden birisi haline geldi. Amerika kıtasının keşfi ile meksikada kırmızı renk üretiminde kullanılabilen yeni bir bit türü bulundu. Meksikadan avrupaya getirilen bu bit türü daha önceden kullanılmakta olan tür ile birlikte uzun bir süre kırmızı renk sağlanmasında başat unsur olarak kullanılmaya devam ettiler.

Boyanın üretildiği yerden başka bir yere taşınması ve ticaretinin yapılması ile farklı coğrafyalarda çeşitli boyalar görülmeye başlanıldı. Eski yunanlıların kayıtlarında Hindistan ile Anadolu arasında kök boyası ticaretine ilişkin bilgiler yer almaktadır. kök boyasının renginin yoğunluğuu ve kalitesini elde ediliği kökün bulunduğu topraktaki mineral ve diğer besleyici maddeler belirler. Türk kırmızısı olarak adlandırılıan boya solmadığından ve kalitesinden ötürü Avrupada çok aranan bir tür olmuştur. 18. asırda avrupalı boya uzmanları bu boyanın formülü için Anadoluya geldiler ve araştırmaları sonucu ulaştıkları bilgiler avrupaya götürdüler. Kök boyası günümüzde alizarin adı verilen ve sentetik olan fabrika üretimi yapay bir maddedir.

2.1.2 Boyar Maddelerin Çevre Kirliliğine Etkisi

Endüstriyel atık sulardan birisi olan tekstil atık suları içerdikleri farklı çeşitlerdeki kimyasallardan ve boyar maddelerden ötürü arıtılması güç kabul edilen atıklardandır. bu atıkların arıtılmasındaki en önemli problem boyar maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karışık ve güç arıtılan türden olmasıdır.Bu boyar maddeler arıtılmadan alıcı ortamlara bırakıldığında geri dönüşü zor, masraflı ve zaman alan çevre problemlerine sebep olmaktadır. Özellikle endüstri tesislerinin atıklarına dikkat etmek gerekmektedir. bu atıkların derişimi istenilen deşarj standartlarında olmadığı, gerekli yeterlilikleri taşımadığı takdirde doğaya karışan bu atıklar hayvan habitatına ve doğrudan veya dolaylı olarak insan hayatına öngörülemez hasarlar bırakmaktadır.

Tekstil endüstrilerinden ortaya çıkan atık sularda arıtmanın istenilen düzeyde olmaması nedeniyle, bu endüstrilerde kullanılan boyar maddelerin %10-15 ve hatta daha fazlasının çevreye verilmesi ciddi kirliliğe yol açmaktadır. Bu atıkların yüksek toksik değerlere sahip olması arıtılmalarında geleneksel yöntemleri işlevsiz kılmaktadır.geleneksel yöntemlerin işe yaramadığı veya faydalarının minimum düzeyde olduğu durumlarda yeni yöntem ve teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır.

Testil proses atıkları çoğunlukla 10-20mg/L konsantrasyon boyar madde bulundururlar ve fazlasıyla renkli bir atıkdır. Alıcı ortama arıtmasız direk karıştırdıklarında zararları vardır. En büyük zararı biyoakümülasyon ve toksit etki oluşturmalarıdır. Boyar maddeler, doğal ortamda kalıcı ve inatçı olmaları fotolitik ve kimyasal olarak sabit olmalarındandır. Arıtılmadan doğal ortama karıştırıldıklarında ekotoksik risk oluştururlar ve estetik çevre sorunlarına sebebiyet verirler [8].

2.1.3 Toksisite

Canlılar üzerinde boyar maddeler toksit etki yapmaktadır [9]. Besin zincirinde insan vücuduna kadar ulaşa bilen boya kompleksi besin maddeleri olarak kullanılmıştır. Benzidin aramatik aminin aza bağının indirgenmesi sebebi ile oluşmuştur. Benzidin aramatik aminin 0-toluidinin ve fenilendiaminin zararlı maddeler arasında olduğu ve insan sağlığına zararlı olduğu belirtilmiştir [10].

Sindirim sisteminde anaerobik bölgede baktiriel oluşumların üremesi azo boyalarının indirgenmesine sebep olmaktadır. İndirgenme sonrasında meydana gelen aromatik aminler, idrar yolu ile vucuttan dışarı atılır. Bu maddeler karıştıkları ortamı bulandırdıklarından güneş ışınlarının girişini kısıtlar. Bu kısıtlama bitkilerde fotosentez oranını düşürerek, su yaşam ortamının oksijen seviyesinin azalmasına ve doğal düzenin zarar görümesine sebep olur. Sulu ortamda boya bileşikleri kanserojen nitelikli aminler oluşturarak ekosisteme yaymaktadır. boyar maddelerin akut toksisitelerinin çoğunlukla az oldukları yapılan araştımalar neticesinde bu sonuca ulaşılmıştır. insanlar üzerinde egzama ve benzer alerjik hastalıklara sebebiyet vermektedir.

2.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Farklı şekilde boyar maddeler gruplandırılabilir.karakteristik özellikler baz alınarak, kimyasal yapıları, boyama özellikleri ve çözünürlüklerine göre sınıflandırma yapılabilir [11].

2.2.1 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Boyar maddelerin moleküllerinde en az bir tane olmak üzere tuz üretebilen grup taşırlar. Başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup bulundurmuyorsa, çözünürlüğün sağlanabilmesi için daha sonra eklenerek çözünürlük elde edilebilir. Başlangıç maddelerinin iyonik grup bulundurması, boyar madde sentezinde aslen talep gören yöntemidir [11]. Tuz oluşturabilen grupların karakteristik özelliklerine göre suda çözülen boyar maddeler üçe ayrılır.

Anyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler: Sulfonic (-SO-) bir kısım da karboksilik (-C) asitlerin sodium tuzlarını içeren bu grup suda en fazla çözünen gruptur. (-SONa, –COONa) Renk anyonunun mezomerisinde ileri gelir. Uygulama niteliklerine bağlı olarak gruplandırmada görecek olduğumuz asit ve direkt boyarmaddeler bu türe örnek olarak verilebilir [11].

Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Bir bazik grup ile (örneğin; -NH) molekül içerisindeki çözünürlüğü teşkil eden grupla asitler tuz oluşturamuş

şekilde ortaya çıkarlar. (COOH) gibi organik veya (HCl) gibi anorganik asitler bu grubun oluşmasını sağlayan asitler olarak kullanılabilir [11].

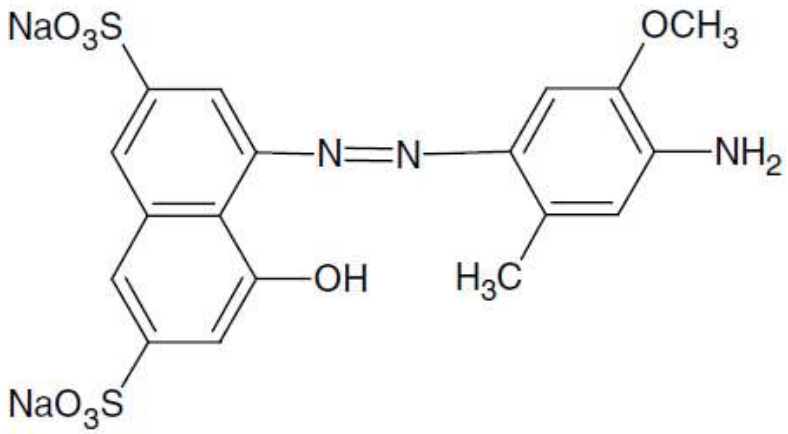
Zwitler İyon Karakterli Boyar Maddeler: Bir iç tuz oluşturan bu grubun moleküllerinde asidik ve bazik gruplar bulunur. Bazik veya nötral ortamlarda boyama işlemi esnasında anyonik boyar madde şeklinde davranış gösterirler [11].

2.2.2 Boyar Maddelerin Uygulama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Boyar maddelerin uygulama özellikleri çok çeşitli olduğu için çok sayıda gruba ayırmak mümkündür. Genel uygulama özelliklerine bakıldığında on beş gruba ayrılmıştır.

2.2.2.1 Direkt Boyarmaddeleri

Karbıksilik veya sulfonic asitler ile oluşan sodium tuzlarıdır.Boyar madde çözeltisinden elyaf direk olarak evvelden hiçbir işlem yapılmadan çekilir. Elyaf içerisinde herhangi bir kimyasal bağ olmaksızın depo edilirler. Pamuk, viskon, rayon, ipek, yün, ve naylon elyaflarda kullanılır. Bazı boyarmaddeleri kanserojendir [11]. Şekil 2.1'de Direkt Kahverengi 78 boyar maddesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.

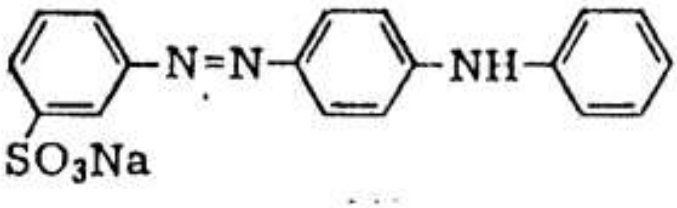


Şekil 2.1.1 Direkt Kahverengi 78 [12]

2.2.2.2 Asit Boyarmaddeleri

Asidik banyolarda yapılan uygulamalar ile oluşan bu boyar maddelerin neredeyse hepsi organik asitlerin tuzlarıdır. Bu grupta ki boyarmaddeler ile

elyafın etkisi iyonik bağ şeklindedir. Yün, ipek, mother, angora, poliüretan, ve pliamid elyaflarda kullanılır [13]. Şekil 2.2 de Asit sarı 36 boyar maddesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.1.12 Asit sarı 36 [14]

2.2.2.3 Metal Kompleks Boyarmaddeleri

Metal iyonlarıyla kompleks yapı oluştururlar. Krom, nikel, bakır ve kobalt metallerinin atomlarını yapısında bulunduran büyük moleküllerden oluşmuşlardır [11]. Elektrostatik bağlanmalar, Van der Waals ve hidrojen bağları ile elyaf bağlanır. Yün, poliamid, ipek ve poliüretan kumaşlarda kullanılır.

2.2.2.4 Küp Boyarmaddeleri

İndirgenerek su içerisinde çözünür şekle gelen daha sonra uygulanan elyafın yükseltgenmesiyle su içerisinde çözünmeyen yani keto haline geri gelen boyar maddelere denir. Uygulaması pahalı bir boyar madde olmasının sebebi ise boyama işlemi için bir çok işlem gerektirmesidir.

2.2.2.5 Naftol (İnkişaf) Boyarmaddeleri

Uyhulandıkları elyafta çözünemeyen azo boyar maddeleri sağlamak için kullanılır. Bir boya tuzu ile renk naftololün birleşmesi ile ortaya çıkar [11]. Pamuk, keten, jüt, ve rami elyaflarına uygulanır. Bu boyarmaddelerin bir kısmı kanserojendir.

2.2.2.6 Kükürt Boyarmaddeleri

Bu boyar maddelerin içerisinde kükürt atolmları bulunmaktadır. Sodyum sulfur çözeltisi ile elyafa işlenmeden evvel çözünür şekle getirilen daha sonra suda tekrar oksidasyon işlemi ile çözünmeyen formlarına dönen boyarmaddelerdir [11]. Pamuk ve naylon elyaflarında kullanılır.

2.2.2.7 İndigo Boyarmaddeleri

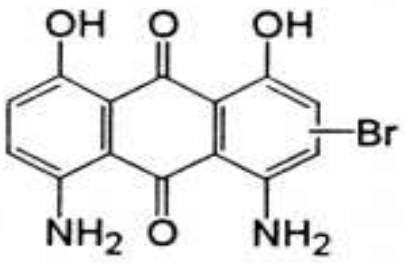
Bu boyar madde, elyafın içerisine boyayı işlemeden seviyeli bir şekilde yüzeyinde oluşan boyar maddedir [15]. Pamuk elyafında kullanılır.

2.2.2.8 Pigment Boyarmaddeler

Binder denilen reçineler yardımıyla elyafa yapıştırılan boyarmaddelerdir. Kullanıldıkları ortamda çözünmeyen, parçacık benzeri pigmentler, bilinen bir bağlayıcı bileşen içerisinde ince bir halde dağılmış şekilde olmalıdırlar. Baskı boyalarında renklendirici madde olarak kullanılması optic özellikleri sayesindedir. Kimyasal özellikleri sayesinde ise korozyon önleyici boya olarak kullanılmaktadırlar. Tüm elyaf çeşitlerini boyayabilirler [16].

2.2.2.9 Dispers Boyarmaddeler

Bu boyar madde, suda çok az miktarda çözünerek sı içerisindeki dispersiyonları şeklinde uygulanan boyar maddelerdir. Hidrofob elyafa difüzyon ile çektirilerek boyama işemi yapılan bu boyar maddenin elyaf içerisinde çözünerek boyama işlemi oluşur [15]. Poliester, poliamid, asetat, poliakrilnitril, olefin elyaflarında uygulanmaktadır. Şekil 2.3'te Dispers Mavi 81 boyar maddesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



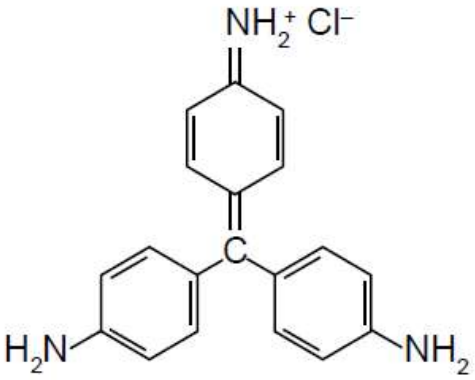
Şekil 2.3 Dispers Mavi 81 [14]

2.2.2.10 Bazik Boyarmaddeler

Bu boyar maddelere aynı zamanda katyonik boyar maddeler denmesinin sebebi molekülünün çözelti içerisinde renkli bölümünün pozitif yüklü iyon durumuna döndüğündendir [17]. Elyafa iyonik bağları ile bağlanan ve elyafta ki anyonik gruplar ile tuz oluşturan bir boyar maddedir. Genellikle organik boyaların hidroklorürleri halinde bulunan boyar maddelere denmektedir. Baz şeklineyken

ayakkabı cilalarının, gıdaların ve mumların renklendirme işleminde uygulanır [18]. Poliakrilnitril elyaflarda kullanılır.

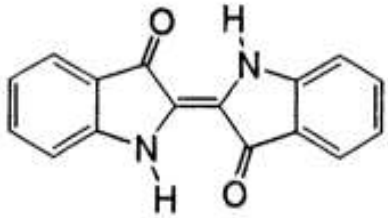
Parlaklıkları ve renk şiddetleri bu boyar maddelerin en karakteristik özellikleridir. Yıkamaya ve ışığa karşı mukavemeti, yün, pamuk ve iperk üstünde epey düşüktür. Bazik boyar maddeler pamuk boyama endüstrisindeki önemini büyük ölçüde yitirmiştir. Bunun sebebi ise pamuk yüzeyinde reaktif boyarmaddeler ile müthiş parlaklıklar sağlanabilmesidir. Buna rağmen orlon endüstrisinde yüksek miktarda kullanılmaktadırlar. Bunun sebebi ise ışığa karşı olan mukavemeti poliakrilonitril yüzeyinde gayet iyidir [19]. Şekil 2.4'te Bazik Kırmızı 9 boyar maddesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Bazik Kırmızı 9 [12]

2.2.2.11 Vat(Küpe) Boyarmaddeler

Once boyar madde hazırlanarak daha sonra (Na_2SO_4) çözeltisi ile işleme sokularak bazik ortamda çözünen ve ekseriye renk bulundurmayan ve küpe adı verilen ve indirgenmek suretiyle başka bir bileşiğe dönüşerek oluşan boyar maddelerdir. Daha sonra istenilen elyaf bu küpe çözeltisine daldırılıp sonra kurutma işlemi yapılır. Kurutma işlemi esnasında elyaf üzerinde bulunan küpe, tekrardan boyar madde haline dönüşerek elyaf ile sağlam bir halde birleşir [11]. Şekil 2.5'te Vat Mavi 1 boyar maddesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Vat Mavi 1 [20]

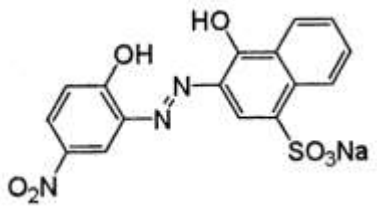
2.2.2.12 Sübstantif Boyarmaddeler

Epey yüksek moleküler ağırlığa sahip ve kollodial niteliklerde olan bileşiklere Sübstantif boyar maddeler denir. Mordansız elyaf ile direct olarak birleşebilen bu boyar maddelerin, kumaş ile birleşme sebebinin, adsorplanma veyahut elyaftaki hidroksi ile hidrojen bağlanması yapabildiğine inanılmaktadır.

2.2.2.13 Mordan Boyarmaddeler

Mordan veyahut boyasaptar ismindeki maddeler zaman içerisinde elyaf boyalarının renklerinin solmaması için kullanılır. Bu mineral tuzları boyar maddenin elyafa nüfuz ederek liflere sağlam bir şekilde bağlanmasına yardım eder.

İlk olarak mordan çözeltisine daha sonra boyaya daldırılarak, iplik veya kumaşta boyanın çok daha iyi bir şekilde bağlanmasını sağlar. Kullanılan aynı boyar madde ile farklı mordanlar ile birlikte farklı renkler veya tonlar sağlaması bu yöntemin en önemli faydalarındandır. Kalay ile oluşturduğu tuzlarında sert veya parlak tonlar, Krom ile oluşturduğu tuzlarında ise koyu tonlar sağlamaktadır. Bakır ile oluşturduğu tuzu yeşil boyar maddelrde kullanılırken, demir ile oluşturduğu tuzu ise, boyar maddenin rengini donuk bir hale getirerek koyulaşmasını sağlar. Şap ile kullanıldığında ise soluk renk tonları vermektedir. Mordanlar ile boyarmaddelerin bu şekilde olan özellikleri birçok farklı olanağa kapı açarak renklere zenginlik vermektedir [11]. Şekil 2.6'da Mordant Kahverengi 35 boyar maddesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Mordant Kahverengi 35 [14]

2.2.2.14 Azo Boyarmaddeleri

Aromatik aminler ile birleşik fenol veya aromatic diazo birleşiminden ortaya çıkan azo boyar maddelerinin, asidik hidroksil grupları bulunduranlarına asidik azo denilirken, dialkilamin veya bazik amin grubu bulunduranlarına bazik azo boyar maddeleri denilmektedir [11].

Bileşiklerinde (-N=N-) azo grubu olan, tekstil sanayisinde sıkça karşılaşılan, azo boyar maddeleri, 1862 yılından beri üretimi yapılan, yapay organik bileşiklerdir. Dünyada bulunan boyar maddelerin yüzde 65 oranını oluşturan bu boyar maddelerden neredeyse 3500 çeşidi bulunmaktadır.

İstenilen kumaş veya deri gibi ürünlerin renkli olmasını, fizikokimyasal veya kimyasal işlemlerle sağlayan boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler, kullanıldıkları ürünlere istenilen rengin tam olarak yerleşmesini sağlar. Üretici şirketler, bu azo boyar maddeleri, rahat elde edilmeleri ve ekonomik olarak uygun olmaları nedeniyle sıkça tercih etmektedirler. Ayrıca kullanıldıkları ürüne parlaklık vermeleri ve uygulanabilir ren çeşitlerinin çok olması sebebiyle de çokça kullanılmaktadırlar [21].

İlk bulunan azo boyar madde, p-aminobenzen olan anilin sarısıdır. Asidik azo boyar madde olarak ise, a-naftol oranj ve B-naftol oranj ilk keşfedilen maddelerdir.

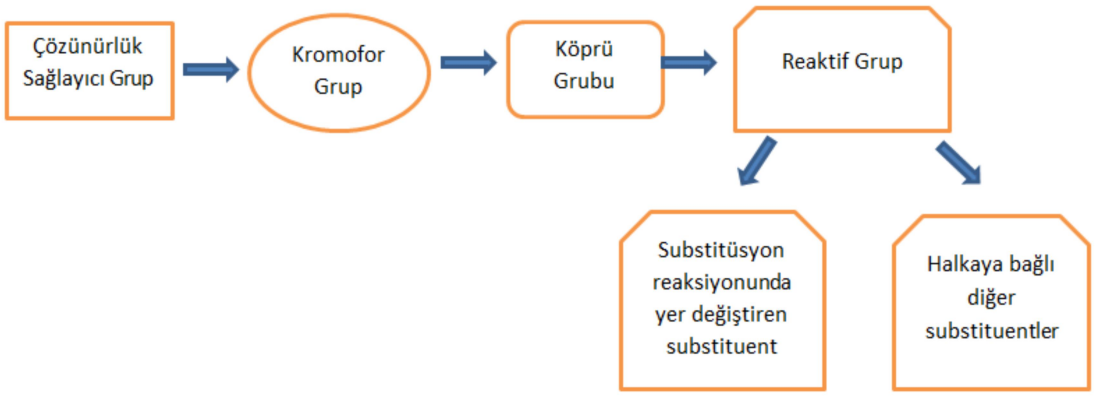
2.2.2.15 Reaktif boyarmaddeler

Diğer tüm boyarmaddelerden ayrı bir şekilde lif makro molekülleri ile tepkime verebilen ve bu lifler ile kovalent bağ oluşturabilen boyar maddelere reaktif boyarmaddeler denilmektedir. Büyük ölçüde suda çözünebilen direct boyarmaddelere benzeyen anyonik boyarmaddelerdirler [22]. En çok kullanılan

ürünlerin boyama işleminde kullanılır. Bu boyar maddede türünde dört farklı grup bulunmaktadır:

- Reaktif grup: Lifte bulunan fonksiyonel grupla kovalent bağ oluşturur. Lif ile etkileşim sağlayarak lif-boyarmadde arasında kovalent bağ yapar.
- Köprü grubu : -NH, -CO, -SO2 gibi molekül içerisindeki renkli grupla reaktif grubu birbirlerine bağlar.
- Kromofor grup: Bu grup boyarmadde molekülüne renk sağlar.
- Çözünürlük sağlayan grup : Boyar maddenin suda çözünmesini sağlayan bu gruptur.

Şekil 2.7'de reaktif boyar madde yapısı şema ile gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Reaktif boyar madde yapı şeması [23]

Bu tür boyarmaddeler, tepkime hızları baz alınarak sınıflandırılabilirler. Reaktif boyar maddelerin reaktifliği baz alınarak üç gruba ayrılırlar:

- Sıcakta boyayan, reaktifliği az, boyar maddeler,
- Ilıkta boyayan, reaktifliği orta, boyar maddeler,
- Soğukta boyayan, reaktifliği yüksek, boyar maddeler.

Soğukta boyama yapan boyar maddelerin soğuk ortamda yani 20°C ile 40°C arasında boyama yapabilmelerinin sebebi reaktifliklerinin yüksek olmasıdır. Bu tür boyarmaddelerin bazı avantajları aşağıda madde madde verilmiştir:

- Boyama işleminden sonra, düşük substantivite sahibi olduklarından dolayı, kolay yıkanabilmektedirler,
- Tekrarlanabilir özelliğe sahiptirler,
- Boyarmadde verimleri yüksektir,
- Daha az kimyasal madde kullanıldığı için daha ekonomik ve daha az enerji harcarlar,
- Daha süratli boyama işlemi yapılabilir.

Sıcakta boyama yapan boyar maddelerin sıcak ortamlarda yani 60°C ile 80°C arasında, reaktifliklerinin düşük olması sebebiyle yüksek sıcaklık gerektiğinden boyama yapabilmektedirler. Ortam sıcaklığı yüksek olduğu için bu sıcak ortamda yapılan boyama işlemi daha düzgün sonuçlar vermektedir. Bu tür boyar maddelerin en önemli avantajları ise: Hidroliz ihtimalinin düşük olması ve elde edilen sonuçların daha iyi olmasıdır.

