

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEKSTİL ATIK SULARINDAKİ BOYAR MADDELERİN
MODİFİYE KİLLER İLE ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE
GİDERİLMESİ**

ÖMER ÖZCAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. SEVGİ KOCAOBA**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL ATIKSULARINDAKİ BOYAR MADDELERİN MODİFİYE KİLLER İLE
ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ**

Ömer ÖZCAN tarafından hazırlanan tez çalışması 28-09-2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA
Yıldız Teknik Üniversitesi

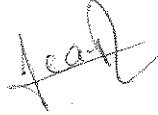


Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Feray AYDOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi



ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında değerli vaktini, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum tez danışmanım değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sürecinde gerekli olan organokillerin hazırlanmasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Feray AYDOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Stresli çalışma süreçlerimde manevi desteklerini ve ilgilerini benden esirgemeyen Analitik Kimya araştırma laboratuvarında çalışan sevgili yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ağustos, 2012

Ömer ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	VII
KISALTMA LİSTESİ	VIII
ŞEKİL LİSTESİ.....	IX
ÇİZELGE LİSTESİ	XI
ÖZET	XIV
ABSTRACT	XVI
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	10
1.3 Hipotez.....	10
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER	11
2.1 Çevre Kirliliği	11
2.1.1 Çevre Kirliliğinin Tanımlanması	11
2.1.2 Çevre Kirliliğinin Sınıflandırılması	12
2.1.2.1 Fiziksel Kirlenme	12
2.1.2.2 Kimyasal Kirlenme.....	12
2.1.2.3 Biyolojik Kirlenme.....	12
2.1.3 Çevre Unsurlarına Göre Çevre Kirliliği Çeşitleri	13
2.1.3.1 Hava Kirliliği.....	13
2.1.3.2 Su Kirliliği.....	13
2.1.3.3 Toprak Kirliliği.....	14
2.1.3.4 Deniz ve Kıyı Kirliliği.....	14
2.1.3.5 Endüstriyel Çevre Kirliliği	15

2.2	Tekstil Endüstrisi	16
2.2.1	Tekstil Endüstrisi Atık sularının Oluşumu.....	16
2.2.2	Tekstil Boyaları.....	17
2.2.2.1	Boyama, Boyar Maddeler ve Yapısal Özellikleri.....	17
2.2.2.2	Boyar Maddelerin Gruplandırılması.....	20
2.2.3	Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	20
2.2.3.1	Reaktif Boyar Maddeler	20
2.2.3.2	Direkt Boyar Maddeler.....	21
2.2.3.3	Asit Boyar Maddeler	22
2.2.3.4	Bazik (katyonik) Boyar Maddeler	24
2.2.3.5	Sülfür Boyar Maddeler.....	24
2.2.3.6	Küp Boyar Maddeler	25
2.2.3.7	Mordan Boyar Maddeler	26
2.2.3.8	Metal – Kompleks Boyar Maddeler	27
2.2.3.9	Dispers Boyar Maddeler.....	27
2.2.3.10	Pigment Boyar Maddeler	28
2.2.3.11	Anilin Siyahı	28
2.2.4	Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	28
2.3	Tekstil Endüstrisi Atıksuları için Arıtma Sistemleri.....	28
2.3.1	Adsorpsiyon ve iyon değişimi.....	30
2.3.2	Membran sistemleri.....	30
2.3.3	Biyolojik arıtma	31
2.3.4	Koagülasyon flokülasyon.....	31
2.3.5	Kimyasal arıtma yöntemleri.....	32
2.3.6	Elektrokimyasal yöntemler	33
2.4	Adsorpsiyon	33
2.4.1	Adsorpsiyon Türleri	35
2.4.1.1	Fiziksel adsorpsiyon	35
2.4.1.2	Kimyasal adsorpsiyon	36
2.4.1.3	İyonik adsorpsiyon	37
2.4.1.4	Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)	37
2.4.2	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	38
2.4.2.1	Adsorbanın Yüzey Alanı	38
2.4.2.2	Adsorbanın Partikül Boyutu	38
2.4.2.3	Adsorbat Molekülünün Büyüklüğü	39
2.4.2.4	Adsorbatın Çözünürlüğü	39
2.4.2.5	pH	40
2.4.2.6	Adsorpsiyon Sıcaklığı	40
2.4.2.7	Karıştırma Hızı	41
2.4.3	Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	41
2.4.3.1	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	42
2.4.3.2	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	44
2.4.3.3	Tempkin Adsorpsiyon İzotermi.....	45
2.4.4	Adsorpsiyon Kinetiği	46