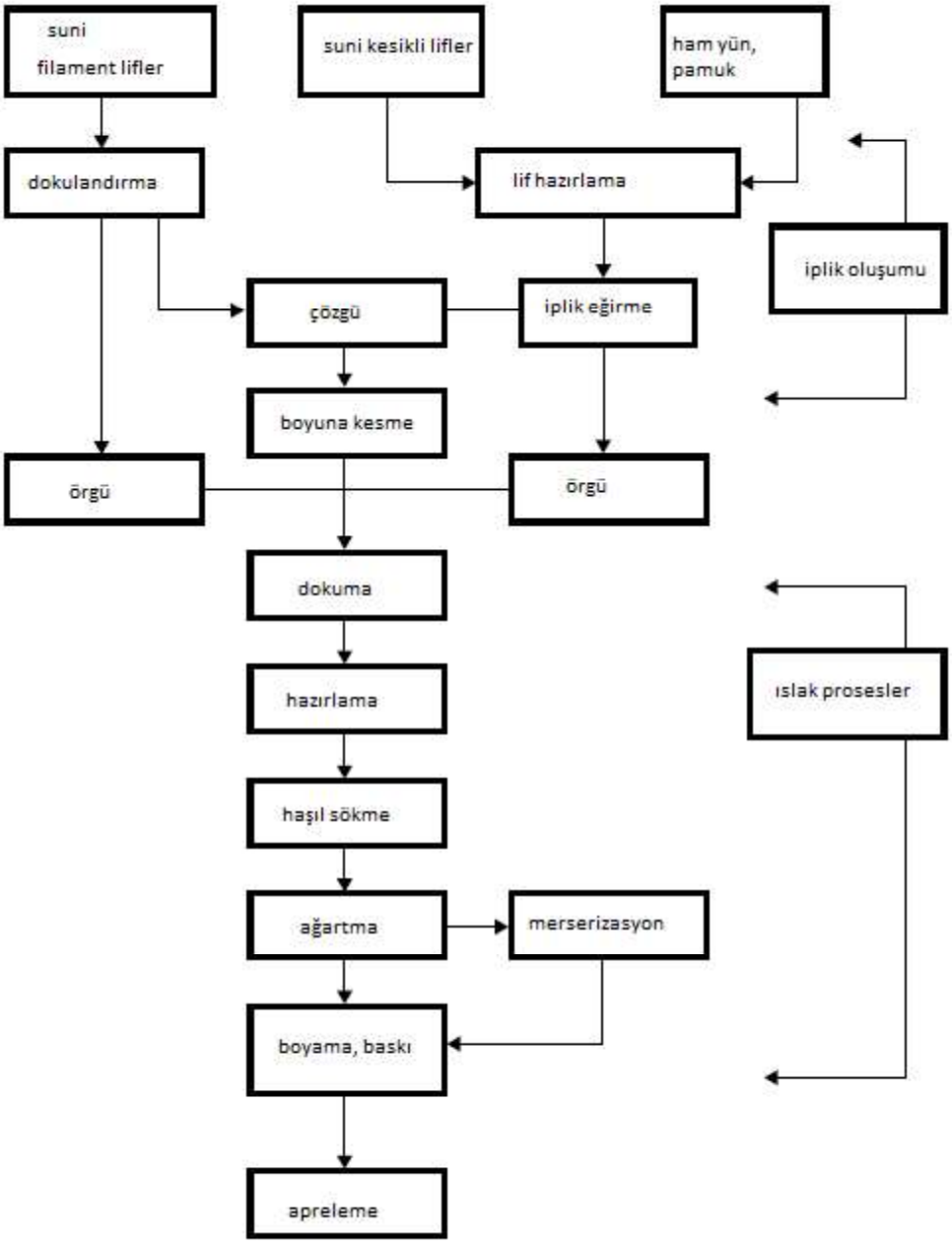
3
Tekstil Endüstrisi veAtıksu

3.1 Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı

Hetorejen yapıya sahip olan tekstil sanayisi farklı alt sanayi kollarına sahiptir. Sanayide yapay elyaf üretimi; örme,kumaş dokuma, non-woven kumaş yapımı, halı üretimi zamanını içermektedir. Üretim süresince boyama, apreleme, tebiye, baskı ve ıslak prosesler ile yapılan dokuma,eğirme,örme,fikse,kurutma işlemlerinde teksitil sanayinde kuru proseslerden faydalanılmaktadır.Boyar madde çeşitleri tekstil sanayinde talebe ve yapılacak işlemlere göre farklılık gösterir. Hammadde baz alındığında sentetik tekstil sanayi 3 ana gruba ayrılır, bunlar pamuklu, yünlü ve sentetik testildir. Tekstil sanayi bir çok farklı sayıda kendi içinde proses oluşturmakdır. Kısacası elyafın üretiminden ortaya çıkan ipliğin,ipliklerden meydana gelen kumaş üretimi ve kumaşın sonucunda ortaya çıkan ürün genel olarak tanımıdır [24]. Tekstil sanayinde kullanılan hammedelerin ürün oluşumuna kadar geçen süreç Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

3.1.1 İplik Üretimi

Stapel ve filament ipliklerden tekstil ürünleri oluşmuştur. Kesikli ipliklerin bir çoğu yapay temellidir ve kesiksiz iplik sadece ipektir. Eğirme yapılırken öncelikle lif balyalarının açılması ve şerit halinde dizilmesi için tarama işlemi yapılmaktadır. Şertilerin bükülmesi ve iplik haline getirilebilmesi için eğirme prosesinde uzatılır. Proses başına kısa olan lifler geri gönderilmektedir. Pamuk liflerin yaklaşık %19'u ve polyester liflerin ise yaklaşık %1'i meteryal kayıp olarak endüstriyel verilere yazılmıştır [25].



Şekil 3.1 Tekstil Üretim Zinciri [23]

3.1.2 Dokuma

Dokuma işleminde ipliklerin kopmasını ve statik elektriklenmesini en aza indirerek, ipliklere direnç kazandırarak ve kolay şekillenmesini sağlamak amacıyla haşıllama maddeleri kullanılır. Leventler üzerine sarılan çözgü ipliklerin haşıl banyosuna girmesi ve kurutulması haşıllama işlemini oluşturur. Nişasta, polivinil alkol ve karbonsimetil selüloz haşıllama maddeleri olarak

3.1.3 Boyama(Renklendirme)

Yarı tekstil mamulleri müşterinin isteklerine göre renklendirilmeden önce ön terbiye işlemlrnden geçer. Renklendirme baskı şeklinde veya düz boyama şeklinde yapılabilir. kumaşın homojen bir renk görüntüsü kazanması düz boyama işlemi neticesinde oluşur. bölgesel ve isteğe bağlı olarak çok renkli bir renklendirme yapılmak isteniliyor ise baskı yöntemi kullanılmalıdır. Direkt, reaktif, küp, kükürt, pigment, azoik boyar maddeler selülozik lifleri boyayan boyar maddeler olarak sayılabilir. Adsorbsiyon esasına göre selüloz liflerinin boyarmaddeler ile boyanması direkt, reaktif, küp, kükürt boyarmaddeleri ile sağlanabilir [21]. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyama yöntemleri aşağıda kısaca açıklanmıştır

- Kesikli Boyama Yöntemleri: Flotte oranlarında partiler halinde yapılan ve jet overflof,levent, tambur boyama makineleri kullanılarak yapılan boyama yöntemidir.
- Yarı Sürekli Yöntemler: Bir bölümü parti parti yapılırkenbir bölümüde sürekli yapılır. pad-batch, pad-roll, pad-jiger yöntemleri yarı sürekli yöntemler arasında sayılabilir.
- Sürekli Boyama Yöntemleri: Boyama işleminin aralıksız ve sürekli yapıldığı , boyanan kumaşın fikse edildiği ve yıkanıp kurutulduğu yöntemlerdir. Pad-steam, termosol sürekli boyama yöntemlerindendir.

3.2 Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Dünyadaki ihtiyaca paralel olarak tekstil üretimi artmakta bunun neticesinde de tekstil endüstrisinden meydana gelen atık su miktarıda artmaktadır. Bu atık su dünyada endüstriyel kaynaklı kirlilikler irdelendiğinde büyük bir problem olarak karşımıza çıkmakta. Bu atıksular endüstrinin büyüklüğüne, üretim miktarına ve diğer değişkenlere bağlı olarak farklılık göstermektedir. Oluşan atıksuların bileşimine yansıyan farklılıklar her geçen gün teknoloji ile yenilenen işletme işlemlerine ve uygulanan teknolojik farklılıklardan kaynaklanmaktadır [26]. Örneğin haşıllama işleminde kirlilik yükü yüksek olmasına rağmen(KOİ'nin %30-70) ortaya çıkan atık su miktarı düşüktür.

Ağartma, yıkama ve boyama işlemleri büyük miktarda su kullanımına sebep olduğundan renkli, düşük organik madde içeren ve yüksek hacimli atıksuların oluşmasına neden olmaktadır. Tekstil atıksularının bileşimi kullanılan doğal ve sentetik formdaki kimyasalların çeşitliliğine bağlı olarak ve bunun yanında işletme koşullarına, ıslak ve kuru işlem basamaklarında kullanılan bileşiklere göre değişmektedir. Bu atıksuların standart yöntemlerle arıtılması veya belirli bir standart getirilip bunun uygulanmasının mecbur tutulması mümkün değildir. Şöyleki; endüstrideki uygulanan farklı teknolojiler farklı kirlilikte atık su oluşturmakta, atıksuların genel olarak KOİ, pH, BOİ5, renk ve tuzluluk gibi birçok birbirinden farklı parametre teknolojik veya tesis şartlarından ötürü farklı değerler göstermektedir [21].

Haşıllama, merserizasyon, haşıl sökme yıkama ve boyama tekstil sektöründe faaliyet gösteren üretici birçok işletmenin ortak işlemleri arasındadır. Bu işlemlerde kullanılan hammadeler ve diğer teknolojik girdiler atıksuyun içeriğinde farklılıklara sebep olmaktadır. Farklı tekstil işlemleri sırasında ortaya çıkan atıksu miktar ve içerikleri Şekil 3.2'de sunulmuştur. bu şekil göz önünde bulundurularak tekstil atıksularının içerikleri, en fazla kirliliğe sahip atıksu içeriği ve bu işlemlerin kendileri kısaca açıklanmıştır.

3.2.1 Haşıllama ve Haşıl Sökme

Dokuma hazırlık işlemine haşıllama denmektedir. Başlıcası ipliklerin dokuma esnasında maruz kaldıkları mekanik kuvvetlerden direnç kazandırmak ve koruma için haşıllama yapılmaktadır. Örgü, dokuma ve tafting proseslerinde daha rahat çalışılabilmesi için haşıllama ipliğin sarıldığı prosestir. Haşıl maddelerinde kullanılan; liflere belirli bir yapışma oranı ve film oluşturabilen, makro moleküllü, tutunma yeteneği mevcut olan yapay veya doğal oan maddelerdir. Doğal ve yapay kaynaklı olmak üzere en çok kullanılan haşıl maddeleri; nişasta ve nişastadan üretilen maddeler, selüloz ve selülozdan üretilen maddeler ve yumurtanın akıdır.

Yapay kaynaklı haşıl maddeleri ise PVA, poliakrilatlar ve Stiren-maleik asit kopolimerleri yer almaktadır. Biyolojik bozulmaya karşı dirençli olanlar PVA ve KMS'dir, nişasta ise kolayca parçalanabilir. Bu aşamada meydana çıkan atığın büyük bir çoğunluğunu iplik atığı,lif havı nişasta bazlı proseste kullanılan haşıldır.

Çözgü ipliklerinin üzerindeki haşıl maddelerini ayırmak için kullanılan işlem haşıl sökme işlemidir. Yıkama işleminin gerçekleştirilmesinde ise doğal, doymuş ve doymamış yağları, sürfaktanları ve vaksları çıkartmak için sodyum hidroksit başta olmak üzere bazı alkali çözeltiler kullanılır.Nişastanın kullanıldığı yıkama işlermlerinde ise enzimler kullanılır. Bu aşamada meydana gelen atıksu, antistatik, biyositler, gres, suda çözülebilen haşıl ve sentetik haşıl oldukça fazladır.Haşıl maddesi olarak nişasta kullanıldığında ise oluşan atıksuda yaklaşık yarısında BOİ5 mevcuttur [21].

3.2.2 Yıkama

Bu aşamada pamuktan vaks, pamuğun selüloz bulunmayan başka bileşenleri sıcak alkali, gliserol eterler ve benzerleri sabun çözeltileri veya deterjan yıkama solventleri ile ayrıştırılır. Pamuk elyaflar ve sentetik elyaf yünlere oranla daha çok yıkama prosesine ihtiyacı bulunmaktadır. Yıkama sırasında atık kimyasallar toksit ve kimyasal madde oranı fazla atıksu oluştururlar. PH değeri 10-11 civarında bulunan atıksu bol miktarda KOİ ve katı madde oranına sahiptir. Kİrlilik oranının yıkama aşamasında en fazla görüldüğü ürün ise ham yünün yıkanmasıdır. Yünün %30-70 oranları arasında safsızlık göstermektedir [21].

3.2.3 Yün Karbonizasyonu

Yünün içerisindeki zor kirleticilerin yıkama veya mekanik işlem ile ayrılamayan kirleticilerin ayrıştırılması için uygulanan yöntemdir. Yüksek sıcaklıklarda güçlü asitleri yüne zarar vermeden selüloz parçalanmasında kullanılır. Bu aşamada kullanılan asitlerin etkilerini azaltmak için yıkama ve nötralizasyon uygulanmalıdır. Yün karbonizasyonu aşamasında oluşan atıksuyun katı madde oranı yüksek ve organik madde oranı düşüktür [21].

Parametre	Elyaf Türü	Haşıl Sökme	Yıkama	Ağartma	Boyama	Baskı
KOİ (mg/L)	Yün	-	5000-90000	-	7920	-
	Pamuk	950-20000	8000	288-13500	1115-4585	-
	Sentetik	-	-	-	620	1515
$BOİ_5$(mg/L)	Yün	-	2270-60000	400	400-2000	-
	Pamuk	-	100-2900	90-1700	970-1460	-
	Sentetik	-	500-2800	-	530	590
Renk (ADMI)	Yün	-	2000	-	2225	-
	Pamuk	64-1900	694	153	1450-4750	-
	Sentetik	-	-	-	1750	-
Toplam Katı (mg/L)	Yün	-	28900-49300	910	-	-
	Pamuk	-	-	2300-14400	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	150-250
Toplam Askıdaki Katı (mg/L)	Yün	-	1000-26200	900	-	-
	Pamuk	18-800	184-17400	130-25000	120-190	-
	Sentetik	-	600-3300	-	140	-
Toplam Çözünmüş Katı (mg/L)	Pamuk	530-6900	-	4760-19500	-	-
Çözünmüş Organik Karbon (mg/L)	Yün	-	5800	-	-	-
	Pamuk	250-2750	-	320	-	-
Toplam Kjeldahl Azotu (mg/L)	Pamuk	70	-	40	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	164
Amonyum Azotu (mg/L)	Yün	-	604	-	-	-
	Pamuk	9-19	-	8-19	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	129
Toplam Fosfor (mg/L)	Pamuk	4-10	-	6-60	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	21
Fosfat (mg/L)	Yün	-	89	-	-	-
Sülfür (mg/L)	Yün	-	0-2	-	-	-
	Pamuk	-	-	-	325-900	-
Sülfat(mg/L)	Pamuk	-	-	-	1750-2690	-
Klorür (mg/L)	Genel Elyaflar	-	-	90-100	26000	-
Yağ-Gres (mg/L)	Yün	-	580-55000	-	-	-
Cr^{+2} (mg/L)	Yün	-	50	-	-	-
pH	Yün	-	7.6-10.4	6	4.6-8	-
	Pamuk	8.8-9.2	7.2-13	6.5-13.5	9.2-10.1	-
	Sentetik	-	8-10	-	11.7	-
Su Tüketimi ($L.kg^{-1}$ elyaf)	Yün	-	4-77.5	-	40-150	280-520
	Pamuk	-	2.5-43	30-50	38-143	-
	Sentetik	-	17-67	-	38-143	-

Şekil 3.2 Farklı tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atıksu karakterizasyonu [21]

3.2.4 Keçeleştirme

Yün elyafa keçeleme aşamasından önce çoğunlukla karbonizasyon basamağı kullanılır. Mat, küçük ve daha yoğun meteryaller elde edilir. Sülfürik asit ve sıcak

soda çözeltileri bu prosesde kullanılan maddelerdir. Yıkama aşamasında büyük oranda BOİ5 çıkmaktadır [21].

3.2.5 Ağartma

İstenmeyen renkleri belirli kimyasallar ile giderme işlemine ağartma denir. Ağartma maddeleri olarak enzimler, hidrojen peroksit, hipoklorit ve sodyum silikat kullanılmaktadır. Biyolojik arıtmalarda inhibisyona sebep olabilen peroksitler veya fazla oranda klorürdür. Aktif klor bulunan ağartma aşamaları birçok ülkede yasaklanmıştır.Ağartma aşamasında meydana gelen atıksuyun katı madde oranı yüksek ve BOİ5 oranı düşüktür [21].

3.2.6 Mesmerizasyon

Merserizasyon, boyanın sağlam tutmasını ve ürünün parlaklık oranının artılırması için yapılmaktadır. Sodyum hidroksit PH'ı arttırdığından ve merserizasyon aşamasında en çok uygulanan asittir. Bazı durumlarda dokunan ürünün parlaklığının artırılması için pamuk mumuda kullanılmakd-tadır.Atıksu oranlarında katı madde ve BOİ5 oranı azdır ama NaOH, pamuk mumu ve doğal yağ içermektedir [21].

3.2.7 Boyama

Tekstil sanayinde ürüne renk vermek için çoğunlukla petrol türevi ara ürünlerden oluşturulan sentetik boyalar veya katran kullanılmaktadır [27]. Tekstil sanayinde atıksu oranlarında karşılaşılan en ciddi sorun, atıksuların fazla oranda zor bozulan özelliklere sahip boyar maddeler ve kimyasal bulunmasıdır.

Renk verme prosesi boyama lifleridir. Su tüketimi en çok yıkama ,durulama aşamasında ve boya banyosunda gerçekleşmektedir. Boyama aşamasında atıksuda kirliliğe sebep olan kimyasallar tuzlar, metaller sülfit, formaldehit, yüzey aktifler ve sülfür ve benzerleridir. Boyama aşamasında kullanılacak boyaların, azot peroksit, ozon klor ve ışık hidrolizi ve benzeri kimyasallara karşı dayanması gerekmektedir. Bu aşama sonunda açığa çıkan atıksu düşük organik ve yüksek renk madde oranı mevcut atık oluşturmaktadır [28]. Boyar maddeler ve belirli kimyasallar biyolojik bakımdan düşük parçalanabilirlikte

olması, açığa çıkan atıksuyun arıtılabilirliğini zorlaştırmaktadır. Boyama aşamasında kullanılan bazı kimyasal maddeler Şekil 3.3'te verilmiştir.

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat Sodyum nitrat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks Yapıcılar	Etilen diamin tetra asetikasit (EDTA)	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici/düzgünleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside Edici Maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici Maddeler	Sodyum hidrosülfit Sodyum sülfit	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

Şekil 3.3 Boyama prosesinde kullanılan kimyasal maddeler [21]

3.2.8 Baskı

Bu aşamada kullanılan materyaller boyama aşamasındaki materyeller ile aynıdır, sıralama aşamasında tek farkı elyafın belli bölgelerinin boyanmasıdır. Çıkan renkli atıksu, boyar madde, inceltici, sürfaktan, soventler, üre ve benzeri kimyasallar bulunmaktadır.İpeklerin baskı işlemi ve pamuk viskozda elyafın üzerinde tutunması ve çözünürlüğü az boyar maddelerinin çözünürlük oranının artırılması için üre kullanılmaktadır. Baskı basamağında meydana gelen atıksu sanayi atıksuyu oranındaki renk, KOİ ve azot parametrelerinin artırıcı etken sağlamaktadır [21].

3.2.9 Apreleme

Bu proseste, dokumaya talep edilen niteliğin sağlandığı son aşamadır.Geçici nişaste aprelemesi pamuk dokumalara yapılmaktadır. Aprelemede atık miktarı azdır.Apreleme ajanları kullanımı bu işlemde son tekstil dokumasına ürünü mikrabik istiladan korumak ve antimikrobiyal özellik kazandırmak içindir [29]. Temelde organik veya inorganik halde bulunan biyositler sentetik kimyasallardır.

Biyoksitler meydana çıkan ürünün kimyasal veya dezenfektanları olarak kullanılır.

3.3 Endüstriyel Atıksu Arıtma Yöntemleri

Atıksu; endüstriyel,evsel,tarımsal ve benzeri kullanımlar sebebi ile özelliklerini kısman veya tamamen kaybetmiş ve kirlenmiş sular olarak tanımlanır. Arıtma prosesleri atıksuyun özelliğine göre değişiklik göstermektedir. Biyolojik artıma tesisi beterojik faliyetleri için, kimyasal arıtma tesisleri ise su içerisinde batmayan ve suyun içerisinde çözünmüş maddeleri için, fiziksel arıtma tesisi ise atıksu içinde çökebilen ve suyun içinde bulunan atık maddeler için kullanılmaktadır. Bu yöntemler birlikte kullanılabileceği gibi ayrı ayrıda kullanılabilmektedir [21].

3.3.1 Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtma yöntemleri anaerobic ve aerobik arıtma olarak gruplandırılır.Aerobik biyolojik arıtma prosesi tekstil atıksularında kullanılmaktadır.Çökelmeyen atıkları çökelebilen biyolojik yumaklara dönüştürme yöntemi aktif çamur yöntemidir.Havalandırma havuzunda meydana gelen biyolojik yumaklar,çökeltme havuzunda çökeltilmesi ile sistemden çıkartılır.Bu biyolojik yumuklara 'Aktif Çamur'diye adlandırılmaktadır. Aktif çamur yönteminde farklı işlemler yapılmıştır Havalandırma havuzundaki atıksularda aktif çamur oranı artar. Artan çamur sistem üzerinde çekilmesi gerekmektedir. Artık çamur bu çekilen çamura denir Çamur oranını kaliteli ve sabit tutubilmek için sistemden çekilen çamurun sisteme tekrardan verilmesi gerekir. Çamurun bir kısmı geri devir yapılmalıdır. Bu sistem diğer arıtma sistemlere oranla az çamur içermektedir, tehlikeli yan etkileri bulunmamasu ve maliyetinin düşük olması gibi etkenler en çok talep gören yöntemdir [21].

3.3.1.1 Anaerobik Yöntem

1937 yılında ilk defa azo boyaların indirgenmesi ile alakalı çalışmalar yapılmıştır. Bağırsaktan elde edilen bakteriler ile gıda azo boyasının renk giderimi sağlanmıştır [30]. Dolayısıyla sindirim sisteminde oluşan insan sağlığına zararlı aromatic amin oluşumu ile alakalı, bakteriyel olarak azo boya indirgenmesi üstünde yapılan incelemelerde, sindirim sisteminde oluşan

fakültatif bakterilere yönelik yapılmıştır. Daha sonra ise anaerobic azo boya indirgemesi, aktif çamur, anaerobic granüler çamur, anaerobic sediment, karışık kültür, yoğunluştırma çamurları ve saf kültür gibi çeşitli bakteriler ile atıksulardan renk giderimi incelenmiştir. Bu konu ile ilgili yapılan birçok çalışmada farklı bakteri sınıflarıyla çeşitli azo boyalarının anaerobic şartlarda indirgenmesi başarılı bir şekişde gerçekleşmiştir.

Boyar madde bulunan tekstil sanayisinde meydaba çıkan atıksuların arıtımında karşılaşılan sorunlar genellikle renk giderinin oluşturulduğu ve azo bağının kırıldığı zaman aralığında yer almaktadır. Anarobik arıtım zaman aralığında en önemli faktörü farkındalığın bilinmesi en önemli etkendir.Anaerobik renk giderme verimi laboratuvar ortamlarında yapılan çalışmalar sonucu elde edilen verilere göre aşağıda ki durumlar belirtilmiştir.

- Farklı elektron alıcılarının varlığı
- Yükseltgenme indirgenme potansiyeli
- Redoks mediatörleri
- Substrat türü ve konsantrasyonu
- Boyar madde türü ve konsantrasyonu
- Çamur yaşı
- Anaerobik reaksiyon süresi
- pH

3.3.1.2 Aerobik Yöntem

Aerobik arıtma yönteminin yapılabilmesi için oksijen kaynağı gerekmektedir. Sisteme difüzörler, yüzey havalandırıcılar ve diğer materyal hava verilir. anaerobik yöntemde azo bağının kopması ile meydane çıkan aromatik aminler bu ortamda yeteri kadar ineralize olamadığı ve biyolojik ayrışmanın aerobik ortamında yeterli oranda gerçekleştiği görülmüştür [31]. Aminonaftalin sülfonat ve benzerleri arommatik aminler ve amino benzen sülfonatlar yapılan çalışmalarda parçalanma esnasında aerıbik yöntemin yetersiz olduğunu bildirmişlerdir.

3.3.2 Fizikokimyasal Yöntemler

Renk gideriminde etkin olan bu yöntem tekstil sanayinde boyarmadde bulunan saniyisel atıksularda kullanılır.Fizikokimyasal yöntemler farklı dekoloran, koagülan, yardımcı koagülan ayrı veya beraber polimerlerin olduğu çökeltim, flokülasyon ve koagülasyon, elektrokoagülasyon ve benzerleri olabilir. Boyar madde içerin saniyesel atıksularda renk gideriminde bu yöntem uzun zamandır kullanılmaktadır [32]. Fizyokikimyasal yöntem sanayi atıksularında, atıksuyun karakteriyle orantılı olarak genellikle başarı sağlamaktadır. Bu yöntem biyolojik yönteme kıyasla fazla kimyasal ve enerji kaybına sebebiyet vermektedir [33]. Tekstil sanayinde kullanılan çoğu kimyasal ve boyaların az miktarda biyolajik ayrıştırılabilirliğinden, biyolojik yöntem fizikokimyasal yönteme oranlarfaydası daha azdır [34].

3.3.2.1 Koagülasyon-Flokülasyon (Hızlı Karıştırma - Yumaklaştırma)

Hızlı karıştırma ve yumaklaştırma işlemleri atıksu artımı ve içmesuyu arıtımında kullanılmaktadır. Kolloidlerin çöktürülmesiyle sudan ayrıştılması bu işlemin amacıdır. Bu işlemler kullanılarak çöktürlecek olan kolloidlerin çapları bir milimikron ve bir micron aralığında olmalıdır. Sıvının içerisinde bulunan askıdaki moleküllerin geneli kollodial yapıdadırlar. Bu ise suyun bulanıklaşması ve renk oluşum nedenidir. Bu kollodial yapıda olan moleküller negative yüklüdürler. Bu seneple üç değerlikli alüminyum veya demir metali tuzları kullanılarak koagüle yapılırlar. Kutupsal çekim vasıtasıyla bu işlem gerçekleşmektedir [21].

Sularda yapılan kimyasal koagülasyonun farklı amaçları vardır ve bu amaçlar aşağıda belirtilmiştir.

- Metal giderimi
- BOİ ve KOİ durumlarının giderimi
- Fosfat giderimi
- Koku ve tat üretici materyallerin giderimi
- Alg ve organizmaların giderimi

- Bakteri ve patojen giderimi
- Renk giderimi
- Bulanıklığın giderimi

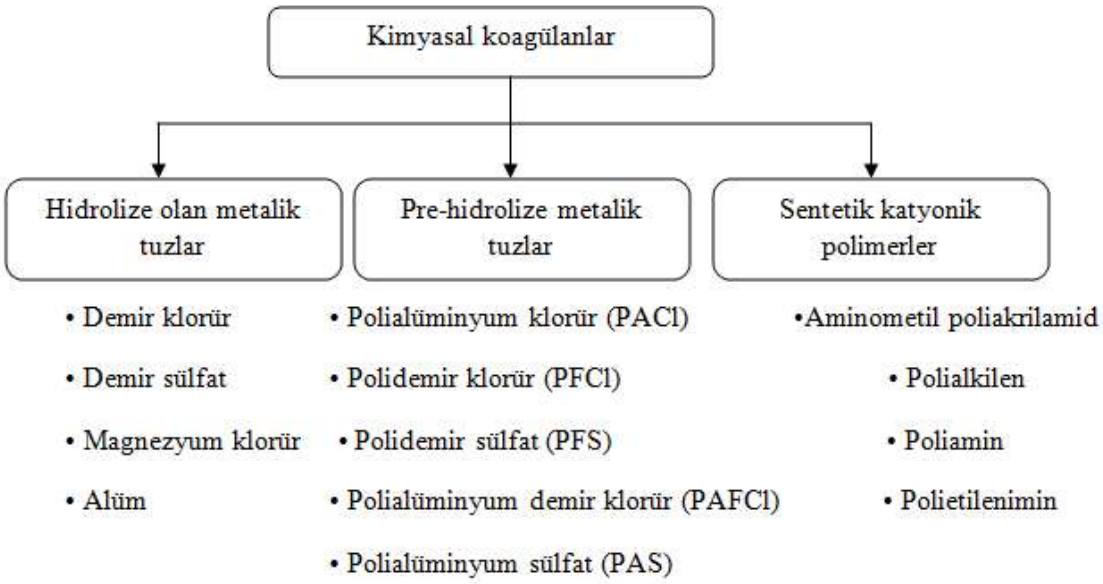
Koagülant yani pıhtılaştırıcı maddeler denilen kimyasallar suya eklenerek, askıda bulunan küçük taneciklerin, kollodial maddelerin çökmesine yardımcı olurlar. Bu koagülantların giderim yapılmak istenen atıksuya eklenmesinin ardından hızla bu suya karıştırılmaları ve ardınca su içerisinde askıda bulunan kollodial durumdaki katı tanecikler ile birleşip flok meydana getirmeye hazır olma prpsesidir. Şekil 3.4'te Kimyasal koagülantların sınıflandırılması gösterilmiştir.

Yumaklaştırma işlemi ise yavaş ve etkili bir biçimde atık suyun karıştırılması sonucu küçük taneciklerin büyüyerek bir araya gelmesi ve bu durumla kolay bir şekilde çöken yumakların ortaya çıkması prosesidir. Daha sonra meydana gelen bu yumaklar bir sonraki işlemle çöktürülürek ayrıştırılırlar.

Kısaca yumaklaştırma, flok meydana gelmesini sağlamak maksadıyla yapılan yavaşça karıştırma prosesidir. Bu flokların büyümesine yardım etmek amacıyla koagülantlar da kullanılır. Kullanılan bukoagülantların en yaygını ise polielektrolitlerdir [21].

Yumaklaştırma işlemine etki eden durumlar aşağıdadır.

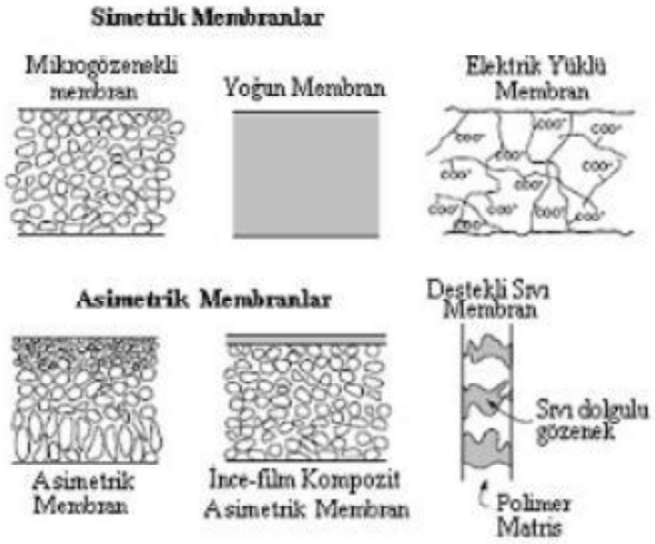
- Koagülantın tipi ve dozajı
- Sudaki iyonların özellikleri
- Alkalinite
- Suyun sıcaklığı
- Bekletme süreleri,
- pH değeri
- Kirleticilerin miktarı
- Atık suyun kalitesi



Şekil 3.4 Kimyasal Koagülantların Sınıflandırılması [21]

3.3.3 Membran Filtrasyon

Kısaca giderilmesi istenilen malzemelerin fiziksel olarak giderilmesine membrane işlemleri denmektedir. Teorik olarak temelinin epey geniş olmasından kaynaklı olarak membrane teknolojisi bir uzmanlık alanıdır. Membran işlemlerinde farklı kuvvetler ile renk giderimi sağlanabilmekte olup genellikle basınç temelli kuvvetler ile yapılan yüksek basınçlı membrane işlemleri tercih edilmektedir. Giderim yaptıkları malzemelerin molekül ağırlığına göre de sınıflandırma yapmak membranlar için mümkündür [35]. Şekil 3.5'te membran çeşitleri resmedilmiştir.



Şekil 3.5 Membran Çeşitleri [23]

3.3.4 İleri Oksidasyon Prosesleri

Son yıllarda tekstil atıksularından boyar madde giderimi yapılmak amacıyla fiziksel, kimysal veya fizikokimyasal metotler kullanılmaktadır. Lakin, fizikokimyasal veya biyolojik giderimlerde kullanılan klasik giderim prosesleri, düşük BOİ5 ve KOİ veya fazla miktarda renk değerleri içeren voyarmmadeye sahip atıksulardan renk giderimi için kullanılması yetersiz kalmaktadır [36]. Bu duruma örnek olarak, dispers boyalarda çözünemyen boyaları arıtmada etkili bir yöntem olan koagülasyon işlemi, çözünebilen boyaları gidermekte yeterli olamamaktadır. Diğer yandan bu eski yöntemler, yenilenme gerektirmei, çamur oluşturma gibi eksi yönlere sahiptir. Boyarmaddelerin aerobic giderime karşı olan mukavemetlerinden kaynaklı olarak da oksidasyon prosesleri yeterli olamamaktadır. Ek olarak da, başta tekstil sanayisi olmak üzere, renkli atıksu üreten tesislerde kullanılan azo boyarmaddeler anaerobic olarak parçalandığında renksiz ancak kanserojen potansiyele sahip bazı aminlerin oluşmasına da sebep olmaktadır. Sayılan bu nedenlerden dolayı, toksik ve çevreye zararı olmayan, arıtılan suyun işletme içerisinde tekrardan kullanılabilirliği olan, uygun, etkili ve güvenli yöntemleri tercih etmek mecburidir [37]. Renkli atıksu meydana getiren kağıt, gıda gibi işletmelierin, ayrıca tekstil sanayisinde kullanılan boyarmaddelerin çok çeşitli olmasından kaynaklı olarak

tüm bu sanayilerde etkin olabilen bir çeşit giderim prosesi bulmayı epey güç hale getirmektedir.

Yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı son zamanlarda mümkün olduğunca geniş aralıkta bulunan organik materyalleri hızlı bir şekilde ve seçmeden oksitleyebilen OH* radikalleri meydana getiren, İOP yani ileri oksidasyon prosesleri, eski yöntemler yerine kullanılablen yöntemler olarak değerlenmiştir. Ileri oksidasyon proseslerinin etkin olduğunu göstermek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmış, kısmi veya tam organik material gideriminde, atıksu içerisindeki toksisiteyi azaltmada, renk gideriminde kullanılabildiği kanıtlanmıştır. Epey ileri oksidasyon prosesleri olmakla birlikte endüstride en sık kullanılan İOPlar içerisinde, H_2O_2 ile UV radyasyonu, ozon ile UV radyasyonu, Fenton prosesi, ozonlama ve Foto fenton prosesi ve ticari kullanım potansiyeli olan ses üstü ışıma prosesleri bu yöntemlerin beraber kullanılabildiği prosesler başta gelirler [21].

3.3.4.1 Ozon

Atıksularda renk giderimi için ozon etkin bir işlemdir. Direct olarak işlem çıkışındaki atıksuya veyahut yapılan biyolojig giderimdem sonra uygulamak mümkündür. Kararsız iki O atomuna, oksijen molekülü parçalanır ve meydana gelen O atomlarının ortamda bulunan digger oksijen molekülleriyle tepkimeye girmesi sonucu ozon oluşmaktadır. Saf oksijen veya havadan üretimi mümkün olan ozon, daha yüksek maliyete sahip olmasına ragmen daha çok oksijenden üretilmektedir [21]. Ozon ile atıksu arıtımında aşağıda belirtilen koşullara dikkat edilmesi bu prosesin oluşum hızına etki edecektir.

- Atıksu pH değeri
- Atıksu Sıcaklığı
- Atıksuda bulunan boyar maddenin çözünürlüğü
- Atıksuda bulunan boyar maddenin kimyasal yapısı
- Atıksuda bulunan yardımcı kimyasallar

3.3.4.2 Ozon/UV

Ultraviyole ışık ile beraber atıksuya ozon eklenmesi, ozonun sağladığı oksitleme miktarını yükseltecektir. Ozonun fotolize uğraması ile beraber H_2O_2 oluşacak, meydana gelen bu H_2O_2 ise daha sonra fotolize uğrayarak OH* radikallerini oluşturacaktır. Ayrıca ultraviyole radyasyon ile ozon tepkimeye girerek gerekli radikalleri meydana getirmektedir [24]. Şekil 3.6'da bu denklemler verilmiştir.

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH\bullet$$

Şekil 3.6 Ozonun Fotoliz Denklemleri [21]

İstenilen boyar madde ile tepkimeye girerek istenmeyen renklerin giderilmesi bu oluşan radikaller sayesinde olacaktır. Bu prosesler ticari olarak kullanılmaktadır [38].

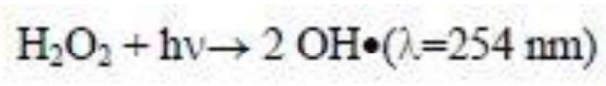
3.3.4.3 Ozon/Hidrojen Peroksit

Ozon ile başlayan H_2O_2 nin ve hidroksil radikallerinin oluşumuyla biten tepkimeyi başlattığı bilinmektedir. Temel unsur olarak kullanılan hidrojen peroksit tepkimede yüksek miktarlarda bozucu etki gösterdiği de görülmüştür. Yapılan bazı çalışmalarda yüksek kapasiteye sahip atıksu temizleme işletmelerinde ozonlama uygulanan işlemlerin arasında O_3/H_2O_2 prosesinin daha avantajlı olduğu belirtilmektedir [38].

3.3.4.4 Hidrojen Peroksit/UV

H2O2 yalnız kullanıldığında atıksulardan renk gideriminde pek etkin olmamaktadır. Fakat hidrojen peroksitin metal iyonları ultraviyole ışın vasıtası ile aktif hale getirilip OH* radikalleri meydana getirdiği prosesler boyarmadde giderimi için etkin olmaktadır. Spesifik dalgaboylarındaki Ultraviyole radyasyonları adsorplayan organik maddeler çeşitli hızlarda parçalanabilmektedir. Yalnız sadece ultraviyole radyasyon ile gıda veya tekstil gibi karışık atıksulrda boyarmadde giderimi olanaksızdır. Radikal üretmek

istenilen renk giderimini sağlamak için mecburidir. Hidrojen peroksit/UV prosesi bu sebeple kullanılmaktadır. Spesifik dalgaboylarındaki ultraviyole radyasyonlar fotokimyasal bir şekilde hidrojenperoksiti parçalayark OH* radikalleri meydana getirmektedir. Bu meydana gelen hidroksil radikalleri de istenilen atıksulardan renk giderimi yapmya imkan sağlar [24]. Bu olay Şekil 3.7'de denklem olarak gösterilmiştir.

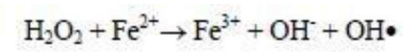


Şekil 3.7 Hidrojen Peroksit/UV Denklemi [21]

Direkt, asit, bazik, metal kompleks ve reaktif boyar maddelerin H2O2/UV tekniği ile yüksek hızla giderildiği, vat, dispers boyar maddelerin ve pigmentlerin ise etkili bir şekilde giderilemediği bilinmektedir.

3.3.4.5 Fenton Reaktifi

H2O2 ve +2 yüklü demir iyonları beraber kullanılıp radikal meydana getiren sistemlere fenton reaktifi denilmektedir. Ortaya çıkan OH* radikalleri digger ileri oksidasyon proseslerindeki gibi boyarmaddedeki kromofor grupları parçalanıp renk giderimi istenilen atıksuda sağlanır [21]. Bu olay Şekil 3.8'de denklem olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.8 Fenton Reaksiyonu [21]

H_2O_2 aktivasyonu yani radikal oluşumu için, krom ve bakır gibi ağırmetallerde kullanılabilmektedir. Oksidasyon ve koagülasyon işlemlerini birleştirme faydasını sağlayan fenton prosesi, atıksuyun sıcaklığına, pH, demir iyonu derişimine, H_2O_2 derişimine bağlı olarak renk giderimi yapmaktadır.

3.3.4.6 Foto Fenton

Bu tepkime +2 yüklü demir atomlarının katalitik etkisinden kaynaklı olarak H_2O_2 nin yapısını bozup OH* radikalleri meydana gelmesini sağlamaktadır. Karanlıkta gerçekleşen fenton tepkimesinde +2 yüklü demir atomlarının +3 yüklü demir atomlşarına dönüşmeisyle birlikte üretilen radikal miktarı azalmaya başlar.

fazla radikal meydana gelmesini sağlamak olasıdır [21]. Şekil 3.9'da foto fenton reaksiyonu denklem olarak gösterilmiştir.

$$H_2O_2 + Fe^{3+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH\bullet(\lambda>300\ nm)$$

Şekil 3.9 Foto Fenton Reaksiyonu [21]

3.3.4.7 Ultrases(US)

Kavitasyon olayına dayanıklılık gösterme işlemine ultrases etkisi denilmektedir. Kavitasyon ise oluşum şekline göre dört farklı gruba ayrılır ki bunlar: partikül kavitasyon, optik kavitasyon, hidrodinamik kavitasyon ve akustik kavitasyondur. Kimyasal tepkimeler üzerinde ise sadece hidrodinamik kavitasyon kullanılabilmektedir. Bir sıvının vana gibi herhangi bir hidrolik malzemenin içerisinden geçmesi ile hidrodinamik kavitasyon oluşur. Ultrasesin temelini oluşturan16kHz-100MHz aralığındaki ses dalgalarının sıvı ortamında meydana getirdiği kavitasyon ise akustik kavitasyondur. Bu ses dalgalarının neden olduğu sulu ortam içerisindeki mikro kabarcıklar, düşük zaman aralığında yüksek bir enerji oluşturarak büyüyüp çökmesiyle beraber su molekülü, kimyasal bir malzeme veya şiddetli bir ışığa gerek duymaksızın parçalanark bir çok radikal oluşturur ki bu radikallerin en önemlisi ise OH* radikalidir. Organik malzemeyi oksitleyen bu radikaller çamur sorunuda oluşturmazlar [39].

3.3.5 Diğer Prosesler

Diğer prosesleri ise biyosorpsiyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon olarak üçe ayırmak mümkündür.

3.3.5.1 Biyosorpsiyon

Birçok kirliliğin, sulu çözeltilerden canlı veya cansız biyolojik malzemeler yardımıyla giderilmesine biyosorpsiyon denilmektedir. Bu kirlilikler genellikle boyar madde ve ağır metal giderimidir. Bu canlı veya cansız hücrelerin üzerinde tutulan kirleticiler, biyosorpsiyon işleminde, hücrelerin yüzeyinde birikedebilir veyahut hücre içerisinde akümüle de edilebilir. Algler, bakteriler, mantarlar gibi canlılar bu biyolojik malzemelere örnek olarak verilebilir [40],[41]. Boyarmadde bulunduran atıksuların temizlenmesinde çoğunlukla bahsedilen canlıların ölü

biyokütleleri kullanılmaktadır. Giderim yapılması istenilen atık sular toksik içerik bulunduruyorlarsa canlı hücreler kullanılamayacağından, biyosorpsiyon işleminde ölü hücreler tercih edilmektedir.

3.3.5.2 İyon Değişimi

Atıksularda giderim proseslerinde pek yaygın olmayan bir yöntemdir ve bunun sebebi ise iyon değiştiricilerin çok farklı boyalarla uyumu olmamasındandır [42]. İyon değiştiricilerin içinden geçirilen renkli atıksular, içerideki bulunan iyon değiştiren yerler doygunluğa varıncaya kadar geçmeye devam eder. Bu yöntem ile atıksulardan, anyonik veya katyonik boyar madeler düzgün bir biçimde ayrışabilirler. Yenilenmelerde adsorbanın değiştirilmemesi, çözücünün de tekrar kullanılabilir olması ve giderilmesi istenen boyar maddelerin uzaklaştırılabilmesi bu yöntemin avantajlarındandır. Bu prosesin en büyük dezavantajı ise işletimin maliyetinin fazla olmasıdır. Ayrıca organik çözücüler hem çok maliyetli hem de iyon değiştirme yöntemi dispers boyaların uzaklaştırlmasında pek etkin değildir [43].

3.3.5.3 Adsorpsiyon

Suda çözünen moleküllerin uygun bir ara yüzey üzerinde tutulması işlemine adsorpsiyon denilir. Atıksularda ki istenmeyen maddeleri çıkarmak maksadıyla, bu istenmeyen maddeleri tutacak niteliklere sahip, adsorbent denilen maddelerin kullanılmasına, atıksu arıtımında adsorpsiyon işlemi denilir. Adsorpsiyonun kullanılan malzemelerine göre veya işlemin oluşumuna göre farklı çeşitleri vardır [21].

Bir sonraki bölümde adsorpsiyon prosesi ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır.

4
Adsorpsiyon

4.1 Adsorpsiyon Genel Tanımı

Çözeltide çözünmüş bir şekilde olan maddelerin genellikle bir arayüzey üstünde bir araya gelmesidir. Bir araya geldikleri bu arayüzeyler çözeltiye bağlı olarak sıvı-sıvı, sıvı-katı veya sıvı-gaz şeklinde olabilmektedir. Atıksularda ki istenmeyen maddeleri çıkarmak maksadıyla, bu istenmeyen maddeleri tutacak niteliklere sahip, adsorbent denilen maddelerin kullanılmasına, atıksu arıtımında adsorpsiyon işlemi denilir [21].

Günümüzde fiziksel, biyolojik veya kimyasal proseslerde, adsorpsiyon işlemi büyük önem arzetmektedir. Ek olarak adsorpsiyon, atıksularda bulunan organik veya kimyasal atıkların bir katının yüzeyinde toplanarak ortamdan çıkarılması işemi olarak da sıkça tercih edilmektedir. Adsorbent yüzeyi ile çözünen parçacık arasında oluşan kuvvetlerin çeşidine göre üç farklı adsorpsiyon türü belirtilmektedir.

4.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

En önemli adsorpsiyon türü olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetleri sebebiyle ortaya çıkmaktadır. Bu tür adsorpsiyonların meydana gelebilmesi için düşük sıcaklıklar yeterli olmaktadır. Bu adsorpsiyondaki bağlar tersinir ve kuvvetsizdir.

4.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Genel olarak tersinmez bir yapıya sahip olan bu kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan madde ile katı arasında kimyasal bir tepkime oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ile karşılaştırılırsa kimyasal adsorpsiyon daha belirlidir. Çoğunlukla daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda yüzey etrafında rahat hareket edebilen moleküller yüzeye yapışmamalarına ragmen

kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbe olan moleküller sadece bir molekül yüksekliğinde yüzeyde bir tabaka oluştururlar dolayısıyla molekülün yüzeyinde rahatça hareket edemezler.

4.1.3 İyonik Adsorpsiyon

Çözelti içerisindeki iyonik özellikte olan adsorlanan moleküllerin elektrostatik kuvvet ile maddenin yüzeyindeki yüklü alanlara çekilmesiyle iyonik adsorpsiyon oluşmaktadır. Adsorplanan maddelerin veya adsorbentlerin, molekül büyüklüğüne ve iyonik kuvvetlerine bağlı olarak, adsorpsiyon seçmeli meydana gelir. Eğer yükler eşit ise küçük olan iyon tercih edilir. İyon değişim süreci ise, maddenin yüzeyine tutulmuş iyonlara aynı yüklü farklı iyonların aynı zamanda bulundukları yüzeyden ayrılması durumuna denmektedir. Birden çok farklı nitelikleri olmasına karşın, pek çok durumda iyonik, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun aralarında net bir ayrım belirlenemz ki bazen bu adsorpsiyonların hepsi beraber meydana gelirler.

4.2 Adsorbentler

4.2.1 Aktif Karbon

Fazla gözenekli olan aktif karbonlar, çevre kirliliğini önlemek maksadıyla, genellikle tercih edilen sanayisel adsorbanlar içerisinde, günümüzde tercih edilen en önemli adsorbanlardır. Yağ ürünleri, fındık kabuğu, pirinç, Hindistan cevizi kabuğu, kemik, kömür, linyit, turba ve odunların farklı süreçlerden geçerek active olmasıyla meydana gelen aktif karbonlar ticari olarak kullanılmaktadır.

Günümüzdeki aktif karbon sanayisinin kökünü 1900 lü yıllarda yapılan patentler sağlamıştır. Günümüzde halen geçerli olan bu patentler, iki ana prensip ile aktif karbon üretimini anlatmaktadır. Bu iki ana prensip, gaz ve kimyasal aktivasyondur. Ilk defa su arıtımında kullanılan kömür 1920 yılından sonra başlamış lakin bu kullanım yaygınlaştıtılamamıştır. Nitekim, Almanya'da 1927 senesinde içme sularında bukunan klorofenolun kokusu önemli bir mesele teşkil edince, aktif karbon kullanımı şebeke suyu hazırlanırken önemli ölçüde yayılmıştır. 1929 senesinde granüler yapıda Hamm Water Works de, aynı sene içerisinde Spalding, 1930 senesinde Michigan Bay City de Harrison tarfından

aktif karbon, toz şeklinde şebeke suyundan kötü kokuların giderilmesi için kullanılmıştır. Amerikada ise 1932 senesinde dörtyüz fabrika, yaklaşık bin iki yüz fabrika ise 1943 senesinde bu kötü kokuların uzaklaştırılması amacıyla aktif karbon kullanılmıştır [21].

Büyük Kristal yapısı ve epey geniş gözeneklere sahip karbon içeren adsorbanları belirtmek amacıyla, aktif karbon yaygın bir terimsel ifadedir. İç yüzey alanı da epey geniş olan, fazla gözeneklere sahip, kullanımı kolay olan aktif karbonlar insan sağlığı için de tehlike arzetmemektedirler.

4.2.2 Zeolitler

Kaynayan taş manasına sahip olan bu zeolite, ayrıca sulu alümino silikatlar olarak da kimyasal olarak bilinmekle birlikte günümüzde yüksek öneme sahip hammaddelerden birisidir.

1756 senesinde ilk defa İsveçli Frederich Cronstet vasıtası ile bulunan zeolitlerin ilk numuneleri volkanik menşeilidir ve sonrasında, sedimenter zeolite yapılar, çökertme ve hidrotermal yollar ile oluşmuştur. Toprak alkali veya alkali elementlerin sulu alumina silikat yapıdaki kristali olan gözenekli zeolitler üç yapıda ağ örgüsünden meydana gelir. Bu zeolitlerin en küçük yapı taşları ise AlO_4 ve SiO_4 bileşikleridir. Tortul zeolitlerin açık renkte olması, iyon değişikliği imkanı, hafif olma, içerdiği silis, zeolitlerin en temel kimysal ve fiziksel nitelikleridir [44].

Zeolitlerin yapıları boşluklardan oluşmaktadır, kafes veya bal peteği görünümündedir. Genellikle toprak alkali ve alkali metaller olan katyonlar ve su, boşluklarda bulunabilmektedir. Katyonlar zeolite kuvvetsiz bağlarla bağlandıklarından, iyonları basitçe değiştirebilmektedir ve ayrıca zeolitler bu sebeple iyon değiştirici olarak kullanılabilmektedır. Gözeneklerin içerisindeki su molekülleri de ısıtılarak kolaylıla zeolitik olan bu yapıdan çıkmakta veya tekrar adsorbe olmaktadır [44].

4.2.3 Silika Jel

Bir nem alma ve kurutma aracı olan silica jeller, önemli birer korozyon, yoğuşma, pas ve küf bozulması önlemek amacıyla kullanılırlar. Günümüzde

silica jeller yüksek kapasiteye sahip adsorbanlardandır. Birbirleri arasında ufak bağlantılı gözenekler meydana gelir. Adsorpsiyon ile silika jeller nemi çekip tutarlar. Ayrıca toksik madde içermeyen silika jeller yanıcı da değildirler.

4.2.4 Düşük Maliyetli Diğer Materyaller

Yeniden kullanımınından ve yenilenmesinden kaynaklı olan bazı sıkıntılar nedeniyle yüksek maliyeti olan aktif karbonların yerini doldurmak maksadıyla alternative olarak ekonomik adsorban arayışı yaygınlaşmıştır. Dolayısıyla bu yönde bir çok çalışma yapılmıştır. Ve bu araştırmalarda dispers, direlt, asidik ve bazik boyaların gideriminde boksit, kırmızı toprak, fistic kabuğu gibi malzemler kullanılmıştır. Bentonit, hindistan cevizi kabuğu ve lifleri, tarımsal atıklar gibi malzemeler de maliyetleri düşük olduğundan renk giderimi için kullanımları avantaj sağlamaktadır. Aktif karbon ile kıyaslandığında bu tür ürünlerin kullanımı ekonomik yönden epey uygun olmaktadır [45]. Ek olarak da yenileme gerektirmedikleri ve yüksek oranda adsorpsiyon özelliğine sahip olabildikleri için de önemli avantaj sağlamaktadırlar.

4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Birçok etmen ağır mettallerin adsorpsiyonuna etki etmektedir. Belirli koşullar oluşması gerekmektedir ki adsorpsiyon işlemi gerçekleşebilsin. Adsorbent üzerinde tutulacak malzemelerin ilk olarak maddenin çevresini çevreleyen, film şeklindeki çözücü sıvı içinden geçmesi lazımdır. Film difüzyonu bu işleme denilmektedir. Por difüzyonu adı verilen, adsorbent üzerine toplanan malzemelrin, gözeneklerin iç bölümlerine grime işlemini de yapmaları lazımdır. Her iki adımı da tatmlayan çözünmüş malzemenin, adsorbent yüzeyine tutulup bağlanması ise son süreçtir [21]. Çözücünün özellikleri, adsorplanan madde özellikleri, adsorbentin özellikleri, sıcaklık, pH ve karıştırma hızı da adsorpsiyon prosesine etki eden etmenlerdendir.