2.4.4.1	Lagergren Kinetik Modeli	46
2.4.4.2	Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model.....	46
2.4.4.3	Partikül içi Difüzyon	47
2.5	Killer	47
2.5.1	Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	49
2.6	Bentonit.....	51
2.7	Killerin Modifikasyonu.....	53
2.8	UV Spektrofotometre.....	55
2.8.1	UV-Vis Spektrofotometrinin Çalışma Prensibi	55
2.8.2	UV Spektrofotometre	56
2.8.3	Işık Kaynakları	56
2.8.4	Monokromatörler	57
2.8.5	Dedektörler.....	57
2.8.6	Lambert-Beer Yasası ve Beer Yasasından Sapmalar.....	57
2.8.7	UV Spektroskopisi'nin Uygulamaları.....	58
BÖLÜM 3		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		59
3.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	59
3.1.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	59
3.1.2	Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	60
3.2	Deneylerde Kullanılan Adsorban.....	60
3.2.1	Adsorbanların Yüzey Aktif Maddeler ile Modifikasyonu	62
3.3	NMR Spektroskopisi.....	62
3.4	DeneySEL Çalışma Yöntemi	66
3.5	Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	66
3.6	Tayin Yöntemi	67
3.6.1	Sirius Blue İçin Kalibrasyon Grafiği.....	67
3.6.2	İndigo Karmin İçin Kalibrasyon Grafiği	68
3.7	Modifiye Bentonit İle Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	68
3.7.1	pH'nin Etkisi	68
3.7.2	Konsantrasyonun Etkisi	78
3.7.3	Adsorban Miktarının Etkisi.....	87
3.7.4	Karıştırma Süresi Etkisi	93
3.7.5	Kinetik Çalışma.....	99
3.7.6	Sıcaklığın Etkisi	109
BÖLÜM 4		
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		115
KAYNAKLAR		119
ÖZGEÇMİŞ		125

SİMGE LİSTESİ

α_T	Toth sabiti
A	Absorbans
a	Absorptivite
b	Çözelti kalınlığı
c	Konsantrasyon
I	Yansıyan ışın
I_0	Gelen ışın
k	Hız sabiti
K_{ad}	Lagergren sabiti
K_{id}	Difüzyon sabiti
Θ	Yüzey kesri
qe	Adsorpsiyon miktarı
R	Gaz sabiti
T	% geçirgenlik
ΔG^0	Serbest enerji değişimi
ΔH^0	Entalpi değişimi
ΔS^0	Entropi değişimi
ε	Molar absorptivite
m_s	Çözeltideki adsorban miktarı
K_L	Entalpi sabiti
C_0 :	Kirleticinin başlangıç konsantrasyonu
C_s :	Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen miktarı
K_f	Freundlich izoterm sabiti
S	Toplam yüzey