4.3.1 Karıştırma Hızı

Por difüzyonu veya film difüzyonu ile, giderim hızı kontrol edilir ve bu kontrole sistemin karıştırma hızı etki etmektedir. Yetersiz karıştırma yapıldığı durumlarda madde çevresindeki sıvı film seviyesi yüksek olup, film difüzyonu hızı düşüren bir faktör olacaktır. Gerekli seviyedeki karışım elde edilirse film difüzyon hızı, bu

hızı sınırlandıran faktör olan por difüzyon seviyesine doğru artış gösterecektir. Por difüzyonu yüksek seviyede karışım sağlayan süreksiz sistemlerdeki hız sınırlayıcı etmendir.

4.3.2 pH

Adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden birsi, bir çok sebepten dolayı ortamın pH'ıdır. Hidroksit veya hidrojen iyonları sağlam adsorplandıkları için, diğer iyonlar adsorplanırken ortamın pH'ından etkilenecektir. Organik bazlar yüksek pH değerlerinde çok iyi adsorplanırken organik asitler ise bunun tam tersi olarak düşük pH değerlerinde iyi adsorbe olmaktadırlar.

4.3.3 Sıcaklık

Adsorpsiyon prosesini etkileyen bir diğer faktör ise sıcaklıktır. Genellikle sıcaklığın yükselmesi ile beraber adsorpsiyon derecesi de artacak, sıcaklığın azalmasıyla ise giderim oranı azalacaktır. Diğer yandan eğer gerçekleşen adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir işlem ise sıcaklık ile ters orantı oluşturarak sıcaklığın artması ile adsorpsiyon azalacaktır.

4.3.4 Adsorbanın Özellikleri

Adsorpsiyon işlemi maddenin yüzeyinde gerçekleştiği için, bu proses maddenin belirli yüzey alanı ile doğru bir orantı oluşturmaktadır. Kullanılan adsorbanın büyük bir yüzey alanına, büyük gözenek hacmine, parçacıklı bir yapısının olması ve spesifik gözenek dağılımına sahip olması beklenir.

4.3.5 Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri

Çözünebilen maddeler, çözücü maddeler için güçlü çekişe sahip olmalıdırlar. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için maddenin çözücüden uzaklaşıp adsorban yüzeyine tutunabilmesi lazımdır. Çözücüye çözünen moleküller ne kadar güçlü bağlanırsa başka bir deyişle hidrofobik nitelikleri ne kadar güçsüz ise, maddenin üzerine bağlanma o kadar az olur.

4.4 Adsorpsiyon İzotermleri

Bir denge tepkimesine benzeyen adsorpsiyon prosesinde, çözelti yeterli miktarda adsorbanla bir araya geldiğinde, adsorplanan madde konsantrasyonu, adsorbanın

adsorbanın üzerindekilerle dengeye gelinceye kadar düşecektir. Bu adsorpsiyon prosesinde denge sağlandıktan sonra adsorpsiyona uğrayan moleküllerin çözeltideki konsantrasyonu sabit olur. Genel olarak adsorplanan maddenin sayısı, sıcaklığın sabit olduğu durumdaki konsantrasyonun fonksiyonu şeklinde hesaplanır. Sıcaklık sabit tutularak, dengeye ulaşmış çözelti içerisinde olan çözünen konsantrasyonuna karşı, adsorplayanın birim ağırlığındaki çözünen madde miktarı grafik olarak çizildiğinde adsorpsiyon izotermi denilen sonuç fonksiyonları sağlanır. Bu izotermlere bir çok örnek vardır. En yaygın kullanılıp bir çok örneği olan izotermler Freundlich ve Langmuir izotermleridir.

4.4.1 Freundlich İzotermi

Heterojen etkileşimli yüzeyler arasında gerçekleşen adsorpsiyonlara Freundlich izotermi çizilebilir. Bu izoterm aşağıda verilen formüllerle ifade edilmektedir.

$$q=x/m=K_f.C_e^{(1/n)} \quad (4.1)$$

$$x= C_{ads}= C_0.C_e \quad (4.2)$$

Freundlich denkleminin logaritmik gösteriminde eğimi 1/n ve ekseni kestiği nokta ise Log K_f yi veren bir doğru deklemi şeklinde tanımlanabilir.

$$Log(x/m) = LogK_f + (1/n).LogC_e \quad (4.3)$$

Bu denklemde gösterilen terimler aşağıda açıklanmıştır:

q= x/m : Denge halinde iken, birim adsorplayıcı ağırlığına düşen, adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorplayıcı)

x =C_{ads} : Adsorplanan çözünen madde derişimi (mg/L)

C_o :Başlangıçta çözünen madde derişimi (mg/L)

C_e : Denge halinde iken, adsorplanmayıp çözelti içerisinde kalan çözünen madde derişimi (mg/L)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon şiddeti

(K_f ve n adsorplanan madde miktarına, sıcaklığa ve adsorplayıcı madde miktarına bağlı sabitlerdir.)

4.4.2 Langmuir İzotermi

Freundlich aksine homojen yüzeyler arasındaki etkileşimle oluşan adsorpsiyonlara uygulanarak bazı kabullenmelerle yapılmaktadır. Bu kabullerin bazıları şunlardır: Gerçekleşen adsorpsiyon prosesi tek katmanlı meydana gelir veen yüksek adsorpsiyon, adsorban üzerine tutunan maddelerin doymuş bir katman meydana getirdiği sıradaki adsorpsiyondur. Aynı enerji miktarına sahip belirli sayıda aktif alan adsorplayıcı üzerinde bulunmaktadır. Adsorpsiyon enerjisi değişmezdir. En basit teorik denklem olan Langmuir modeli aşağıdaki denklikle ifade edilir:

$$Q= x/m = a.K.C_e/(1+K.C_e) \quad (4.4)$$

Gerekli işlemler yapıldığında ;

$$1/(x/m)= (1/ a K) (1/ Ce) + (1/ a) \quad (4.5)$$

ifadesiyle lineerleştirilir. Bu denklemde bulunan ifadeler;

a: Yüzeyde bir tabaka oluşturma maksadıyla adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K: Adsorpsiyonun net entalpisi için kullanılan sabit sayı

Langmuir ve Freundlich izotermleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerde giderimi karakterize ettiklerinden dolayı, ortalama konsantrasyon aralığında incelendiğinde, giderim datalarının bu izotermlere uygun olduğu görülmüştür.

4.5 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsoprsiyon kinetik modellerinin en sık kullanılanları, yalancı birinci dereceden kinetik model ile yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir.

4.5.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Hız sabiti yüksek adsorpsiyon denklemlerinde kullanılır. Aşağıda model denklemi verilmiştir.

$$(qe-qt)=logqe-k1/2.303.t \quad (4.6)$$

qe =Denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

qt = t (dak) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k1 = yalancı birinci dereceden kinetik model hız sabiti (dak-1)

log(qe-qt) e karşı t grafiğinden k1 ve qe hesaplanır [46].

4.5.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$t/qt = 1/(k_2 qe^2) + (1/qe) .t \quad (4.7)$$

k2 = Yalancı ikinci dereceden kinetik hız sabiti (g/mg.dak)

t /qt 'e karşı t grafiğinden k2 ve qe hesaplanır [47].

5
Deneysel Tasarım

Deneyin tanımı, kontrol altındaki farklı şartların, deney birimlerinin bilinmeyen karakteristik nitelikleri için etkisini denemke maksadıyla uygulanan bir prosestir.

Deney birimlerinin etkisi altında kalacağı kontrol altındaki şartların ayarlanması ise deneysel tasarımdır. Bu şartların ayarlanması spesifik ilkeler ve kurallar ışığında oluşturulan tasarımlar aracılığıyla meydana getirilir.

Deney tasarımında uğraşılan şartlar, faktör şeklinde isimlendirilmektedir. Faktörler iki ya da daha fazla seviyeye sahip olabilirler. Seviye sayıları, deneyi yapan kişinin kontrolü altında olabildiği gibi olmayadabilir.

Metal bir malzemenin spesifik bazı karakteristik niteliğinde sıcaklığın nasıl bir etkide bulunacağını incelemek istediğimiz bir deneyde, sıcaklık değerleri 10 C°, 20 C° ve 30 C° olarak ele alınmışsa, bu deneyde sıcaklık faktörü üç seviyeye sahiptir ve bu seviyelere deneme olarak adlandırılır. Seviye sayısı, deneyi yapan kişi tarafından belirlendiğinden kontrol altındadır.

Ronald Fisher, kullanımı epey yaygın olan Varyans Analizini geliştirmiştir. Kısaca ANOVA denilen bu analizin uzun adı, Analysis Of Variance olup, deney birimlerince sağlanan gözlenerek elde edilen değerler ile uygulnarak incelenmek istenilen deney faktörlerin istatiksel bir şekilde manalı olup olmadığını belirtir.

Gözlem birimi, üstünde araştırmaların yapıldığı oluşumlar şeklinde tanımlanırken, deney birimi ise, testlerin rastgele yapıldığı oluşumlar şeklinde tanımlanmaktadır. Gözlem birimi ile deney birimi iki farklı terimdir. Nitekim deneyin özelliklkerine göre bu iki kavram farklı olabildiği gibi aynı da olabilir.

Kendisi hakkında veri edinilmek istenen deney birimlerinin krakteristik niteliklerine yanıt veya bağımlı değişken ismi verilir. Bu bağımlı değişkenler nicel veya nitel olabilirler. Bağımsız değişken ise, faktör olarak tanımladığımız

değerler olup, bağımlı değişkenin olabileceği değerlere etki edeni kontrol altında olan deneysel değişkenlerdir [48].

Deneyler yapılırken aynı çevre şartlarında yapıldığında elde edilen sonuçların da aynı olması gerekirken, bu durum bir çok nedenden dolayı mümkün değildir. İşte bu aynı şartlarda yapılan deneylerden elde edilen farklı sonuçlara deneysel hatalar denilmektedir.

Deneysel tasarımın mutlaka olması gerekn üç ilkesi vardır. Bunlar tekrar etme, rastgeleleştirme ve bloklamadır.

Bloklama işlemi, birbirleri arasında farklılıklar olan deney birimlerinin, yapılan deneyin hassasiyetini artırmak maksadıyla, kendi aralarında heterojen bir biçim, kendi içlerinde ise homojen olacak bir şekilde blok ismi verilen gruplara ayrılma işlemidir. Bloklama işleminin amacı deneysel hatayı indirgemektir.

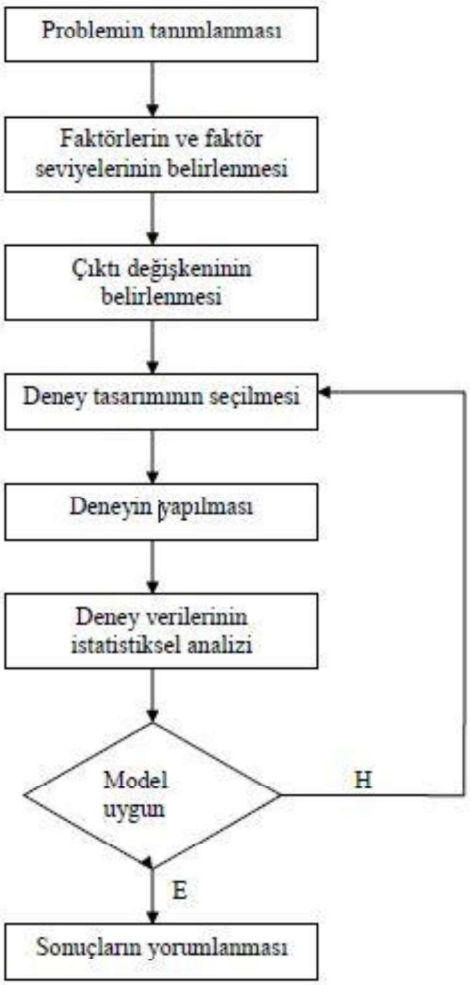
Deney birimleri doğaları gereği veya çevre etkilerinden kaynaklı olarak her zaman birbirlerinden değişkenlik gösterirler. Bu değişkenlikler rastgeledir. Rastgeleleştirme işlemi, bu farklılıkların sonuç değerleri üstündeki etkilerini kontrol altına almak amacıyla yapılmaktadır.Deney birimlerinin testlere uygulanma ihtimalleri, rastgeleleştirme sayesinde eşit bir şekilde olur.

Tekrar ise testlerin uygulandıkları deney birim adedidir. Bu deney birim adetleri her bir test için eşit olmayabilir. Bu birim sayıları eğer eşit ise bu tasarıma dengeli tasarım denilirken eşit olmadığı durumlardaki tasarıma ise dengeli olmayan tasarım denilmektedir. Testlerdeki etkilere ait öngörülerin yapılabilmesi, deneysel hataların minimum indirgenebilmesi ve denemelredeki hassaslığın artışı tekrar sayısının artmasına bağladır dolayısıyla tekrar sayısı mutlaka birden fazla olmalıdır.

Diğer yandan tekrar sayısının artması yapılacak deney sayısının artması demek olduğundan, kullanılan malzemlerin ve harcanan vaktin de artması demektir ki bu da ekonomik olarak maliyetin artışına sebep olur. Dolayısıyla bu tekrar sayıları belirlenirken istenilen bitçeyi aşmamaya dikkat edilmelidir. Deney tasarımları yapılırken bazı adımlara dikkat edilir bu adımlar kısaca aşağıda verilmiştir.

- Deneyin planlanması,
- Deneyin uygulanması ve bilgilerin sağlanması,
- Bilgilerin incelenerek sonuçların yorumlanması.

Şekil 5.1'de Deney tasarımının uygulanma süreci şematize edilmiştir.



Şekil 5.1 Deney tasarımının uygulanma süreci [46]

5.1 Bir Yönlü ANOVA(Tamamen Rastgele Tasarım)

Üç veya daha çok gruubun ortalamasında istatiksel bir değişiklik var mı yok mu diye test etmek maksadıyla kullanılan yönteme varyans analizi denilmektedir. Toplam varyansı bileşenlerine ayırmak şeklinde, yani grup ortalamalarının birbirleriyle kıyaslanması, deney sonucunun bağımlı değişkende ortaya

çıkardığı farklılığın hangilerinin faktörlerden veya hangilerinin hatadan kaynaklandığını belirterek yapılır.

Tasarımlar arasında en kolay olanı bir yönlü ANOVA sistemidir ki bu tasarım ANOVA'nın spesifik bir şeklidir. Sadece bir adet bağımsız değişkenin yani sadece bir faktörün incelenmesi durumunda, bir faktörlü ANOVA şeklinde de isimlendirlir.

Bu tasarım, incelenen deney birimlerinin homojen olduğu durumlarda kullanılır. Homojen dediğmiz kavram ise burada olabildiğince birbirine benzer anlamına gelmektedir. Olabildiğince benzer dememizin sebebi ise doğada aynı deney birimleri bulunmadığından dolayıdır.

Bazı kaynaklarda bu tasarıma tamamen rastgele tasarım da denmektedir. Bunun sebebi ise deney birimleri arasındaki değişikliklere rastgele değşiklikler denmesidir. Bu tasarımda deney birimlerinin homojen olduğu varsayıldığından dolayı rastgeleleştirme üstünde herhangi bir kısıtlama bulunmamaktadır.

Bir-yönlü ANOVA da rasgeleleştirme işlemi iki aşamada gerçekleştirilir. İlk aşamada parsellere 1 den 15 e kadar numara verilir, ikinci aşamada S1, S2 ve S3 denemeleri rasgele olarak bu parsellere atanır/uygulanır. Şekil 5.2'de bu rageleleştirmeye örnek bir tablo gösterilmiştir.

S1(1)	S1(2)	S3(3)	S2(4)	S2(5)
S3(6)	S3(7)	S2(8)	S1(9)	S3(10)
S2(11)	S2(12)	S1(13)	S1(14)	S3(15)

Şekil 5.2 Bir yönlü rasgeleleştirmeye örnek tablo [47]

Bu tablodan da anlaşılacağı gibi S1 denemesi 1, 2, 9, 13, 14 numaralı, S2 denemesi 4, 5, 8, 11, 12 numaralı ve S3 denemesi de 3, 6, 7, 10 ve 15 numaralı parsellere atanmıştır/uygulanmıştır.

Bir-yönlü ANOVA için matematiksel model:

$$\gamma ij = \mu + \tau i + \varepsilon ij, \qquad i = 1,2,\ldots,a; \quad j=1,2,\ldots,n \tag{5.1}$$

Şeklinde ifade edilir. Bu denklemde,

γij= i-inci denemedeki j-inci gözlem değerini

μ= genel ortalmayı,

τi = i-inci denemenin etkisini ve

εij = rastgele hata terimlerini

gösterir. (5.1) modeli sabit etkili bir modeldir.

Bir-Yönlü ANOVA modeli için veri yapısı Şekil 5.3'te gösterildiği gibidir.

	Gözlemler					
Denemeler	1	2	$\cdots$	n	*Toplam*	*Ortalama*
1	y_{11}	y_{12}	$\cdots$	y_{1n}	$y_{1\cdot}$	$\bar{y}_{1\cdot}$
2	y_{21}	y_{22}	$\cdots$	y_{2n}	$y_{2\cdot}$	$\bar{y}_{2\cdot}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\cdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
a	y_{a1}	y_{a2}	$\cdots$	y_{an}	$y_{a\cdot}$	$\bar{y}_{a\cdot}$
					$y_{\cdot\cdot}$	$\bar{y}_{\cdot\cdot}$

Şekil 5.3 Bir Yönlü Anova modeli için veri yapısı [47]

Burada,

$$y_{i\cdot} = \sum_{j=1}^{n} y_{ij} \quad \text{ve} \quad \bar{y}_{i\cdot} = \frac{y_{i\cdot}}{n} \quad , \quad i = 1, 2, \cdots, a \tag{5.2}$$

sırasıyla i-inci denemedeki gözlemlerin toplamını ve ortalamasını gösterir.

Ayrıca, N = an toplam gözlem sayısını göstermek üzere;

$$y_{\cdot\cdot} = \sum_{i=1}^{a} \sum_{j=1}^{n} y_{ij} \quad \text{ve} \quad \bar{y}_{\cdot\cdot} = \frac{y_{\cdot\cdot}}{N} \tag{5.3}$$

sırasıyla tüm gözlemlerin toplamı ve tüm gözlemlerin ortalaması olarak tanımlanır.

5.2 Faktöriyel Tasarımlar

Faktöriyel tasarımlar veya faktöriyel deneyler, 1935 senesinde Fisher ve 1937 senesinde Yates tarafından önerilmiş olup, bu sefer iki veya daha fazla faktörün incelenmesi durumunda kullanılan epey yaygın olan tasarımlardır.

Mühendislik alanında özellikle yaygın bir kullanımı vardır. Her defasında bir faktörü inceleyerek zaman ve para kaybına sebep olan digger tasarımların yerine daha ekonomik olduğu için faktöriyel tasarımlar daha etkili olmuştur. Ayrıca her defasında bir faktörü incelerken faktörler arası etkileşime bakılamamaktadır halbuki faktöriyel tasarımlarda faktörler arası etkileşimler de incelenebildiği için kullanımı daha faydalı ve avantajlı olmaktadır. Faktörler arası etkileşimin ana sebebi ise, deneyde kullanılan rastgele bir faktörün seviyelerinin hepsinin digger faktörlerin bütün düzeyleriyle aynı olmasıdır.

Faktöriyel tasakrımlarda, denemeler, faktör kombinasyonlarını ifade eder. Örneğin, A ve B faktörleri sırasıyla 3 ve 4 düzeye sahip olsun ve bu düzeyler, (a1, a2, a3) ve (b1, b2, b3, b4) sembolleriyle gösterilsin. Bu deneyde,

a1b1, a1b2, a1b3, a1b4,

a2b1, a2b2, a2b3, a2b4,

a3b1, a3b2, a3b3, a3b4

olarak ifade edilen toplam 3 × 4 = 12 tane deneme vardır. Bu tasarım, 3 × 4 faktöriyel tasarım olarak adlandırılır.

Benzer şekilde, A, B ve C faktörleri sırasıyla 3, 2 ve 3 düzeye sahip olsun ve bu düzeyler, (a1, a2, a3) ve (b1, b2) ve (c1, c2, c3) sembolleriyle gösterilsin. Bu deneyde,

a1b1c1, a1b1c2, a1b1c3, a1b2c1, a1b2c2, a1b2c3,

a2b1c1, a2b1c2, a2b1c3, a2b2c1, a2b2c2, a2b2c3,

a3b1c1, a3b1c2, a3b1c3, a3b2c1, a3b2c2, a3b2c3,

olarak ifade edilen toplam 3 × 2 × 3 = 18 tane deneme vardır.

5.3 2^k Faktöriyel Tasarım

2^k faktöriyel tasarımda, her biri iki düzeye sahip k tane faktör ve bu faktörlerin birbirleriyle olan etkileşimleri söz konusudur. 2^k faktöriyel tasarımın matematiksel modeli,

$$yij\cdots p\ell = \mu+\tau i +\gamma j +\tau\gamma ij +\cdot\cdot\cdot+\delta p +\tau\, \delta ip +\cdot\cdot\cdot+\tau\gamma\cdot\cdot\cdot\,\delta ij\cdots p +\varepsilon ij\cdots p\ell, \quad (5.4)$$

i = 1, 2; j = 1, 2; · · · p = 1, 2; ℓ = 1, 2, · · · , n

olarak ifade edilir.

2^k faktöriyel tasarımda, ana etkiler ve etkileşim etkileri için bağıntılar,

$$\text{BağıntıX} = (a \pm 1)(b \pm 1)\cdot\cdot\cdot(p \pm 1) \quad (5.5)$$

olarak ifade edilir. Ana etkiler ve etkileşim etkileri,

$$X=(1/(2^k\text{-}1n)).\text{BağıntıX} \quad (5.6)$$

Kareler toplamları ise

$$SS_x=(1/(2^k n))(\text{BağıntıX})2 \quad (5.7)$$

formülleri yardımıyla hesaplanır.

Ana etkiler ve etkileşim etkilerinin serbestlik derecesi 1 olduğundan SS_x kareler toplamı MS_x kareler ortalamasına eşittir. Burada x, 2^k faktöriyel tasarımda kullanılan faktörleri veya faktör etkileşimlerini göstermektedir. Ana etkilerin ve etkileşim etkilerinin anlamlı olup olmadığını sınamak için

$$F_X = MS_X/MS_{Hata} \quad (5.8)$$

test istatistiği kullanılır. Hata kareler toplamı ve hata kareler ortalaması sırasıyla

$$SS_{Hata} = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}\cdots\sum_{p=1}^{2}\sum_{\ell=1}^{n}(y_{ij\cdots p\ell} - \bar{y}_{ij\cdots p\cdot})^2 \quad (5.9)$$

ve

$$MS_{Hata} = \frac{SS_{Hata}}{2^k(n-1)} \quad (5.10)$$

formülleri yardımıyla hesaplanır.

5.4 2^2 Faktöriyel Tasarım

2^2 faktöriyel tasarım için matematiksel model,

$$yijk = \mu + \tau i + \gamma j + \tau\gamma ij + \epsilon ijk, \quad (5.11)$$

şeklindedir. Burada,

yijk, A faktörünün i−inci ve B faktörünün j−inci düzeyindeki k−ıncı gözlem değerini,

μ, genel ortalamayı,

τi, A faktörünün i−inci düzeyinin etkisini,

γj , B faktörünün j−inci düzeyinin etkisini,

τγij , A ve B faktörlerinin etkileşim etkisini ve

εijk, rastgele hata terimlerini gösterir.

2^2 faktöriyel tasarım için veri yapısı Şekil 5.4'teki gibidir.

	B Faktörü	
A Faktörü	Düşük (0)	Yüksek (1)
Düşük (0)	$y_{111}, y_{112}, \cdots, y_{11n}$	$y_{121}, y_{122}, \cdots, y_{12n}$
Yüksek (1)	$y_{211}, y_{212}, \cdots, y_{21n}$	$y_{221}, y_{222}, \cdots, y_{22n}$

Şekil 5.4 2^2 Faktöriyel tasarım için veri yapısı [47]

B nin yüksek düzeyinde, A nın etkisi,

$$(ab - b)/n \quad (5.12)$$

ve B nin düşük düzeyinde, A nın etkisi,

$$(a-(5.4))/n \quad (5.13)$$

dir. Dolayısıyla, B nin tüm düzeylerinde A nın etkisi, bu etkilerin ortalaması olacağından,

$$A=(1/2)[((ab-b)/n)+((a-(5.4))/n) \quad (5.14)$$

$$= (1/2n)[ab-b+b-(5.4)] \quad (5.15)$$

elde edilir. (5.15) denklemi, A faktörünün ana etkisi olarak tanımlanır.

A nın yüksek düzeyinde, B nin etkisi,

$$(ab-a)/n \tag{5.16}$$

ve A nin düşük düzeyinde, B nin etkisi,

(b-(5.4))/n

dir. Dolayısıyla, A nın tüm düzeylerinde B nin etkisi, bu etkilerin ortalaması olacağından,

$$A=(1/2)[((ab-a)/n)+((b-(5.4))/n) \tag{5.17}$$

$$=(1/2n)[ab-a+b-(5.4)] \tag{5.18}$$

elde edilir. (5.18) denklemi, B faktörünün ana etkisi olarak tanımlanır.

AB etkileşim etkisi ise, B nin yüksek düzeyindeki A nın etkisi ile B nin düşük düzeyindeki A nın etkisi arasındaki farkın ortalaması olarak tanımlanır:

$$AB=(1/2n)[ab+(5.4)-a-b] \tag{5.19}$$

(5.15), (5.18) ve (5.19) eşitliklerinde verilen köşeli parantez içindeki ifadeler sırasıyla A, B ve AB etkilerinin bağıntıları olarak ifade edilir. Bir başka deyişle,

- BağıntıA = ab + a − b − (5.4)
- BağıntıB = ab + b − a − (5.4)
- BağıntıAB = ab + (5.4) − a – b

dir. 2^2 faktöriyel tasarımda bağıntı katsayıları, bundan sonra çok sık kullanıldığı için kolaylık olsun diye (5.4) denklemine (1) diyeceğiz, aşağıdaki Şekil 5.5'te gösterildiği gibi elde edilir.

Etkiler	(1)	a	b	ab
A	-1	1	-1	1
B	-1	-1	1	1
AB	1	-1	-1	1

Şekil 5.5 2^2 Faktöriyel tasarımın bağıntı katsayıları [47]

Dikkat edilirse, faktörlere ve etkileşime ait bağıntı katsayıları birbirine diktir. Bu ifade, yukarıdaki tabloda satırların birbirine dik; bir baska deyişle, satırların karşılıklı çarpımlarının toplamının sıfır olması anlamına gelmektedir.

Yukarıda verilen bağıntılar,

- BağıntıA = (a − 1)(b + 1)
- BağıntıB = (a + 1)(b − 1)
- BağıntıAB = (a − 1)(b − 1)

cebirsel çarpma işlemi kullanılarak da elde edilebilirler.Bu eşitliklerin avantajı, bağıntıların akılda kalmasını kolaylaştırmasıdır.

Buradaki eşitlikler, ilgilenilen faktöre -1 diger faktöre +1 değeri verilerek yapılan çarpma işlemi sonucunda elde edilir. Dikkat edilmelidir ki, burada yapılan çarpma işlemleri semboliktir, sadece kolaylık sağlaması bakımından önemlidir.

5.5 2^3 Faktöriyel Tasarım

2^3 faktöriyel tasarım için matematiksel model,

$$y_{ijk\ell} = \mu + \tau_i + \gamma_j + \tau\gamma_{ij} + \delta_k + \tau\,\delta_{ik} + \gamma\delta_{jk} + \tau\gamma\delta_{ijk} + \varepsilon_{ijk\ell} \qquad (5.20)$$

i = 1, 2 ; j = 1, 2 ; k = 1, 2 ; ℓ = 1, 2, · · · , n dir.

Burada $\tau\gamma\delta_{ijk}$ A faktörünün i−inci, B faktörünün j−inci ve C faktörünün k−ıncı düzeyinin etkleşimini gösteren model parametresidir. Modeldeki diğer parametreler, 2^2 faktöriyel tasarımda olduğu gibi tanımlanır.

2^3 faktöriyel tasarımda, daha önce de bahsedildiği gibi, faktörlerin düşük ve yüksek düzeyleri için sekiz farklı deneme kombinasyonu söz konusudur. Bu kombinasyonlar şekil 5.6'da gösterilmiştir.

A	B	C	Deneme Kombinasyonları
Düşük	Düşük	Düşük	(1)
Yüksek	Düşük	Düşük	a
Düşük	Yüksek	Düşük	b
Yüksek	Yüksek	Düşük	ab
Düşük	Düşük	Yüksek	c
Yüksek	Düşük	Yüksek	ac
Düşük	Yüksek	Yüksek	bc
Yüksek	Yüksek	Yüksek	abc

Şekil 5.6 2^3 faktöriyel tasarım deneme kombinasyonları [47]

B ve C düşük düzeyde iken A nın etkisi,

$$(a-(1))/n \tag{5.21}$$

B yüksek, C düşük düzeyde iken A nın etkisi,

$$(ab-b)/n \tag{5.22}$$

B düşük, C yüksek düzeyde iken A nın etkisi,

$$(ac-c)/n \tag{5.23}$$

B ve C yüksek düzeyde iken A nın etkisi,

$$(abc-bc)/n \tag{5.24}$$

dir. Dolayısıyla, A faktörünün ana etkisi,

$$A=(1/2^2n)[abc+ac+ab+a-bc-c-b-(1)] \tag{5.25}$$

şeklindedir.

Benzer sekilde, B ve C faktörlerinin ana etkileri ile AB, AC, BC ve ABC etkileşim etkileri aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$B=(1/2^2n)[abc+bc+ab+b-ac-a-c-(1)] \tag{5.26}$$

$$C=(1/2^2n)[abc+bc+ac+c-a-b-ab-(1)] \tag{5.27}$$

$$AB=(1/2^2n)[abc+ab+c+(1)-bc-ac-a-b] \tag{5.28}$$

$$AC=(1/2^2n)[abc+ac+b+(1)-bc-ab-a-c] \tag{5.29}$$

$$BC=(1/2^2n)[abc+bc+a+(1)-ac-ab-b-c] \tag{5.30}$$

$$ABC=(1/2^2n)[abc+a+b+ac-bc-ac-ab-(1)] \quad (5.31)$$

2^3 faktöriyel tasarımda, bağıntılar,

$$Bağıntı A = abc + ac + ab + a - bc - c - b - (1) \quad (5.32)$$

$$Bağıntı B = abc + bc + ab + b - ac - a - c - (1) \quad (5.33)$$

$$Bağıntı AB = abc + ab + c + (1) - bc - ac - a - b \quad (5.34)$$

$$Bağıntı C = abc + bc + ac + c - a - b - ab - (1) \quad (5.35)$$

$$Bağıntı AC = abc + ac + b + (1) - bc - ab - a - c \quad (5.36)$$

$$Bağıntı BC = abc + bc + a + (1) - ac - ab - b - c \quad (5.37)$$

$$Bağıntı ABC = abc + a + b + c - bc - ac - ab - (1) \quad (5.38)$$

şeklindedir.

Yukarıda verilen eşitlikler elde edilirken kullanılan bağıntı katsayıları asağıdaki Şekil 5.7'de gösterildi ği gibidir.

Etkiler	(1)	a	b	ab	c	ac	bc	abc
A	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
B	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
AB	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
C	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
AC	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
BC	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
ABC	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1

Şekil 5.7 2^3 Faktöriyel tasarımda kullanılan bağıntıların katsayıları [47]

Yukarıda verilen bağıntılar, cebirsel çarpma işlemi kullanılarak,

$$Bağıntı A = (a - 1)(b + 1)(c + 1) \quad (5.39)$$

$$Bağıntı B = (a + 1)(b - 1)(c + 1) \quad (5.40)$$

$$Bağıntı AB = (a - 1)(b - 1)(c + 1) \quad (5.41)$$

$$Bağıntı C = (a + 1)(b + 1)(c - 1) \quad (5.42)$$

$$Bağıntı AC = (a - 1)(b + 1)(c - 1) \quad (5.43)$$

$$\text{Bağıntı}BC = (a + 1)(b - 1)(c - 1) \quad (5.44)$$

$$\text{Bağıntı}ABC = (a - 1)(b - 1)(c - 1) \quad (5.45)$$

şeklinde ifade edilebilirler.

5.6 Box-Behnken Tasarımı

1980 yılında bu tasarıma isimlerini veren Box ve Behnken tarafından geliştirilmiştir. Yüzey cevap modelleri arasından ikinci dereceden modeler için en kullanışlı modeldir. Minimum üç tane bağımsız değişken kullanılmalıdır. Merkezde faktörlerden bir tanesi sabit alınarak faktörler arasındaki etkiler incelenmektedir. Bu incelemeye örnek olarak A, B ve C faktörlerine sahip bir deneyin Box-Behnken tasarım modeline göre nasıl bir süreç izleneceği Şekil 5.8' de verilmiştir.

Tablo 5.1 Box-Behnken Tasarım Modeli

Deney Sayısı	A	B	C
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

6
Literatür Taraması

Günümüzde hem atık suların özellikle tekstil atıksularının çevreye olan yüksek zararlarını olumsuz etkilerini engellemek hem de daha ekonomik yollar bulmak amacıyla bir çok çalışma yapılmaktadır. Birçok çalışma da düşük maliyet ve toksitisesiz oldukları için tarımsal bitkisel atıklar kullanılış ve kullanılmaya devam etmektedir. Bu bölümde bu çalışmalardan bazılarına örnek verilerek ekonomik maliyeti düşük olan ve atıksu boyar maddelerinde giderim sağlayabilen bazı literature çalışmalarından bahsedilecektir.

Gutha vd. tarafından 2019 yılında yapılan çalışmada, kitosanın atıksulardaki kurşun giderimi incelenmiştir. Kitosanın daha iyi giderim yapabilmesi için üzerine bazı modifikasyonlar yapılmıştır. Çevre dostu bir adsorban olduğu için tercih edilen kitosan BET, XRD, FTIR, SEM, TEM ve NMR kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu adsorpsiyonun kapasitesini inceleyebilmek üzere, pH (2-8), çalkalama hızı (30-180rpm), adsoban miktarı (0,1-0,8g), temas süresi (0-140 dak.), sıcaklık (303-323K) ve iyon konsantrasyonu gibi parametreler araştırılmıştır. Sonuç olarak adsorpsiyon Kapasitesi modifiye edilmiş olan bu zeolite 55.55 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca Kinetik olarak da incelenen bu proses Langmuir izotermine ve yalancı ikinci dereceden denkleme uygun bulunmuştur [49].

Nguyen tarafından 2019 yılında yapılan doktora tezi çalışmasında, biyoçar ile atıksu arıtımı incelenmiştir. Vietnam'dan toplanan bamboo,pirinç kabuğu gibi bazı atıklar kullanılarak incelenen bu deneylerde, atıksulardan metal giderimi yapılmaya çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek amacıyla , pH, , adsoban dozu, temas süresi, sıcaklık ve iyon konsantrasyonu gibi parametreler araştırılmıştır. Ayrıca kinetik modelleri ve izotermleri de oluşturulmuş Freundlich,Langmuir izotermleri ile Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeler incelenmiştir. İncelenen atıklar arasında en etkili adsorpsiyon kapasitesine sahip olan 44mg/g kapasite ile pirinç kabuğu

olmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde incelenen atıkların hepsi uygun doğal adsorban olarak kanıtlanmış ve yerel çiftçilere cerilen bu bilgiler ile bu çalışma hayata geçirilmiştir [50].

Omar vd. tarafından 2019 yılında yapılan çalışmada, doğal zeolite adsorban olarak kullanılarak atıksuların arıtımında kullanımı incelenmiştir. Bu yapılan çalışmada adsorpsiyon kapasitesi belirlenmek amacıyla pH ve parçacık boyutu incelenmiştir. Optimum pH değerinin 4 olarak bulunduğu bu çalışmada adsorpsiyon kapasitesi ise 25,956mg/L olarak elde edilmiştir. Kinetik model için Wolborska modeli uygun bulunmuştur [51].

Mehmet vd. tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada; doğal kil minerali olan beydellit ile sulu çözeltilerden kobalt giderimi incelenmiştir. Kobalt giderim kapasitesi için beydellit dozajı, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve pH değerleri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda maksimum giderimin pH 6 da 40 dakika temas süresi ile 200 ppm konsantrasyonda gerçekleştiği görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde ise yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyon izotermleri incelendiğindde Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür [52].

Emre vd. tarafından 2014 yılında yapılan yüksek lisans çalışmasında; Kitosan-Zeolit kompozitlerin hazırlanması ve tekstil boyalarının adsorpsiyonunda kullanılması incelenmiş ve kinetiği oluşturulmuştur. Çalışmada boyar madde olarak reaktif mavi, Remazol Kırmızı, reaktif sarı ve reaktif siyah kullanılmıştır. Optimum değerlerin belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklık ve pH larda deneyler yapılmıştır. Her boyarmadde de yapılandeneylerden elde edilen sonuçlar, kısa surely adsorpsiyon çalışmaları için pH4 te en iyi verimin gerçekleştiği, uzun surely adsorpsiyon çalışmalarında ise pH6 ile daha yüksek giderim sağlandığı ve optimum sıcaklık için 35°C belirlenmiş, sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür [53].

Ali vd. tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada; Bentonit ile raktif mavi boyar maddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen veriler istatiksel olarak değerlendirildiğinde Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür. Yapılan deneylerde pH'ın önemli ölçüde bir faktör olduğu anlaşılmış ve hazırlanan

çözeltinin doğal pH'ının en verimli pH olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça bentonit üzerindeki boyar madde sorpsiyonunun da arttığı görülüp 45°C optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak doğal ortam pH'I ile yüksek sıcaklıkta bu adsorpsiyonun gerçekleştiği ve bentonitin adsorbant olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır[54].

Hatice vd. tarafından 2012 yılında yapılan yüksek lisans çalışmasında; Zeytin atığının metilen mavisi ve Kristal violet boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyonun optimum şartlarda en iyi verimi elde edebilmesi amacıyla, temas süresi, adsorban miktarı, sıcaklık ve pH değerleri incelenmiştir. Deneyler sonucunda metilen mavisi için 60 dakika temas süresi ile 175mg/200ml dozda 250rpm hızında 25°C sıcaklık ve pH 10 da optimum şartların sağlanıp yüksek verim elde edilmiştir. Kriatal violet için ise: 120 dakika temas süresi, 175mg/200ml doz, 200rpm hız, 25°C sıcaklık ve pH 10 optimum koşullar olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermlerine bakıldığında metilen mavisi için en uygun izotermin Langmuir izotermi, Kristal violet için ise Freundlich izoterminin uygun olduğu görülmüştür. Kinetik olarak değerlendirildiğinde her iki boyar madde için de yalancı ikinci dereeden kinetik modelin uygun olğu belirlenmiştir [55].

Hatice vd. tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada; Maya biyokütlesinin remazol turkuaz mavi boyar maddesi ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Biuosorpsiyonile giderimde optimum koşulların belirlenmesi için boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda remazol turkuaz mavi boyar maddesinin 30°C sıcaklıkta 30 dakika temas süresi ile pH 3 değerinde, 150 ppm boyar madde konsantrasyonunda maksimum adsorpsiyon gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan çalışmada sonuç olarak mayanın atıksularda adsorban olarak kullanılabileceği kanıtlanmıştır [56].

Evrim vd. tarafından 2012 yılında yapılan yüksek lisans çalışmasında; Zeolit tekli ve ikili bileşinle sistemlerde bazı boyar maddelerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu sistemlerde zeolite yüzeyine adsorpsiyon için başlangıç madde konsantrasyonu, çözelti pH'ı ve sıcaklığın etkisi incelenerek optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra her iki system için de

Freundlich, Langmuir, Reddich-Peterson ve Temkin izoterm modellerine göre analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara fore her iki sistemde de Langmuir ve Redlich-Peterson izotermlerinin uygun olduğu belirlenmiştir. Kinetik incelemelrede ise her iki sistemde yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Yapılan adsorpisyon deneylerine sıcaklığın etkisinin az olduğu nitekim artan sıcaklık ile adsorpsiyonunun da arttığı belirlenmiştir. Temas süresi için maksimum adsorpsiyonun 60 dakika olduğu görülmüştür. Yapılan deneylere göre ise Malachite green boyar maddesi için optimum pH 3 olarak belirlenmiştir [57].

Ersin vd. tarafından 2009 yılında yapılan yüksek lisans çalışmasında; suku çözeltilerden kayısı çekirdiği ve kestane kabuğu ile aktif karbon adsorpsiyonu incelenmiştir. En uygun adsorpsiyon süresi belirlenerek optimum adsorpsiyon şartları belirlenmesi için; pH, sıcaklık ve adsorban miktarı faktörleri incelenmiştir. Daha sonra adsorpsiyon izotermleri ve kinetik parametreler belirlenmiştir. Yapılan incelemelrden sonra iki seviyeli faktöriyel tasarım tekniği ile istatiksel ddeğerlendirmeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre her iki adsorban için onbeş dakikalık adsorpsiyon süresinin çok hızlı bir şekilde yapıldığı anlaşılmış dengeye ulaştığı sure ise 90 ve 60 dakika olarak belirlenmiştir. Başlangıç iyon derişimi için 750ppm optimum belirlenmiştir. Çözeltideki pH değeri ise arttıkça adsorpsiyon da artmıştır ve optimum pH 5 dıcaklık ise 328K olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğine en uygun olarak ise yalancı ikinci dereceden denklem modeli olmuştur. Bu çalışmada kestane kabuğunun atıksularda etkili bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır [58].

Hatice vd. tarafından 2010 yılında yapılan yüksek lisans çalışmasında; maki bitkisi tohumları ile atık sulardan krom iyonu giderimi incelenmiştir. Ilk olarak maki bitkisi tohumlarından aktif karbon karakterizasyonu yapılarak pH, başlangıç konsantrasyonu, temas süressi, adsorbant dozu, karıştırma hızı ve sıcaklık faktörleri adsorpsiyon için optimum şartlar belirlenmek amacıyla kesikli sistemdeki parametreler olarak seçilmiştir. Daha sonra denge şartlarının analizi için Freundlich, Langmuir, Buhirin- Redushkevich ve Tempkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğine is en uygun kinetik model denklemi yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi olmuştur. Yapılan deneyler sonucunda

optimum koşullar pH 2 , 60 dakika, 55ppm, 20°C ve 250 rpm olduğu belirlenmiştir [59].

Burcu vd. tarafından 2009 yılında yapılan yüksek lisans çalışmasında; Reaktif mavi ve Remazol Kırmızı boyar madelerinin giderimi için haşhaş küspesi, şekerpancarı küspesi ve portakal kabuğu ile bazı digger maddeler kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek amacıyla adsorban miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklık çalışılmıştır. Herbir katı atık için optimum koşullar 2 gram adsorban, 100 ppm başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH 7, 25°C sıcaklık olarak seçilmiş ve buna göre tüm adsorbanların kapasiteleri belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermi ve yalanı ikinci dereceden hız denklemleri kullanılmıştır [60].

Esra vd. tarafından 2007 yılında yapılan yüksek lisans çalışmasında; Palamut küspesi ile Luganil boyar maddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesi amacıyla sıcaklık, pH, temas süresi incelenmiştir. Yapılan deneyler ışığında adsorpsiyonun 2 saatte dengeye ulaştığı görülmüştür. Maksimum verimin pH 2 de alınığı ve bu adsorpsiyonun oda sıcaklığında verimli olduğu gözlemnlenmiştir. Aynı çalışmada palamut küspesi farklı maddelerin adsorpsiyonu içinde kullanılmıştır. Adsorpsiyon izotermlerinden Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygun olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak palamut küspesinin atıksularda adsorban madde olarak kullanılabileceği görülmüştür [61].

7
Materyal ve Metot

7.1 Kullanılan Kimyasallar

7.1.1 Reaktif Mavi 19

Tekstil endüstrisinde sık kullanılan renklerin boyar maddelerini seçerek bu tezin kullanılabilirliğini arttırmak amaçlanmış ve bu amaç doğrultusunda boyar maddelerden biri Reaktif Mavi 19 olarak belirlenmiştir.

Atrakinon yapıya sahip olan Reaktif Mavi 19'un molekül formülü: $C_{22}H_{15}NNa_2O_{11}S_3$ şeklinde olup IUPAC ismi ise: disodium; 1-amino-9, 10-dioxo-4- [3-(2-sulfonatooxyethylsulfonyl) anilino] anthracene-2-sulfonate şeklindedir. Ticari ismi ise: Remazol brilliant blue R. Şekil 7.1'de Reaktif Mavi 19'un molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 7.1 Reaktif Mavi 19 moleküler yapısı [62]

Reaktif Mavi 19'a ait bazı özellikler;

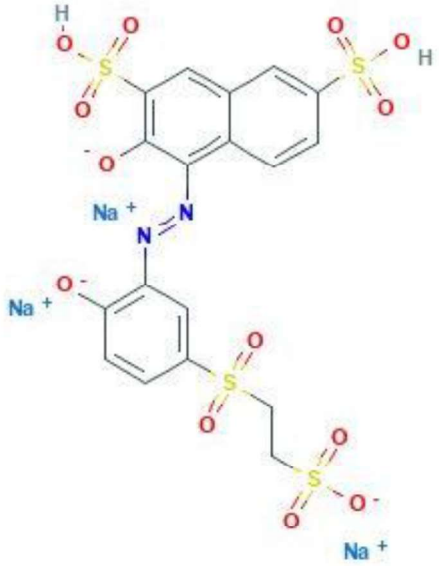
- Molekül Ağırlığı: 626.533 g/mol
- CAS numarası: 2850-78-1
- EC numarası: 219-949-9
- Topolojik Kutup Yüzey Alanı: 255 A^2
- Ağır Atom Sayısı: 40
- Komplekslik: 1210

- Kovalent Bağlı Birim Sayısı: 3

Deneylerde kullanılan Reaktif Mavi 19'a ait spektrum taraması ile dalgaboyu 595nm bulunmuş ve kullanılmıştır.

7.1.2 Remazol Kırmızı

Molekül formula: $C_{18}H_{13}N_2Na_3O_{13}S_4$ şeklinde olan Remazol Kırmızı boyar maddesinin IUPAC isimlendirmesi ise: trisodium;2-[4-oxido-3-[(2-oxido-3,6-disulfonaphthalen-1-yl)diazenyl]phenyl]sulfonylethanesulfonate şeklindedir. Ticari ismi: Red remazol olan Remazol Kırmızının moleküler yapısı Şekil 7.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 7.2 Remazol Kırmızı moleküler yapısı [62]

Remazol Kırmızıya ait bazı özellikler aşağıda verilmiştir:

- Molekül Ağırlığı: 662.512 g/mol
- Topolojik Kutup Yüzey Alanı: 304 A^2
- Ağır Atom Sayısı: 40
- Komplekslik: 1260
- Kovalent Bağlı Birim Sayısı: 4

Deneylerde kullanılan Remazol Kırmızı'ya ait spektrum taraması ile dalgaboyu 516nm bulunmuş ve kullanılmıştır.

7.2 Kullanılan Adsorbant Olarak Çörekotu Küspesi

Türkiye'de yaygın olarak kullanılan çörekotu yağı soğuk pres yöntemi elde edildikten sonra büyük miktarda küspe bırakmaktadır. Emme gücü yüksek olan bu küspenin atık olarak değerlendirilmesi amacıyla bu tezde adsorban madde olarak seçilmesine karar verilmiştir. Günlük hayatımızda kolayca ulaşabileceğimiz bu küspeler fabrikalarda veya yerel dükkanlarda yüksek miktarda atık oluşturmaktadır. Deneylerde kullandığımız çörekotu küspesi İstanbul'da soğuk pres yöntemi ile yağ çıkaran yerel bir dükkandan elde edilmiştir. Çörekotunun literatür ismi "Nigella Sativa"dır. Şekil 7.2' de çörekotu küspesi verilmiştir.

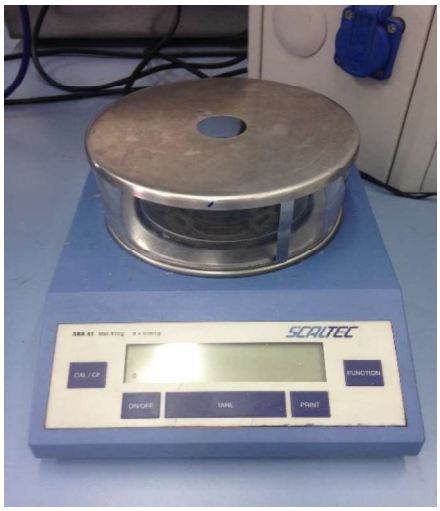


Şekil 7.3 Çörekotu küspesi [63]

7.3 Kullanılan Cihazlar

7.3.1 Terazi

Hassaslığı 0.001 olan, 0-400 gram tartım aralığına sahip SCALTEC SBA 41 cihazı deneylerde kullanılan malzemelerin ağırlık ölçümleri için tercih edilmiştir. Şekil 7.3'de SCALTEC SBA 41 markalı terazi gösterilmiştir.



Şekil 7.4 SCALTEC SBA 41 hassas terazi

7.3.2 pH Metre

pH aralığı 0-14 ve doğruluk oranı 0.01 hassasiyetliğine sahip WTW-pH 340 cihazı deneylerde kullanılan sulu çözeltilerin pH'ını bekirlemek amacıyla tercih edilmiştir. Şekil 7.4'te WTW-pH 340 markalı pH metre cihazı gösterilmiştir.



Şekil 7.5 WTW-pH 340 pH metre

7.3.3 Orbital Çalkalayıcı

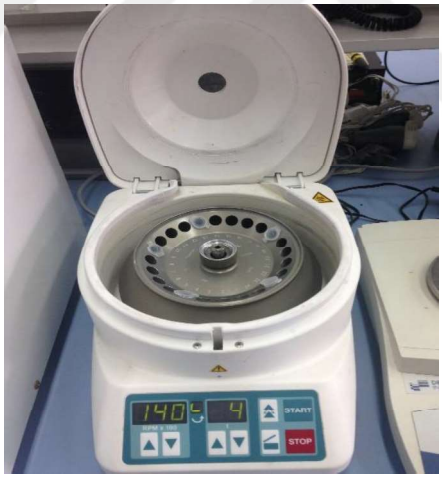
En yüksek 80°C ve 500 rpm ayarlarda çalışabilen IKA KS 4000 IC marka orbital çalkalayıcı adsorpsiyon deneyleri için kullanılması tercih edilmiş ve deneyler istenilen sıcaklık ve rpm de kolayca yapılabilmiştir. Şekil 7.5'te IKA KS 4000 IC markalı orbital çalkalayıcı gösterilmiştir.



Şekil 7.6 IKA KS 4000 IC orbital çalkalayıcı

7.3.4 Mikro Santrifüj

HETTICH markalı 0-14000 devir/dakika aralığına sahip mikrosantrifüj 0.25 ml hacimli Reaktif Mavi ve Remazol Kırmızı çözeltili numuneler için kullanılmıştır. Şekil7.6'da HETTICH markalı mikrosantrifüj verilmiştir.



Şekil 7.7 HETTICH mikro santrifüj

7.3.5 UV Spektrofotometre

SHIMADZU marka 190-1100nm aralığında çalışabilen UV-1800 model halojen ve döteryum ışık kaynaklı spektrofotometre hazırlanan ve analizleri yapılacak olan Reaktif Mavi ve Remazol Kırmızı boyar madde çözeltilerinin konsantrasyonlarını ölçmek amacıyla kullanılmıştır. Gerekli olan 595nm ve

516nm dalgaboylarında rahatlıkla çalışılabilmiştir. Şekil 7.7'de SHIMADZU UV-1800 model spektrofotometre verilmiştir.



Şekil 7.8 SHIMADZU UV-1800 model spektrofotometre [64]

7.4 Deneyin Yapılışı

İlk olarak boyar madde çözeltileri, bir litrelik balon jojelerde destile su ile 100'er mg Reaktif Mavi veya Remazol Kırmızı boyar maddeleri eklenerek deneylerde kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

Reaktif Mavi veya Remazol Kırmızı boyar madde çözeltileri hazırlandıktan sonra 100ml'lik erlenlere alınmış ve ilk olarak deney faktörlerinden bir tanesi olan pH ayarlaması 0.1 M NaOH veya 0.1 M HCL çözeltileri kullanarak yapılmıştır. Yapılan bu deneylerde bir faktör olan pH; 2, 4, 6 olarak belirlenmiş ve bu koşullar sağlanarak deney düzenekleri hazırlanmıştır.