KISALTMA LİSTESİ

AKM	Askıda Kalan Madde Miktarı
AOX	Adsorplanabilen Organik Halojenler
BDMHDA	Benzildimetilhekzadesil Amonyum
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BTMA	Benziltrimetil Amonyum Bromür
C.I.	Colour Index
CTMAB	Setiltrimetillamonyum Bromür
DAH	6-diamino Hegzan
DCB	Yağı Alınmış Kahve Çekirdeği
DTMA	Dodesiltrimetilamonyum
ETAD	Ecological and Toxicological Association of Dyes
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GYAM	Gemini Yüzey Aktif Maddeler
IR	Kızılötesi Spektroskopisi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ODTMA	Oktadesiltrimetil Amonyum
TAKM	Toplam Askıda Kalan Madde Miktarı
TOK	Toplam Organik Karbon
UV-Vis	Ultraviöle Görünür Bölge Spektrofotometre
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-Ray Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Kromofor grupları 19
Şekil 2. 2	Direkt boyar madde örnekleri..... 22
Şekil 2. 3	Asit boyar maddelerin reaksiyonu 23
Şekil 2. 4	Asit boyar madde örnekleri 23
Şekil 2. 5	Bazik boyar madde örnekleri..... 24
Şekil 2. 6	Sülfür boyar madde örneği 25
Şekil 2. 7	Küp boyar madde örnekleri 26
Şekil 2. 8	Mordant boya örnekleri 26
Şekil 2. 9	Metal-kompleks boyar madde örnekleri..... 27
Şekil 2.10	Organik moleküllerin olası elektronik geçişleri 56
Şekil 3.1	16-6-16 GYAM'a ait NMR spektrumu 63
Şekil 3. 2	14-6-14 GYAM'a ait NMR spektrumu..... 64
Şekil 3. 3	14-6-14 GYAM'a ait NMR spektrumu 65
Şekil 3. 4	8-6-8 GYAM'a ait NMR spektrumu 66
Şekil 3. 5	Sirius Blue için kalibrasyon grafiği 67
Şekil 3. 6	İndigo Karmin için kalibrasyon grafiği 68
Şekil 3. 7	Sirius Blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi 73
Şekil 3. 8	İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi 78
Şekil 3. 9	Sirius blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi 82
Şekil 3. 10	İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi 87
Şekil 3. 11	Sirius Blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi 90
Şekil 3. 12	İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi..... 92
Şekil 3. 13	Sirius Blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi 96
Şekil 3. 14	İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi 98
Şekil 3. 15	Sirius Blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi 104
Şekil 3. 16	İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi 109
Şekil 3. 17	Sirius Blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine sıcaklık çalışmasının etkisi 112

Şekil 3.18 İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine sıcaklık çalışmasının etkisi	114
---	-----

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1	Deneylerde kullanılan kimyasallar..... 59
Çizelge 3. 2	Deneylerde kullanılan cihaz ve yardımcı gereçler 60
Çizelge 3. 3	Çalışmalarda kullanılan doğal bentonitin kimyasal analizi 61
Çizelge 3. 4	8-6-8 organobentonit ile sirius blue gideriminde pH çalışmasının sonuçları 69
Çizelge 3. 5	12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde pH çalışmasının sonuçları 70
Çizelge 3. 6	14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde pH çalışmasının sonuçları 71
Çizelge 3. 7	16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde pH çalışmasının sonuçları..... 72
Çizelge 3. 8	8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde pH çalışmasının sonuçları 74
Çizelge 3. 9	12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde pH çalışmasının sonuçları 75
Çizelge 3. 10	14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde pH çalışmasının sonuçları 76
Çizelge 3. 11	16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde pH çalışmasının sonuçları 77
Çizelge 3. 12	8-6-8 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları 79
Çizelge 3. 13	12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları 80
Çizelge 3. 14	14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları 81
Çizelge 3. 15	16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları 82
Çizelge 3. 16	8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları 83
Çizelge 3. 17	12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları 84
Çizelge 3. 18	14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları85

Çizelge 3. 19	16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları	86
Çizelge 3. 20	8-6-8 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	88
Çizelge 3. 21	12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	88
Çizelge 3. 22	14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	89
Çizelge 3. 23	16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	89
Çizelge 3. 24	8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	90
Çizelge 3. 25	12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	91
Çizelge 3. 26	14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	91
Çizelge 3. 27	16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	92
Çizelge 3. 28	8-6-8 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	93
Çizelge 3. 29	12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	94
Çizelge 3. 30	14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	95
Çizelge 3. 31	16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	95
Çizelge 3. 32	8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	96
Çizelge 3. 33	12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	97
Çizelge 3. 34	14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	97
Çizelge 3. 35	16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları	98
Çizelge 3. 36	8-6-8 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	100
Çizelge 3. 37	12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	101
Çizelge 3. 38	14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	102
Çizelge 3. 39	16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	103
Çizelge 3. 40	8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	105
Çizelge 3. 41	12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	106
Çizelge 3. 42	14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	107
Çizelge 3. 43	16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları	108

Çizelge 3. 44	8-6-8 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	110
Çizelge 3. 45	12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	110
Çizelge 3. 46	14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	111
Çizelge 3. 47	16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	111
Çizelge 3. 48	8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	112
Çizelge 3. 49	12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	113
Çizelge 3. 50	14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	113
Çizelge 3. 51	16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları	114