100ml'lik erlenlerde çözeltiler hazır olduktan sonra ikinci bir faktör olan adsorban miktarına bağlı olarak gerekli adsorban tartılmış ve çözeltiye ilave edilmek üzere hazırlanmıştır. Bu gerekli adsorban miktarı bir kaç ön deneme ile birlikte: 0.5, 1, 1.5 olarak belirlenmiş ve deneyler bu miktarlara göre yapılmıştır. Daha sonra üçüncü bir faktör olan sıcaklık için orbital çalkalayıcı üzerinde içerisindeki ortam sıcaklığını gerekli dereceye getirmek üzere ayarlanmış ve çalkalayıcı gerekli sıcaklığa ulaştığında erlen içerisine yerleştirilmiştir. Sıcaklık faktörü için: 25, 35, 45°C belirlenmiştir. Erlen çalkalayıcıya yerleştirildekten hemen sonra t=0 anı için ilk örnek numune alındıktan sonra adsorban da

eklenerek deney başlatılmış ve toplam beş dakika boyunca her dakikada bir numune alınmıştır.

Optimum sıcaklık, pH, adsorban miktarını belirlemek amacıyla farklı sıcaklık, pH ve adsorban miktarlarında adsorpsiyon işlemi uygulanmaktadır. Adsorpsiyon işlemi başadıktan sonra bir dakika aralıklarla çözeltiden 0.35 ml hacimlerde örnekler alınarak santrifüj tüplerine yerleştirilip 14000 rpm'de üç dakika boyunca santrifüjleme işlemi uygulanmıştır.

7.4.1 Deneysel Çalışmaların Planlanması

Adsorpsiyon deneyleri Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılacak şekilde tasarlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Design Expert 11.0 programı tercih edilmiştir. Bu deneysel tasarımı uygulayabilmek için gerekli araştırmalar yapıldıktan sonra Reaktif Mavi ve Remazol Kırmızı boyar maddeleri için seçilecek parametrelerin birbirine eşit uzaklıkta olması gerektiği anlaşılmış ve gerekli faktörler bu şekilde seçilmiştir. Bu şekilde seçilen parametreler Tablo 7.1' de verilmiştir.

Tablo 7.1 Deney Parametreleri

pH	2	4	6
Adsorban Miktarı(g/100ml)	0.5	1	1.5
Sıcaklık(°C)	25	35	45

Deneysel tasarım ile incelenen adsorpsiyon prosesinde yapılan 17 farklı deney kombinasyonu her iki boyar madde için ayrı olarak yapılmıştır. Bu 17 farklı kombinasyon Tablo 7.2'de verilmiştir.

Tablo 7.2 Deneysel tasarım için faktör değerleri

Deney Sırası	pH	Sıcaklık	Adsorban Miktarı
1	6	35	1.5
2	4	45	1.5
3	6	35	0.5
4	2	45	1
5	4	35	1
6	6	25	1
7	2	35	1.5
8	4	35	1
9	4	25	0.5
10	4	45	0.5
11	4	35	1
12	4	35	1
13	2	25	1
14	2	35	0.5
15	6	45	1
16	4	35	1
17	4	25	1.5

7.4.2 Boyar Maddenin Analizi

Santrifüj işlemini tamamlayan tüplerden örnekler alınıp su ile seyreltilerek gerekli analizler yapılmak üzere spektrofotometre incelenmiştir. Reaktif Mavi 19 için dalga boyu 595nm, Remazol Kırmızı için ise 516nm bulunmuş spektrofotometrede bu dalgaboyları ile analizler yapılıp sonuçlar kaydedilmiştir.

7.5 Hesaplamalar

Yapılan deneylerden sonra seyreltme işlemlerine de dikkat ederek analiz edilen numuneler için yüzde adsorpsiyon değerleri aşağıdaki eşitlik (7.1) kullanılarak bulunmuştur.

$$\%Ads= ((C0-Ct)/C0).(100) \quad (7.1)$$

Bu eşitlikte;

C0= Boyar madde baslangıç çözeltisindeki konsantrasyonunu (mg/L),

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

belirtmektedir.

Aşağıdaki eşitlik (7.2) ile herhangi bir andaki adsorplanan madde miktarı bulunmuştur.

$$qe= (C0-Ct).V/M \quad (7.2)$$

Bu eşitlikte;

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

V: Çözelti hacmi (L)

M: Kullanılan adsorban kütlesi (g) ifade etmektedir.

8

Araştırma Bulguları

8.1 Çörekotu Küspesi Adsorpsiyonu İçin Box-Behnken Deneysel Tasarım Uygulaması

Design Expert 11.0 programında Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi için öngörülen deney planlamasına göre, Reaktif Mavi 19 ve Remazol Kırmızı boyar maddelerinin çörekotu küspesi ile adsorpsiyonu prosesi için belirlenen gerekli pH, sıcaklık ve adsorban miktarlarının prosese etkisini incelemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken deneysel tasarım yöntemine göre elde edilen veriler istatiksel olarak analiz edilerek yorumlanmıştır.

Design Expert 11.0 programı ile elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon prosesi için model denklemleri oluşturulmuştur. Geliştirilen bu modellerin analizleri istatiksel olarak yapılmıştır. Bu analizlere göre en uygun model denklemi seçilmiş ve bu seçilen modelin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Tablo 8.1'de Remazol Kırmızı ve Reaktif MAvi 19 boyar maddelerinin çörekotu küspesi ile adsorpsiyonu deneylerinde uygulanan Box-Behnken deneysel tasarım yönteminde kullanılan parametrelerin seviye değerleri verilmiştir.

Tablo 8.1 Box-Behnken deneysel tasarımı için seviye değerleri

Seviye	pH	Adsorban Miktarı(g)	Sıcaklık(°C)
-1	2	0.5	25
0	4	1	35
+1	6	1.5	45

8.2 Çörekotu Küspesi ile Reaktif Mavi19 giderimine Ait Sonuçlar

8.2.1 Çörekotu Küspesinin Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Sonuçları

Reaktif Mavi 19 boyar maddesi kullanılarak gerçekleştirilen çörekotu küspesi adsorpsiyonuna ait Box-Behnken deneysel tasarım yöntemine göre hazırlanan deneyler sonucunda elde edilen yüzde adsorpsiyon değerleri Tablo 8.2'de verilmiştir. pH, sıcaklık ve adsorban miktarı değştirlerek gerçekleştirilen 12 adet deney ve belirlenen faktörlerin orta noktasında tekrar eden 5 deney, bu tasarımı oluşturmaktadır.

Tablo 8.2 Çörekotu küspesinin Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonuna ait deneysel veriler

Deney Sırası	pH	Sıcaklık (°C)	Adsorban Miktarı (g/100ml)	% giderim
1	6	35	1.5	13.55
2	4	45	1.5	27.51
3	6	35	0.5	8.83
4	2	45	1	88.77
5	4	35	1	23.33
6	6	25	1	14.34
7	2	35	1.5	90.89
8	4	35	1	26.11
9	4	25	0.5	20.16
10	4	45	0.5	23.52
11	4	35	1	22.57
12	4	35	1	22.98
13	2	25	1	87.05
14	2	35	0.5	89.09
15	6	45	1	12.76
16	4	35	1	24.34
17	4	25	1.5	22.46

Tablo 8.2 incelendiğinde en yüksek yüzde giderim değerinin pH 2, 1.5 gram adsorban miktarı ve 35°C sıcaklığındaki deney şartlarında %90 değerinde, en

düşük % giderim değerinin ise pH 6, 0.5 gram adsorbant miktarı, 35°C sıcaklık deney şartlarında %8 değerinde giderim olduğu tespit edilmiştir.

8.2.2 Çörekotu Küspesinin Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Metodu ile Model Denkleminin Geliştirilmesi

Yapılan deneylerin sonuçları Design Expert 11.0 programı ile istatiksel olarak incelenmiş ve quadratic model seçilerek yapılmış ANOVA sonuçları Tablo 8.3'te verilmiştir.

Tablo 8.3 Çörekotu küspesine ait Reaktif Mavi 19 ile adsorpsiyonunun Box-Behnken Deneysel tasarım modeline göre ANOVA sonuçları

Model Kaynakları	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	14878.31	9	1653.15	367.95	< 0.0001
A-pH	11781.12	1	11781.12	2622.19	< 0.0001
B- Sıcaklık	6.13	1	6.13	1.36	0.2812
C-Ads. Miktarı	18.00	1	18.00	4.01	0.0854
AB	2.25	1	2.25	0.5008	0.5020
AC	4.00	1	4.00	0.8903	0.3768
BC	1.0000	1	1.0000	0.2226	0.6514
A^2	3052.44	1	3052.44	679.40	< 0.0001
B^2	0.0237	1	0.0237	0.0053	0.9442
C^2	0.4447	1	0.4447	0.0990	0.7622
Kalan	31.45	7	4.49		
Toplam	1409.76	16	1653.15		
Adj. R^2	0.9952				

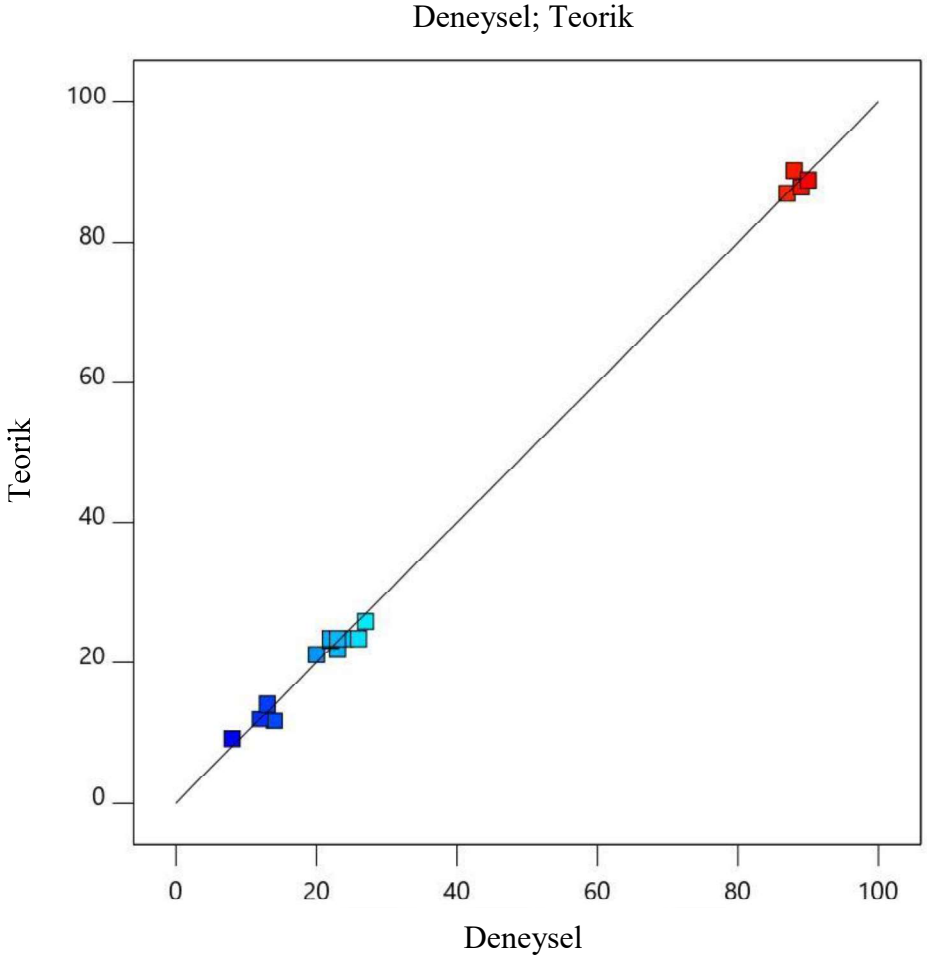
Box-Behnken deneysel tasarımına göre elde edilen denklemin istatiksel özelliklerinin doğruluğu veya güvenilrliği F-değeri ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar incelenirken p-değerinin 0.05'ten küçük olması o parametrenin adsorpsiyon deneyini önemli ölçüde etkilediği anlamına gelmektedir. Tablo 8.3 incelendiğinde Model için p-değerinin 0.0001 den küçük olduğu görülmektedir dolayısıyla oluşturulan model uygulanabilir. Ayrıca ANOVA analiz sonuçlarındaki Lack of Fit değerinin de önemsiz (not significant) olması hatanın azlığını göstermektedir.

Design Expert 11.0 programı yardımıyla elde edilen model:

Y_{RM19}= 11,43- 39,58x_1 – 0,25x_2 + 2,98x_3 -0,75x_1x_2 +1,92x_1x_3 -0,75x_2x_3 +36,8x_1^2 +0,3017x_2^2

şeklinde bulunmuş olup, R^2 değeri ise 0,9945'tir. Bu değerin bire yakın olması gerekir ki görüldüğü üzere bire çok yakındır.

Şekil 8.1'de Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi uygulanan % giderim deney sonuçları ile model denklem kullanılarak hesaplanan tahmini teorik % giderim değerleri karşılaştımalı olarak sununlmaktadır.

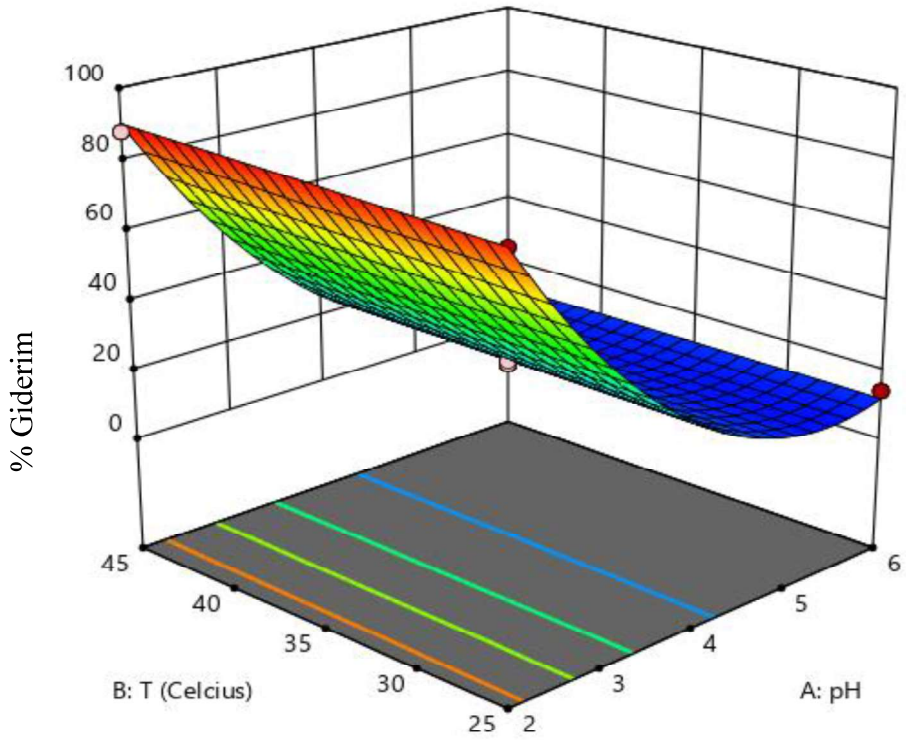


Şekil 8.1 Çörekotu posasına ait deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması

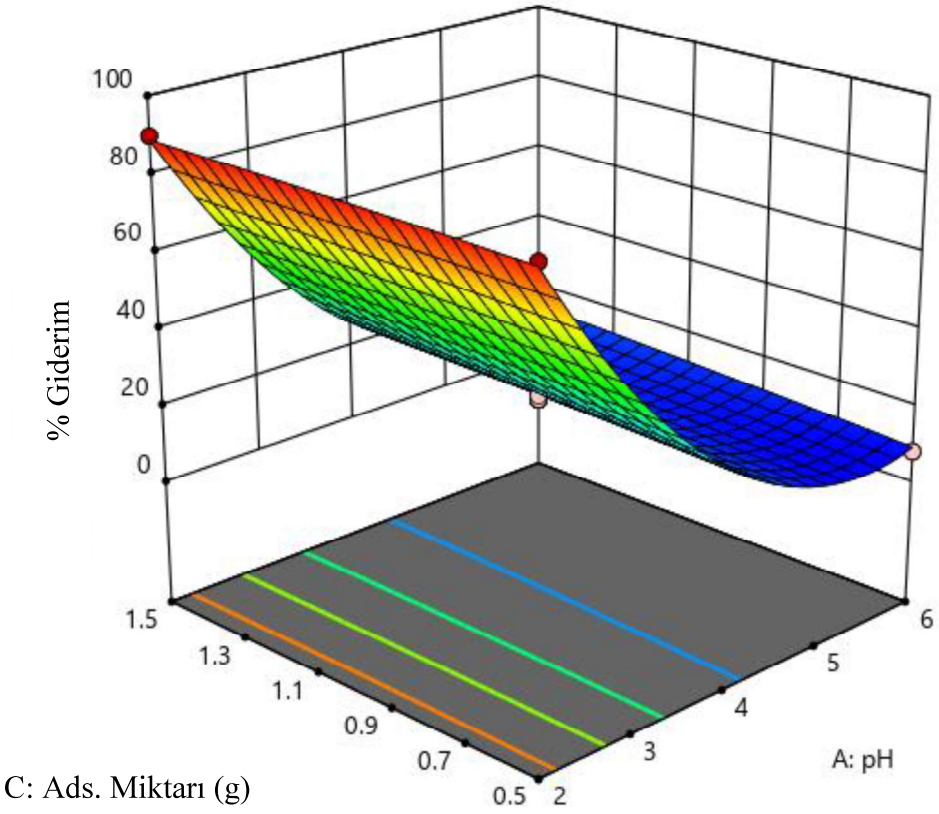
Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi ile uygulanan çörekotu küspesi ile Reaktif Mavi 19 giderimi için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre optimum şartlar: pH 2, Sıcaklık 25°C ve 1 gram adsorban miktarı olarak bulunmuştur.

8.2.3 Box-Behnken Deneysel Tasarımında Çörekotu Küspesine Ait 3D Cevap Yüzey Grafikleri

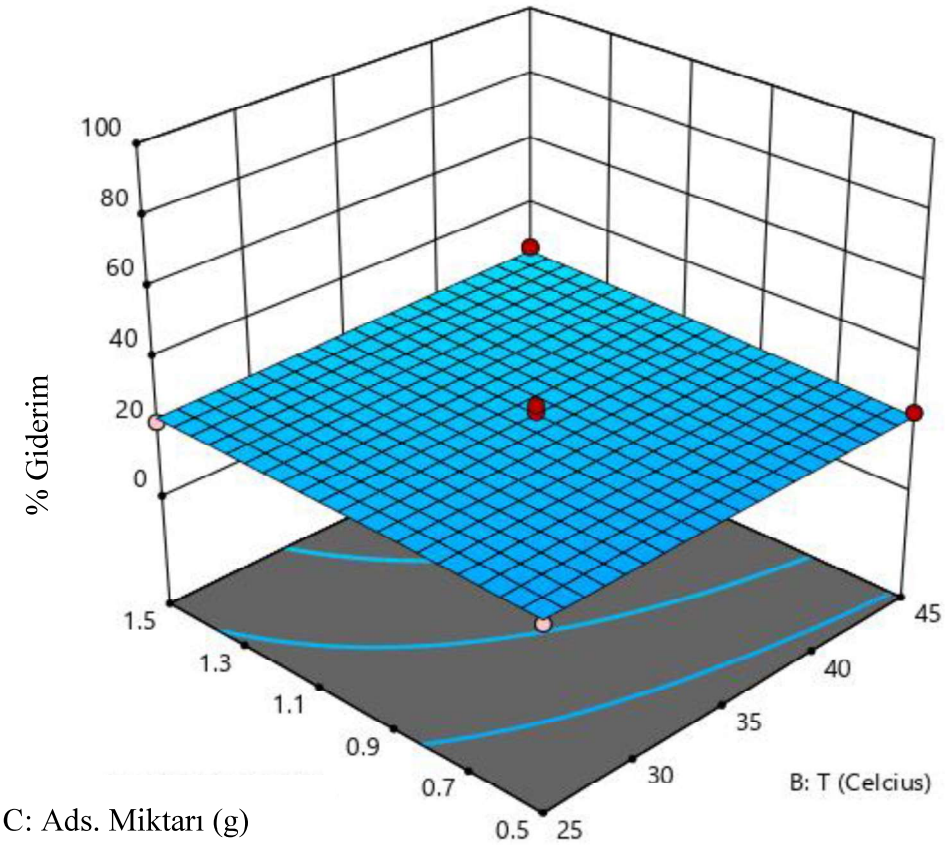
ANOVA analizine göre elde edilen sonuçlar ile kullanılan faktörlere göre % giderim arasındaki ilişkileri üç boyutlu cevap yüzey grafikleri yardımı ile belirtilmitir. Bu sonuçlara göre parametrelerin birbirleriyle adsorpsiyon verimine göre optimum koşullarla etkileşimi Şekil 8.2, Şekil 8.3 ve Şekil 8.4'te verilmektedir.



Şekil 8.2 Çörekotu küspesine ait sıcaklık ve pH faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 8.3 Çörekotu küspesine ait adsorpsiyon miktarı ve pH faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 8.4 Çörekotu küspesine ait adsorpsiyon miktarı ve sıcaklık faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği

8.3 Çörekotu Küspesi ile Remazol Kırmızı giderimine Ait Sonuçlar

8.3.1 Çörekotu Küspesinin Remazol Kırmızı Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Sonuçları

Remazol Kırmızı boyar maddesi kullanılarak gerçekleştirilen çörekotu küspesi adsorpsiyonuna ait Box-Behnken deneysel tasarım yöntemine göre hazırlana deneyler sonucunda elde edilen yüzde adsorpsiyon değerleri Tablo 8.4'te verilmiştir. pH, sıcaklık ve adsorban miktarı değştirlirek farklı değerler ile gerçekleştirilen 12 adet deney ve belirlenen faktörlerin orta noktasında tekrar eden 5 deney, bu tasarımı oluşturmaktadır.

Tablo 8.4 Çörekotu küspesinin Remazol Kırmızı adsorpsiyonuna ait deneysel veriler

Deney Sırası	pH	Sıcaklık (°C)	Adsorban Miktarı (g/100ml)	% giderim
1	6	35	1.5	14.68
2	4	45	1.5	21.93
3	6	35	0.5	10.12
4	2	45	1	81.93
5	4	35	1	18.90
6	6	25	1	15.79
7	2	35	1.5	81.95
8	4	35	1	16.57
9	4	25	0.5	15.47
10	4	45	0.5	17.68
11	4	35	1	17.72
12	4	35	1	14.97
13	2	25	1	87.64
14	2	35	0.5	85.67
15	6	45	1	15.55
16	4	35	1	17.20
17	4	25	1.5	13.14

Tablo 8.4 incelendiğinde en yüksek % giderim değerinin pH 2, 1 gram adsorban miktarı ve 25°C sıcaklığındaki deney şartlarında %87 değerinde, en düşük % giderim değerinin ise pH 6, 0.5 gram adsorbant miktarı, 35°C sıcaklık deney şartlarında %10 değerinde giderim olduğu tespit edilmektedir.

8.3.2 Çörekotu Küspesinin Remazol Kırmızı Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Metodu ile Model Denkleminin Geliştirilmesi

Yapılan deneylerin sonuçları Design Expert 11.0 programı ile istatiksel olarak incelenmiş ve quadratik model seçilerek yapılmış ANOVA sonuçları Tablo 8.5'da verilmiştir.

Tablo 8.5 Çörekotu küspesine ait Remazol Kırmızı ile ANOVA sonuçları

Model Kaynakları	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	14187.52	8	1773.44	269.12	< 0.0001
A-pH	7704.17	1	7704.17	1169.10	< 0.0001
B- Sıcaklık	2.67	1	2.67	0.4047	0.5425
C-Ads. Miktarı	2.95	1	2.95	0.4474	0.5224
AB	9.00	1	9.00	1.37	0.2762
AC	16.67	1	16.67	2.53	0.1504
BC	0.6667	1	0.6667	0.1012	0.7586
A^2	4326.40	1	4326.40	656.53	< 0.0001
B^2	4.44	1	4.44	0.6736	0.4356
C^2	0.0000	0			
Kalan	52.72	8	6.59		
Toplam	14240.24	16			< 0.0001
Adj. R^2	0.9952				

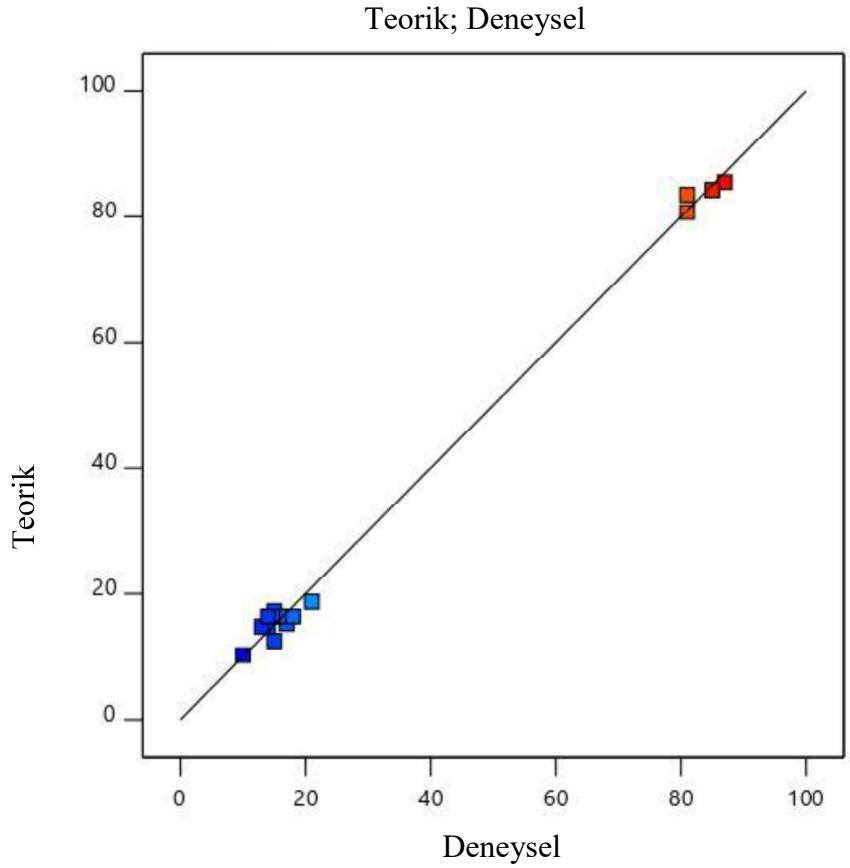
Box-Behnken deneysel tasarımına göre elde edilen denklemin istatiksel özelliklerinin doğruluğu veya güvenilrliği F-değeri ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar incelenirken p-değerinin 0.05 ten küçük olması o parametrenin adsorpsiyon deneyini önemli ölçüde etkilediği anlamına gelmektedir. Tablo 8.5 incelendiğinde Model için p-değerinin 0.0001 den küçük olduğu görülmektedir dolayısıyla oluşturulan model uygulanabilir. Ayrıca ANOVA analiz sonuçlarındaki Lack of Fit değerinin de önemsiz (not significant) olması hatanın azlığını göstermektedir.

Design Expert 11.0 programı yardımıyla elde edilen model:

$Y_{\text{RemazolKırmızı}} = 15{,}72 - 35{,}83x_1 + 0{,}6667x_2 + 0{,}4914x_3 + 1{,}5x_1x_2 + 1{,}67x_1x_3 - 0{,}33x_2x_3 + 32{,}03x_1^2 + 1{,}03x_2^2$

Şeklinde bulunmuş olup, R^2 değeri ise 0,9963'tür. Bu değerin bire yakın olması gerekir ki görüldüğü üzer bire çok yakındır.

Şekil 8.5'te Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi uygulanan % giderim deney sonuçları ile model denklem kullanılarak hesaplanan tahmini teorik % giderim değerleri karşılaştımalı olarak sununlmaktadır.

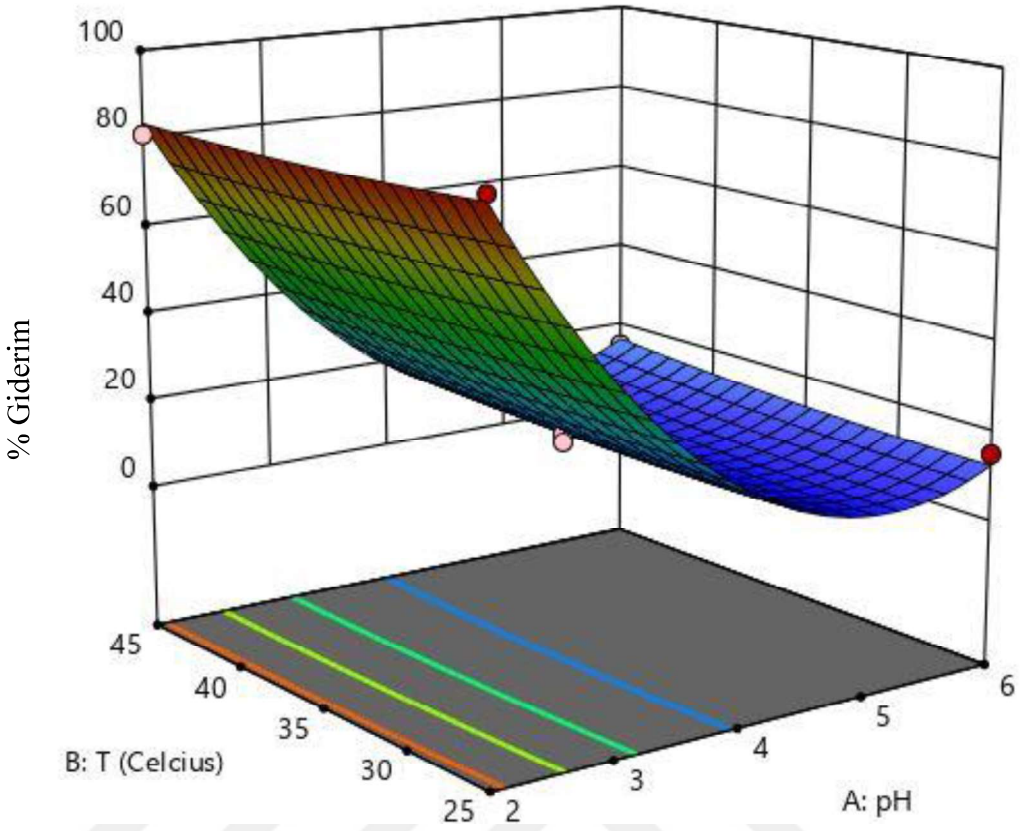


Şekil 8.5 Çörekotu posasına ait Remazol Kırmızı ile adsorpsiyonunun deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması

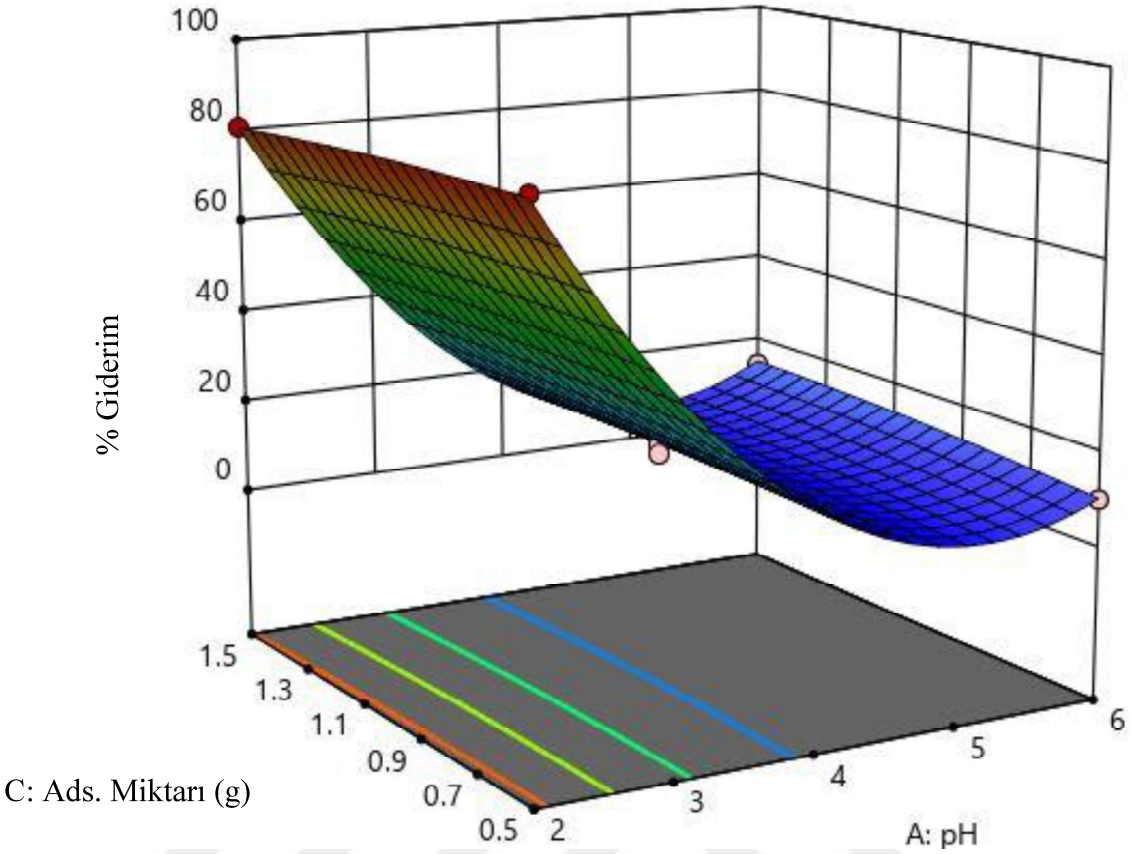
Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi ile uygulanan çörekotu küspesi ile Remazol Kırmızı giderimi için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre optimum şartlar: pH 2, sıcaklık 25°C ve 1 gram adsorban miktarı olarak bulunmuştur.

8.3.3 Box-Behnken Deneysel Tasarımında Çörekotu Küspesine Reaktif Kımızı Boyar Maddesine Ait 3D Cevap Yüzey Grafikleri

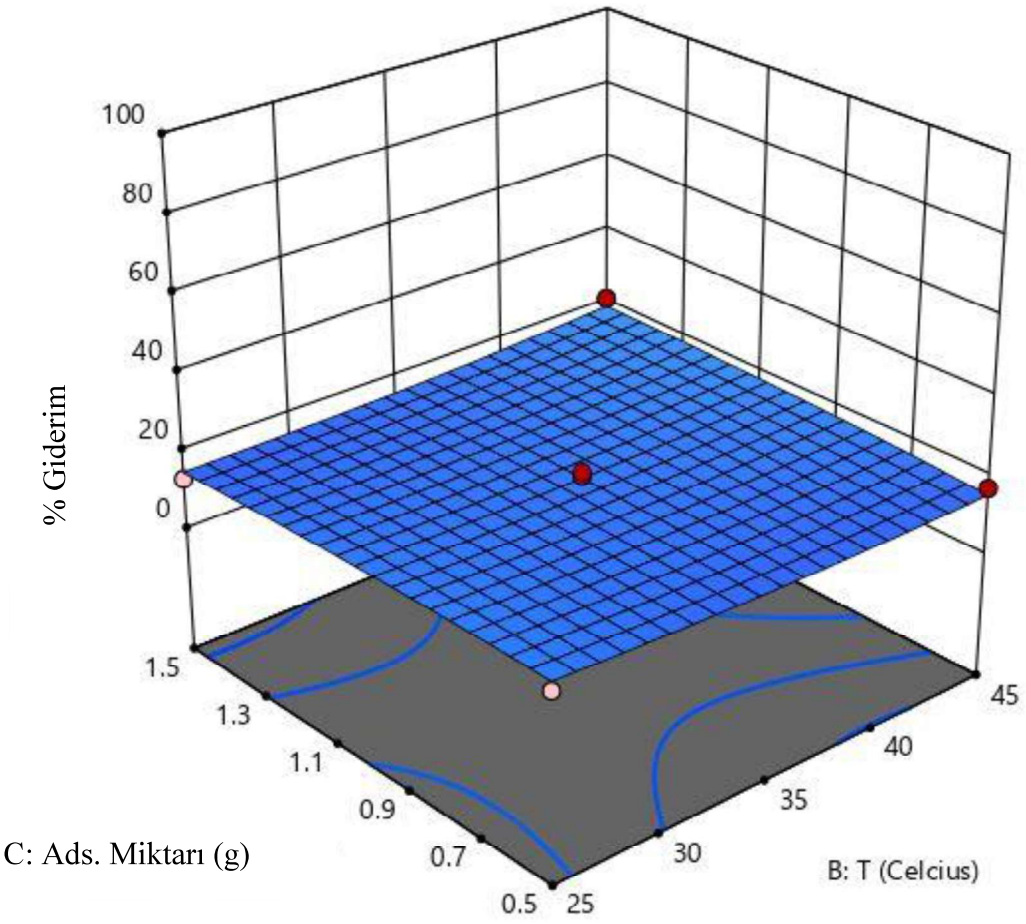
ANOVA analizine göre elde edilen sonuçlar ile kullanılan faktörlere göre % giderim arasındaki ilişkileri üç boyutlu cevap yüzey grafikleri yardımı ile belirtilmitir. Bu sonuçlara göre parametrelerin birbirleriyle adsorpsiyon verimine göre optimum koşullarla etkileşimi Şekil 8.6, Şekil 8.7 ve Şekil 8.8'de verilmektedir.



Şekil 8.6 Çörekotu küspesine ai Remazol Kırmızı ile gidrrimde sıcaklık ve pH faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 8.7 Çörekotu küspesine ait Remazol Kırmızı ile adsorpsiyonunun adsorpsiyon miktarı ve pH faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği



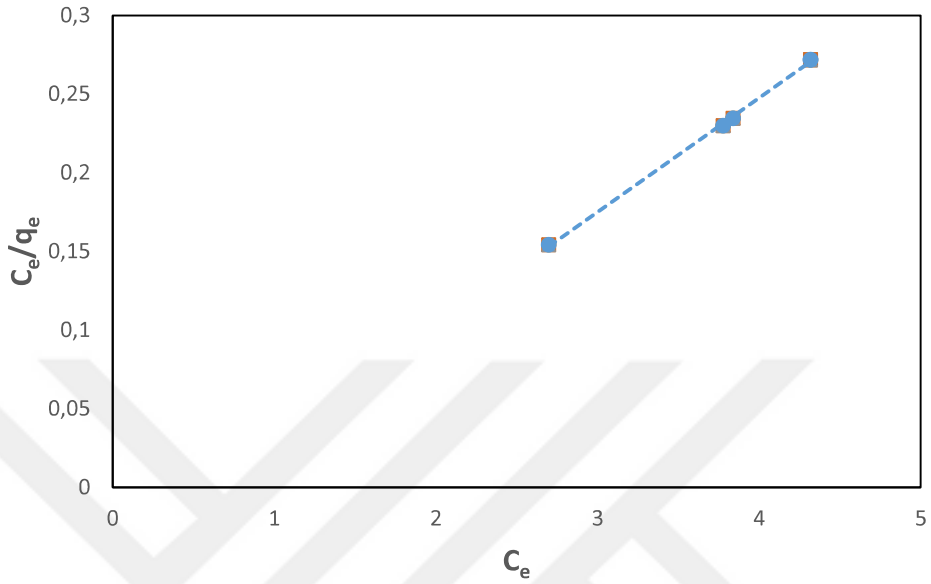
Şekil 8.8 Çörekotu küspesine ait Remazol Kırmızı ile adsorpsiyonunun adsorpsiyon miktarı ve sıcaklık faktörlerinin % giderimine etkilerine ait 3D cevap yüzey grafiği

8.4 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesine Ait İzotermler

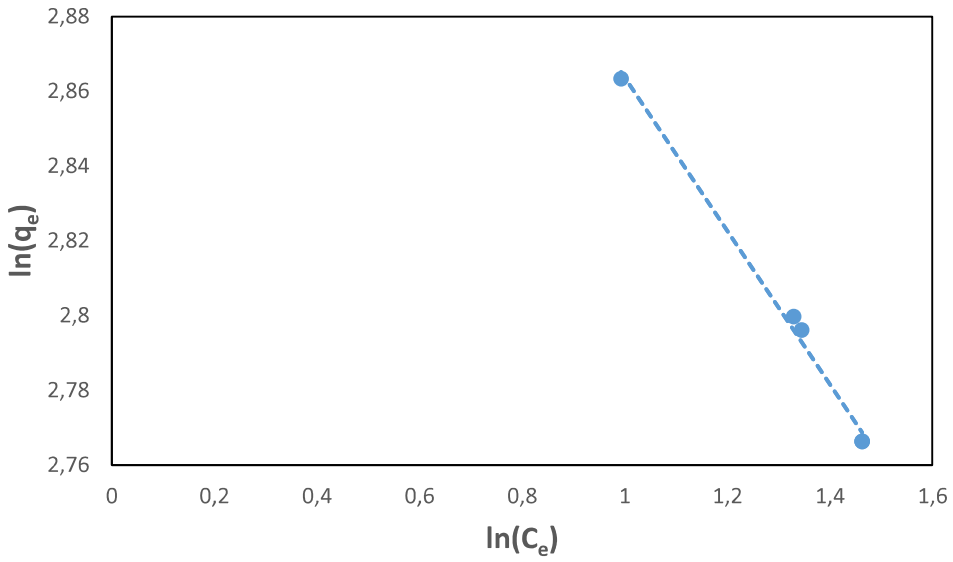
Bu kısımda Reaktif Mavi 19 boyar maddesi ile yapılan adsorpsiyon deneylerine ait, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri yapılan deneylerin sonucunda elde edilen veriler ile çizilmiştir. Şekil 8.9'da Reaktif Mavi 19 ile çörekotu küspesi adsorpsiyonu Langmuir izotermi gösterilmiştir. Şekil 8.10'da ise ilgili adsorpsiyonun Freundlich izotermi gösterilmiştir.

Çizilen izotermlerin R^2 değerleri ise, grafiklerin üzerinde de görüldüğü üzere, Langmuir izotermi için 0.9927 ve Freundlich izotermi için 0.9538 şeklindedir. Bu değerlerin bire yakınlığı esas olduğundan bu izotermler arasından Langmuir izotermi RM19 boyar maddesinin çörekotu küspesi ile adsorpsiyonuna daha uygun bulunmuştur.

İzoterm grafiklerinin standart sapma değerleri ise Curve Expert 1.4 programı ile hesaplanarak, Langmuir izotermi için standart sapma değeri 0.0395, Freundlich izotermi için ise 0.0615 olarak bulunmuştur. Bu değerlere bakılarak da RM19 boyar maddesi için Langmuir izoterminin daha uygun olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 8.9 Reaktif Mavi 19 ile çörekotu küspesine ait adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermi



Şekil 8.10 Reaktif Mavi 19 ile çörekotu küspesine ait adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermi

Tablo 8.6'da RM19 boyar maddesine ait adsorpsiyon için çizilen izoterm modelleri deney sabitleri verilmiştir.

Tablo 8.6 RM19'a ait adsorpsiyon için izoterm modelleri deney sabitleri

Langmuir İzotermi			
Q_{max} (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
6,0827	-0,724	0,9927	0,0395
Freundlich İzotermi			
K_f ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	**n**	**R^2**	**σ**
19,617	-2,172	0,9538	0,0615

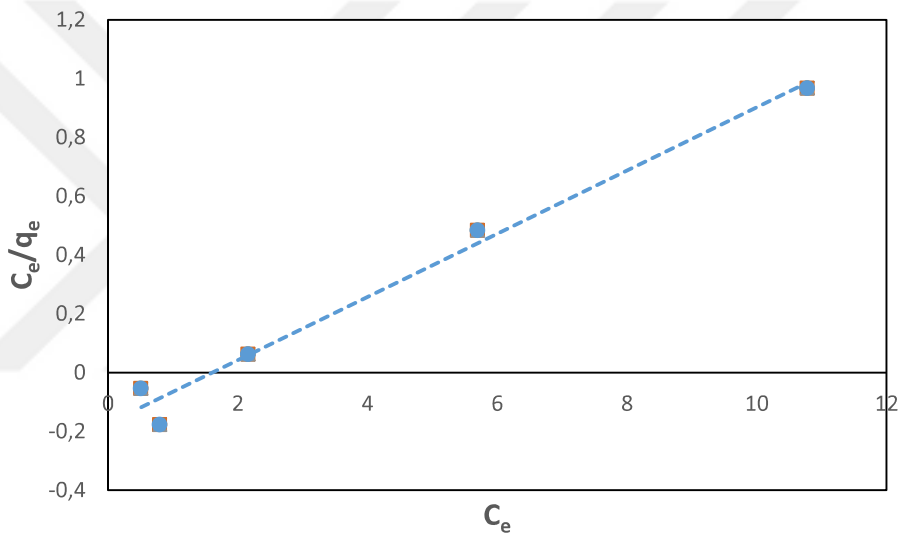
8.5 Remazol Kırmızı Boyar Maddesine Ait İzotermler

Bu kısımda Remazol Kırmızı boyar maddesi ile yapılan adsorpsiyon deneylerine ait, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri yapılan deneylerin sonucunda elde edilen veriler ile çizilmiştir. Şekil 8.11'de Remazol Kırmızı ile çörekotu

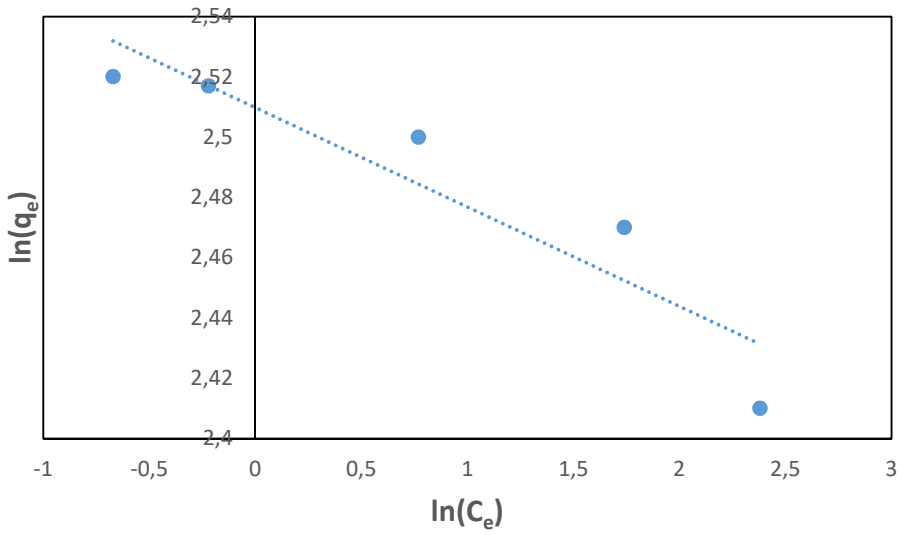
küspesi adsorpsiyonu Langmuir izotermi gösterilmiştir. Şekil 8.12'de ise ilgili adsorpsiyonun Freundlich izotermi gösterilmiştir.

Çizilen izotermlerin R^2 değerleri ise, Langmuir izotermi için 0.9992 ve Freundlich izotermi için 0.994 şeklindedir. Bu değerlerin bire yakınlığı esas olduğundan bu izotermler arasından Langmuir izotermi RM19 boyar maddesinin çörekotu küspesi ile adsorpsiyonuna daha uygun bulunmuştur.

İzoterm grafiklerindeki standart sapma değerleri ise Curve Expert 1.4 programı ile hesaplanmıştır ve RR boyar maddesine ait izotermlerden Langmuir izoterminin standart sapma değeri 0.0015, Freundlich izoterminin standart sapma değeri ise 0.0035 olarak bulunmuştur.



Şekil 8.11 Remazol Kırmızı ile çörekotu küspesine ait adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermi



Şekil 8.12 Remazol Kırmızı ile çörekotu küspesine ait adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermi

Tablo 8.7'de RR boyar maddesine ait adsorpsiyon için çizilen izoterm modelleri deney sabitleri verilmiştir.

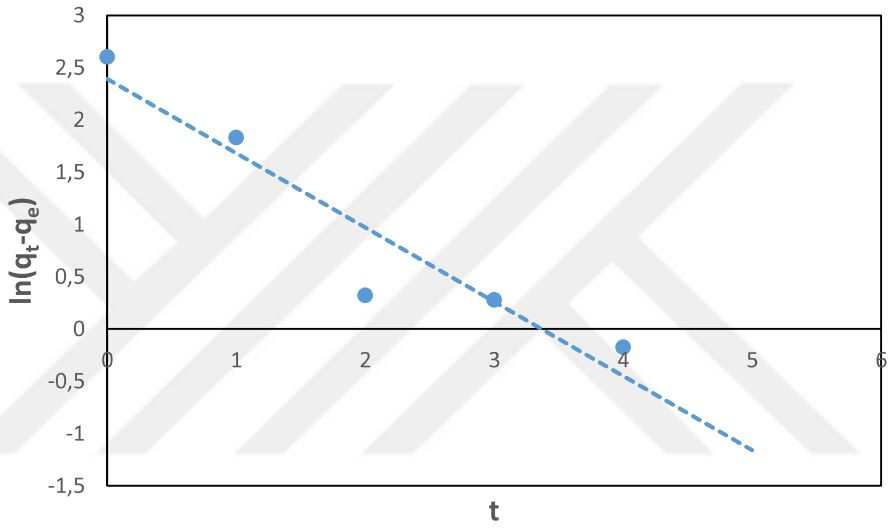
Tablo 8.7 RR'ye ait adsorpsiyon için çizilen izoterm modelleri deney sabitleri

Langmuir İzotermi			
Q_{max} (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
13,8121	-1,7035	0,9992	0,0015
Freundlich İzotermi			
K_f ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	**n**	**R^2**	**σ**
21,5139	-4,8804	0,994	0,0035

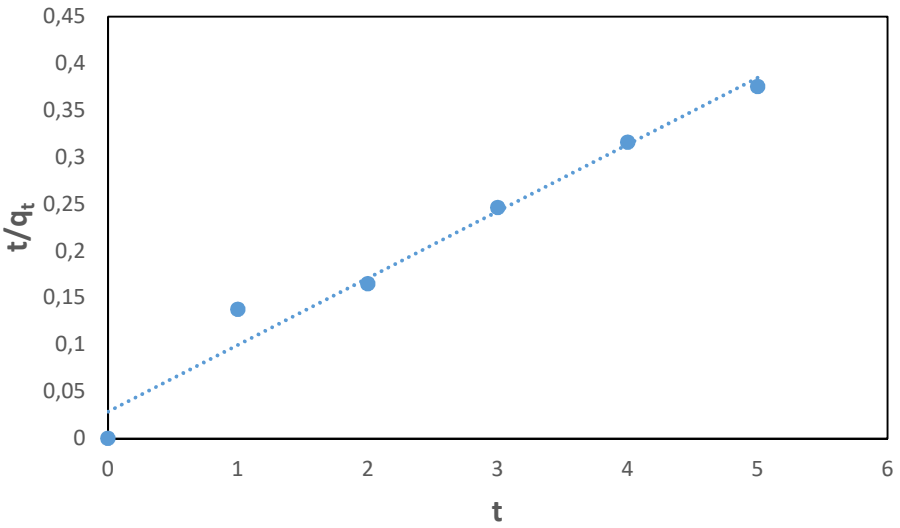
8.6 RM19 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Yapılan Deneyler sonucunda elde edilen veriler ile dört farklı kinetik model çizilmiş ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 8.13, 8.14, 8.15'te sırasıyla, Yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri, RM19 boyar maddesinin çörekotu küspesi kullanılarak yapılan adsorpsiyonuna ait modeler olarak verilmiştir. Çizilen her

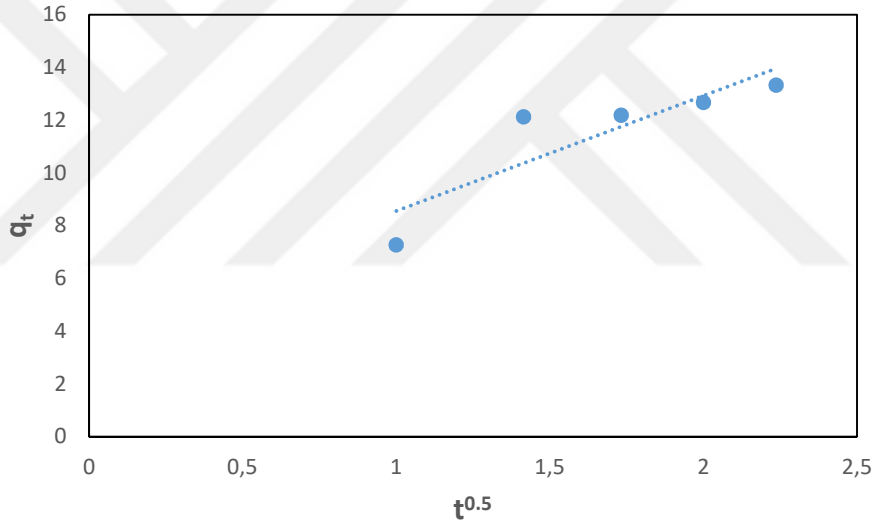
Çizilen her kinetik model için R^2 değerleri sırasıyla, 0.8995, 0.9737, 0.7695 şeklindedir. Bu değerlerin 1'e yakınlığı esastır. Ayrıca Curve Expert 1.4 programı ile hesaplanan standart sapma değerleri Yalancı birinci dereceden denklem için 0.4349, Yalancı ikinci dereceden denklem modeli için 0.0244 ve Partikül içi difüzyon modeli için 1.3433 şeklinde bulunmuştur. Bu değerlere bakıldığında da en düşük standart sapma değerine ve en yüksek kolerasyon katsayısına sahip olan denklem Yalancı ikinci derecden denklem modelidir. Dolayısıyla bu adsorpsiyona en uygun model yalancı ikinci dereceden kinetik model olmuştur.



Şekil 8.13 RM19 için yalancı birinci dereceden kinetik model



Şekil 8.14 RM19 için Yanlancı ikinci dereceden kinetik model



Şekil 8.15 RM19 için partikül içi difüzyon kinetik modeli

Tablo 8.8'de RM19 boyar maddesine ait kinetik modellerinin deney sabitleri verilmiştir.

Tablo 8.8 RM19'a ait kinetik modellerinin deney sabitleri

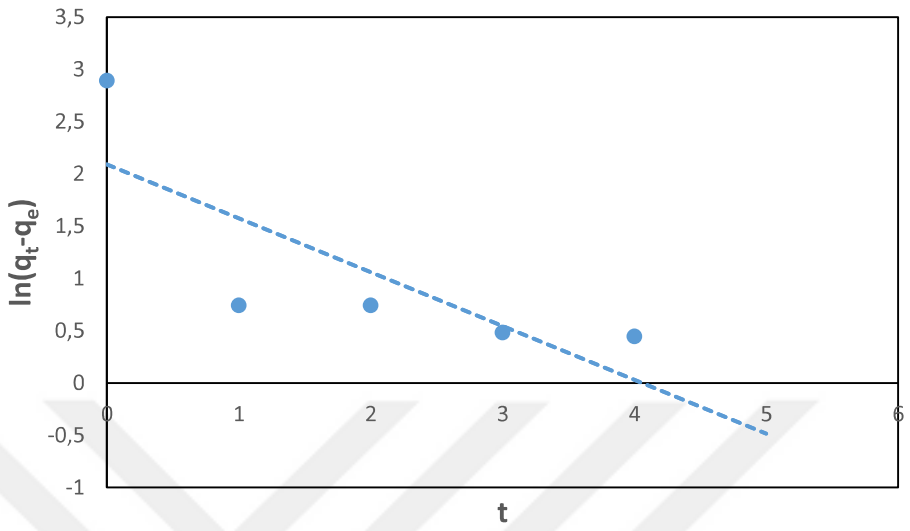
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model			
k_1 (1/dak)	**R^2**	**σ**	
0,7899	0,8995	0,4349	
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model			
k_2 (g/mg.dak)	**R^2**	**σ**	
0,1911	0,9737	0,0244	
Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model			
k_i ($mg.g^{-1}.dak^{-2}$)	**C_i ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**	**σ**
4,3673	4,1863	0,7695	1,3433

8.7 Remazol Kırmızı İçin Kinetik Model Denklemleri

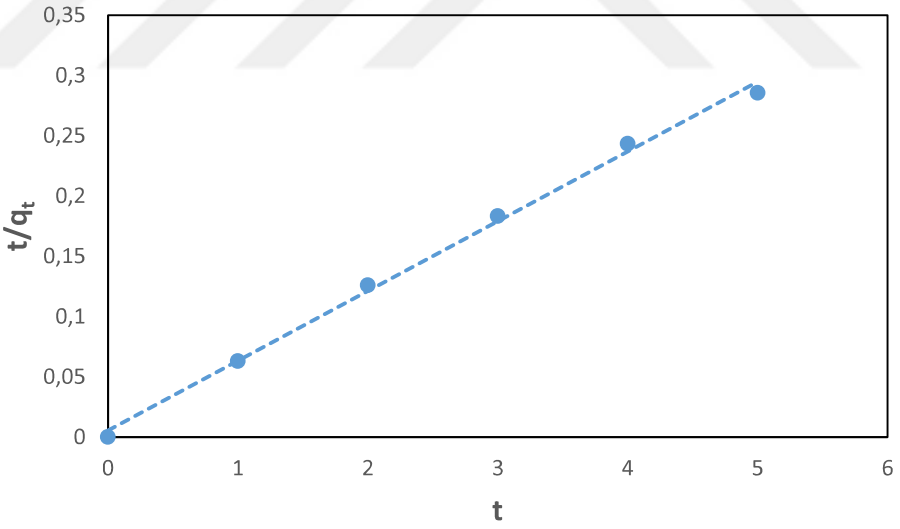
Yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler ile dört farklı kinetik model çizilmiş ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 8.16, 8.17, 8.18'de sırasıyla, Yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri, Remaol Kırmızı boyar maddesinin çörekotu küspesi kullanılarak yapılan adsorpsiyonuna ait modeler olarak verilmiştir. Çizilen her kinetik model için R^2 değerleri sırasıyla, 0.7002, 0.9957, 0.7764 şeklindedir. Bu değerin bire yakınlığı esas alındığı için bu adsorpsiyona en uygun model yalancı ikinci dereceden kinetik model olmuştur.

Ayrıca Curve Expert 1.4 programı ile hesaplanan standart sapma değerleri Yalancı birinci dereceden denklem için 0.7330, Yalancı ikinci dereceden denklem modeli için 0.0069, Partikül içi difüzyon modeli için 0.3901 şeklinde bulunmuştur. Bu değerlere bakıldığında da en düşük standart sapma değerine ve en yüksek kolerasyon katsayısına sahip olan denklem Yalancı ikinci derecden denklem

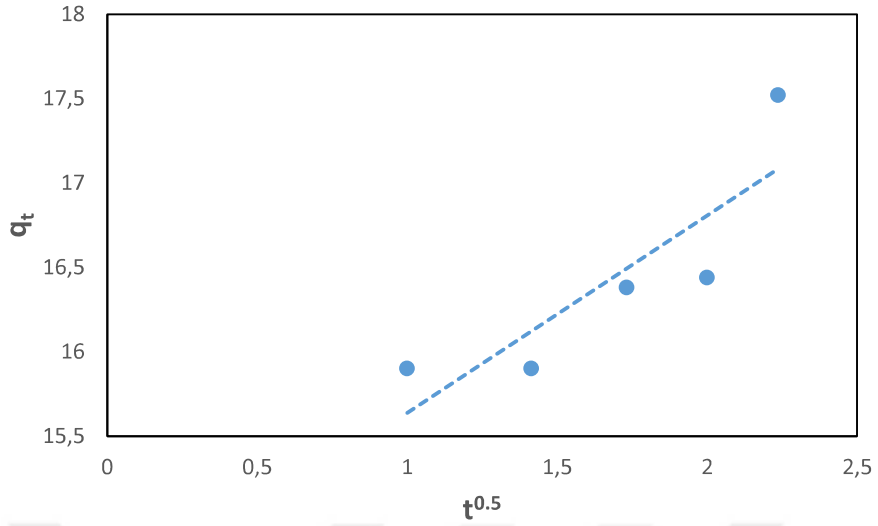
derecden denklem modelidir. Dolayısıyla bu adsorpsiyona en uygun model yalancı ikinci dereceden kinetik model olmuştur.



Şekil 8.16 RR için yalancı birinci dereceden kinetik model



Şekil 8.17 RR için yalancı ikinci dereceden kinetik model



Şekil 8.18 RR için partikül içi difüzyon kinetik modeli

Tablo 8.9'da RR boyar maddesine ait adsorpsiyon kinetik modellerinin deney sabitleri verilmiştir.

Tablo 8.9 RR'ye ait adsorpsiyon kinetik modellerinin deney sabitleri

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model			
k_1 (1/dak)	**R^2**	**σ**	
0,3249	0,7002	0,7330	
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model			
k_2 (g/mg.dak)	**R^2**	**σ**	
0,2707	0,9957	0,0069	
Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model			
k_i ($mg.g^{-1}.dak^{-2}$)	**C_i ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**	**σ**
1,1696	14,46	0,7764	0,3901

9
Sonuçlar ve Öneriler

Yapılan çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan Reaktif Mavi 19 ve Remazol Kırmızı boyar maddelerinin, atıksulardan adsorpsiyon yöntemi ile doğal bir atık olan çörekotu küspesi kullanılarak giderimi incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda çörekotu küspesinin tekstil atık sularının gideriminde doğal bir adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleşmesi bu malzemenin kolayca uygulanabilirliğini göstermiştir.

Farklı şartlarda gerçekleştirilen deneyler vasıtasıyla, Reaktif Mavi 19 ve Remazol Kırmızı boyar maddelerinin gideriminde önceden belirlenen, ortam sıcaklığı (25-35-45°C), ortam pH değerleri (2-4-6) ve adsorban miktarının (0,5-1-1,5 g) adsorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir.

En yüksek gideriminin Reaktif Mavi 19 boyar maddesi için pH 2, sıcaklık 35°C ve 1,5 gram adsorban şartlarında %90 oranında gerçekleştiği görülmüştür. En yüksek giderimin Remazol Kırmızı boyar maddesi için ise pH 2, 25°C sıcaklık ve 1 gram adsorban miktarında %87 oranında gerçekleştiği görülmüştür.

Elde edilen deneylerin sonuçları Design Expert 11.0 programında incelendiğinde her iki boyar madde içinde model denklemleri uygun bulunmuştur. Ayrıca çizilen izotermlere bakıldığında her iki boyar madde içinde Langmuir izotermi uygun görülmüştür.

Design Expert 11.0 program yardımıyla RM19 için elde edilen denklem:

$$Y_{RM19} = 11{,}43 - 39{,}58x_1 - 0{,}25x_2 + 2{,}98x_3 - 0{,}75x_1x_2 + 1{,}92x_1x_3 - 0{,}75x_2x_3 + 36{,}8x_1^2 + 0{,}3017x_2^2 \quad (9.1)$$

ve (9.1) denklemine ait $R^2 = 0{,}9945$

Design Expert 11.0 program yardımıyla Remazol Kırmızı için elde edilen denklem:

$$Y_{ReaktifKırmızı} = 15,72 - 35,83x_1 + 0,6667x_2 + 0,4914x_3 + 1,5x_1x_2 + 1,67x_1x_3 - 0,33x_2x_3 + 32,03x_1^2 + 1,03x_2^2 \quad (9.2)$$

ve (9.2) denklemine ait $R^2 = 0,9963$

Çizilen RM19 boyar maddesine ait izotermlerin R^2 değerleri ise, Langmuir izotermi için 0.9927 ve Freundlich izotermi için 0.9538 şeklindedir. Langmuir izotermi için standart sapma değeri 0.0395, Freundlich izotermi için ise 0.0615 olarak bulunmuştur. Bu değerlere bakılarak da RM19 boyar maddesi için Langmuir izoterminin daha uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Çizilen RR boyar maddesine ait izotermlerin R^2 değerleri ise, Langmuir izotermi için 0.9992 ve Freundlich izotermi için 0.994 şeklindedir. Langmuir izotermi için standart sapma değeri 0.0015, Freundlich izotermi için ise 0.0035 olarak bulunmuştur. Bu değerlere bakılarak da RR boyar maddesi için Langmuir izoterminin daha uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Ayrıca yapılan bu çalışmada deneysel tasarım yöntemi kullanılmış ve bu yöntemler arasından Box-Behnken tasarım yöntemi seçilmiştir. Böylece her koşulda bir çok deney yaparak hem vakit kaybı hem de daha fazla malzeme harcanması engellenmiş dolayısıyla istenilen sonuçlara daha hızlı ve daha ekonomik olarak ulaşılmıştır.

Adsorpsiyon kinetik modelleri dört farklı türde çizilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde 0.9737 R^2 değeri ile RM19 boyar maddesinin çörekotu küspesi ile gideriminde Yalancı İlinci Dereceden Kinetik model uygun bulunmuştur. Aynı şekilde çizilen RR boyar maddesi için kinetik modellerde de 0.9957 R^2 değeri ile Yalancı İkinci Dereceden Kinetik model bu adsorpsiyon için de uygun bulunmuştur.

Ayrıca her iki boyar madde içinde hesaplanan standart sapma değerleri, RM19 boyar maddesi için Yalancı ikinci dereceden denklem modeline ait 0.0244 değeri ve ve RR boyar maddesi için Yalancı ikinci dereceden denklem modeli ne ait 0.0069 değerleridir ve bu değerler diğer modellerin standart sapma değerleri ile kıyaslandığında en düşük değerlerdir. Dolayısıyla bu adsorpsiyonlar için seçilen kinetik modeller en düşük standart sapma değerleine de sahiptir.

Bu sonuçlara bakıldığında çörekotu küspesinin hem doğal, çevre dostu hem de hiçbir maliyeti olmadan elde edilebildiğinden dolayı atıksularda adsorban olarak kullanılması dolayısıyla son zamanlarda birçok araştırmaya konu olan çevre dostu arıtım yöntemi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Ek olarak gelecekte yapılacak çalışmalar için öneri niteliği taşıyabilecek bazı durumlar aşağıda belirtilmiştir.

- Elde edilmesi maliyetsiz olan daha farklı doğal atıklar, tekstil veya diğer sanayilerde ortaya çıkan atıksuların arıtımı için incelenip ve doğa dostu yeni yollar bulunabilir.
- Bu çalışmada kullanılmamış başka atık maddeler veya boyar maddeler için giderimler incelenebilir.
- Bu çalışmada kullanılmış olan Reaktif Mavi 19 ve Remazol Kırmızı boyar maddeleri ile farklı tarımsal atıkların aynı ortam şartlarında giderim özellikleri incelenerek çörekotu küspesi ile kıyaslamalar yapılabilir.
- Bu çalışmada herhangi bir modifiyeye uğramadan incelenen çörekotu küspesi, ilk olarak çeşitli modifikasyonlardan geçirilerek incelenebilir ve bu sonuçlar doğal modifiyesiz çörekotu küspesi sonuçları ile kıyaslanabilir.

Kaynakça

[1] V. K. Gupta, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review," Journal of Environmental Management, vol. 90, pp. 2313–2342, 2009.

[2] Meydan Larousse Büyük Lügat ve Ansiklopedi, Cilt 2, s. 527-529.

[3] İ. Başer, Y. İnanıcı, "Boyarmadde Kimyası," Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 1990.

[4] Türkiye Gazetesi Rehber Ansiklopedisi, İhlas matbaacılık Gazetecilik ve Sağlık Hizmetleri A.Ş., Cilt 3, s. 72-75.

[5] Gelişim Hacettepe Alfabetik Genel Kültür Ansiklopedisi, Le Ciure De Paris S.N.C. Biblio Club De France, Hachette et Cie Interpres Basın ve Yayıncılık, Cilt 2, s. 587-589.

[6] A. Welham, "The theory of dyeing (and the secret of life)," Journal of the Society of Dyers and Colourists, vol. 116, pp. 140-143, 2000.

[7] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, D. D Adrian, "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals," Water Research, vol.33, pp. 2469–2479, 1999.

[8] P. K. Wrong, P. Y. Yuen, "Decolorization and biodegradation of methyl red by Klebsiella pneumonia RS-13," Water Research, vol. 30, pp. 1736-1744, 1996.

[9] M. Işık, D. T. Sponza, "Anaerobic/aerobic sequential treatment of a cotton textile mill wastewater," Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol. 79, no. 11, pp. 1268-1274, 2004.

[10] N. D. Lourenço, J. M. Novais, H. M. Inheiro, "Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor," Journal of Biotechnology, vol. 89, pp. 163-174, 2001.

[11] Ç. Taşçı, "Boyar Maddeler," Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya, Türkiye, 2010.

[12] http://www.worlddyevariety.com/, 15 Nisan 2019.

[13] N. Kabay, "Yeni O,O'- Dihidroksi Azo Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması," Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü, Denizli, Türkiye, 2002.

[14] S. Babel, T. A. Kurniawan, "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review," Journal of Hazardous Materials, vol. 97, pp. 219–243, 2003.

[15] https://acikders.ankara.edu.tr, 19 Nisan 2019.

[16] R. Kılıçaslan, "Yeni Bazı Azo Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması," Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Denizli, Türkiye, 1999.

[17] C. L. Bird, "Theory and Practice of Wool Dyeing'', Sociecty of Dyers and Colourists, 1963.

[18] M. Teker, "Adsorpsiyon ve Yüzey Kimyası'', Yüksek Lisans Ders Notları, 2000.

[19] A. Bozdoğan, "Atıksulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginin Devrettirilen Koagülant (CaO-MgCO3) ile Giderilmesi'', Doktora Tezi, İTÜ, İnşaat Fakültesi, İstanbul, 1984.

[20] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, D. D. Adrian, "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals," Water Research, vol. 33, pp. 2469–2479, 1999.

[21] 109G083 No'lu TÜBİTAK KAMAG Projei, "Boyar Madde Içeren Atıksu Arıtma Tesislerinin Işletmesine Yönelik El Kitabı," Ankara, Türkiye, 2013.

[22] R. M. Christie, "Colour Chemistry (2nd Edition), Colour: A Historical Perspective," vol. 2, pp. 20, 2015.

[23] P. Şanslı, "Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesinin Çevre Dostu Misir Koçani Ve Muz Kabuğu Kullanilarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderilmesi," Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye, 2017.

[24] M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review," Journal of Hazardous Materials, vol. 177, pp. 70-80, 2010.

[25] E. Kalliala, “The ecology of textiles and textile services,” Doctoral thesis, Tampere University of Technology, POB 537, Tampere, Finland, 1997.

[26] TTTSD., “Türkiye Tekstil Terbiye Sanayicileri Derneği. IPPC Tekstil Sanayi için En Uygun Teknikler (MET) Referans Dokümanı ve İlgili Yönetmelikler,” META Basım Matbaacılık Hizmetleri, İzmir, 2002.

[27] A. B. Dos Santos, F. J. Cervantes, J. B. Van Lier, “Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters perspectives for anaerobic biotechnology,” Bioresearch Technology, vol. 98, pp. 2369-2385, 2007.

[28] F. O. Kocaer, U. Alkan, “Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri,” Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, cilt 7, sayı 1, 2002.

[29] EPA, Cinncinnati: US EPA,1997.

[30] F. P. Van der Zee, “Anaerobic azo dye reduction,” Doctoral Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002.

[31] W. Haug, A. Schmidt, B. Nortemann, D. C. Hempel, A. Stolz, H. J. Knackmuss, “Mineralization of the sulfonated azo dye mordant yellow 3 by a 6-aminophtalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium,” Applied and Environmental Microbiology, vol. 57, pp. 3144-3149, 1991.

[32] C. B. Shaw, C. M. Carliell, A. D. Wheatley, “Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors,” Water Research, vol. 36, no. 8, pp. 1993-2001, 2002.

[33] C. Allegre, P. Moulin, M. Maisseu , F. Charbit, “Treatment and reuse of reactive dyeing effluents,” Journal of Membrane Science, vol. 269, pp. 15-34, 2006.

[34] N. Uzal, “Recovery and reuse of indigo dyeing wastewater using membrane technology,” Doktora tezi, ODTÜ, Ankara, 2007.

[35] O. J. Hao, H. Kim, P. C. Chiang, "Decolorization of wastewater,” Critical Reviews in Environmental Science and Technology, vol. 30, no. 4, pp. 449-505, 2000.

[36] E. Forgacs, T. Cserha ti, G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review,” Environment International, vol. 30, pp. 953, 2004.

[37] J. Ge, J. Qu, "Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO2," Applied Catalysis B: Environmental, vol. 47, pp. 133-140, 2004.

[38] I. Arslan, I. A. Balcioglu, "Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O3, H2O2/UV-C and their sequential application," Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol. 76, pp. 53, 2001.

[39] N. H. Ince, G. Tezcanli, R. K. Belen, I. G. Apikyan, "Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications," Applied Catalysis B: Environmental, vol. 29, no. 3, pp. 167-176, 2001.

[40] P. K. Sternberg, W. Dorn, "Cadmium removal using Cladophora in batch, semi batch and flow reactors," Bioresource Technology, vol. 81, pp. 249-255, 2002.

[41] O. Keskinkan, M. Z. Göksu, M. Başıbüyük, C. F. Forster, "Heavy metal adsorption properties of submerged aquatic plant (Ceratophyllum demersum)," Bioresource Technology, vol. 92, pp. 197-200, 2004.

[42] Y. M. Slokar, A. M. Marechal, "Methods of decoloration of textile wastewaters," Dyes Pigments, vol. 37, pp. 335–356, 1998.

[43] G. Mishra, M. Tripathy, "A Critical review of the treatments for decolouration of textile effluent," Colourage, vol. 40, pp. 35–38, 1993.

[44] https://www.enerjiportali.com, 24 Nisan 2019.

[45] P. Nigam, G. Armou, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, "Physical removal of textile dyes and solidstate fermentation of dye-adsorbed agricultural residues," Bioresource Technology, vol. 72, pp. 219–226, 2000.

[46] J. S. Howard, "Experimental Design and Analysis," 2015.

[47] https://acikders.ankara.edu.tr, 29 Nisan 2019.

[48] C. R. Hicks, K. V. Turner, "Fundamental concepts in the design of experiments. 1st Edn.," Oxford University Press, Oxford, 1999.

[49] Y. Gutha, P. Yixiong, C. Di-Yun, K. Ling-Jun, M. Sajid, "Modification of chitosan macromolecule and its mechanism for the removal of Pb(II) ions from aqueous

environment," International Journal of Biological Macromolecules, vol. 136, pp. 177-188, 2019.

[50] N. Van Hien, "Comparison of the physico-chemical properties of biochar with their utility for water remediation and fertilisation," University of Birmingham, Ph.D, 2019.

[51] O. Waid, A. D. Reyad, S. A. Ziad, J. Nader, "Investigation of natural Jordanian zeolite tuff (JZT) as adsorbent for TOC removal from industrial wastewater in a continuous fixed bed column: study of the influence of particle size," Desalination and Water Treatment, vol. 152, pp. 26–32, 2019.

[52] M. S. Öncel, "Doğal kil minerali beydellit ile sulu çözeltilerden co (ii) adsorpsiyonu," AKÜ FEMÜBİD, cilt. 16, sayfa. 617-630, 2016.

[53] E. Kılıç, "Preparation Of Chitosan-Zeolite Composites For Adsorption Of Textile Dyes And Analyses Of Adsorption Kinetics," Doctoral Thesis, Istanbul Technical University, Department of Polymer Science and Technology, İstanbul, Turkey, 2014.

[54] A. R. Kul, A. Selçuk, S. Ocak, "Sulu ortamdaki tekstil boyarmadde kirliliklerinin adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması," ISEM2014 2nd International Symposium On Environment And Morality, Akademik Platform, 2014, sayfa. 1387-1391.

[55] H. Bozkan, "Azo Boyalarinin Zeytin Atiği (Pirina) Kullanilarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi," Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Konya, Türkiye, 2012.

[56] H. N. Halipçi, H. Korhan, M. Dığrak, M. Kertmen, "Saccharomyces cerevisiae biyokütlesi ile Remazol Turkuaz Blue boyar maddesinin biyosorpsiyonu," Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, cilt. 15, sayı. 3, sayfa. 30-35, 2012.

[57] E. Baran, "Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştirilmasi," Yüksek Lisans Tezi, Kilis Yedi Aralık Üniversitesi, Kimya Bölümü, Kilis, Türkiye, 2012.

[58] E. Kayman, “Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarinin Kestane Kabuğu ve Kayisi Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlari ile Adsorpsiyonu”. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, İstanbul, Türkiye, 2009.

[59] H. Kar, “Styrax officinalis L. Maki Bitkisi Tohumlarindan Aktif Karbon Üretimi Ve Cr (Vi) İyonu Sorpsiyonunun İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Konya, Türkiye, 2010.

[60] B. Uçar, “Tekstil Atik Sularindaki Reaktif Boyalarin Farkli Kati Atiklar Kullanilarak Adsorpsiyonla Giderimi,” Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Ankara, Türkiye, 2009.

[61] E. Çaylak, “Ucuz Adsorban Kullanimiyla Sulardan Cr(Vi), Fenol ve Boyar Maddelerin Uzaklaştirilmasi,” Ege Üniversitesi, Cevre Bilimleri Ana Bilim Dalı, İzmir, Türkiye, 2007.

[62] https://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, 17 Mayıs 2019.

[63] https://www.ciftcizade.com/corekotu-posasi, 17 Mayıs 2019.

[64] http://www.toprak-analiz.com, 17 Mayıs 2019.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: numanozturk55@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. N. N Öztürk, "Investigation of Reactive Blue 19 removal from aqueous solution by using Nigella Sative waste," 1 Mayıs Sosyal Politikalar Ve Bilimsel Araştırmalar Kongresi Kongre Kitabı, 2019, sayfa. 467.