ÖZET

TEKSTİL ATIK SULARINDAKİ BOYAR MADDELERİN MODİFİYE KİLLER İLE ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

Ömer ÖZCAN

Analitik Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sevgi Kocaoba

Tekstil boyar maddelerin kullanımı endüstride büyük önem taşımaktadır. Ancak tekstil sanayi atık sularında bulunan boyar maddeleri içeren çözeltilerin alıcı ortamlara deşarj edilmesi önemli çevre problemlerine yol açmaktadır

Bu çalışmanın ilk bölümünde bentonit ile muamele edilecek 4 farklı yüzey aktif madde sentezlenmiş ve oluşturulan bu yüzey aktif maddeler bentonit ile etkileştirilerek modifiye kil elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde sirius blue ve indigo karmin boyaları 16-6-16, 14-6-14, 12-6-12, ve 8-6-8 gemini yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş bentonitin sorpsiyonu incelenmiştir. Sirius blue ve indigo karmin giderim verimi üzerine, sıcaklık (30, 40, 50 °C), başlangıç pH değeri (pH 1-9 arasında), başlangıç konsantrasyonu (25, 50, 75, 100, 150 ve 250 mg/L), karıştırma süresi (10, 20, 30, 45 ve 60 dk) ve adsorban miktarının (0,1, 0,2, 0,5 g / 50 mL) etkileri araştırılmıştır. Zamana bağlı olarak kinetik çalışma yapılarak sirius blue ve indigo karminin modifiye edilmiş bentonitle uzaklaştırılması da incelenmiştir. Sorpsiyon UV-vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Sirius blue ve indigo karmin için optimum koşullar belirlenmiştir. Sirius blue için en uygun modifiye bentonitin 12-6-12, indigo karmin için 12-6-12 ve 14-6-14 olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Sirius Blue, İndigo Karmin, Adsorpsiyon, Bentonit, Yüzey Aktif Maddeler, Organokiller

s

ABSTRACT

REMOVAL OF DYES FROM TEXTILE WASTE WATER WITH MODIFIED CLAY BY USING ADSORPTION METHOD

Ömer ÖZCAN

Department of Analytical Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Sevgi Kocaoba

The use of textile dyes has big importance in industry. But discharge of these dyes to the environment has caused important environmental problems.

The first part of this study, 4 different surfactants were synthesized and they modified onto bentonite clay.

The second part of the study, sorption of Sirius Blue and Indigo Carmin dyes onto bentonite which were modified with 16-6-16, 14-6-14, 12-6-12 ve 8-6-8 gemini surfactants was investigated. The influence of temperature (30, 40, 50 °C), initial pH values (between pH 1-9), initial concentration (25, 50, 75, 100, 150 and 250 mg/L), agitation time (10, 20, 30, 45 ve 60 dk) and adsorbant concentration (0,1, 0,2, 0,5 g/ 50mL) were studied. Kinetic study, based on agitation time parameter for removal of Sirius Blue and Indigo Carmin dyes from solutions by modified bentonite, was also performed. The optimum conditions were determined for both dyes.

In this study, it is observed that the best results were taken with modified bentonite 12-6-12 for Sirius blue and 12-6-12 and 14-6-14 for Indigo Carmin.

Key words: Sirius Blue, Indigo Carmin, Adsorption, Bentonite, Surfactants, Organoclays

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Endüstriyel atıksular içerdikleri kimyasal maddeler nedeniyle renklidir. Bu kimyasal maddelere örnek olarak; kromat iyonu (sarı), indirgenmiş krom bileşikleri (yeşil), bakır (mavi), nikel (yeşil), ferri demir tuzları (sarı veya kahverengi) sayılabilir. Diğer renkler organik boyalardır. Bunlar tekstil boyahaneleri, renkli kâğıt üretim tesisleri, renkli deri v.b. olarak endüstri de kullanılır. Bu renkler bazen çok canlı tonlarda olup, renk açısından çok kirletici sayılırlar. Kolloidal atıklar; tekstil atölyelerinden, meyve özü üretim alanlarından, konservecilik, et işletme tesisleri, ilaç endüstrisi, çamaşırhane ve diğer organik endüstrilerden gelir. Oluşturdukları renk, bu küçük partiküllerin ışığı geçirmesine engel olmasıyla oluşan beyaz ya da renkli kolloid maddelerden gelen sarı veya kahverengi gibi gerçek bir renk olabilir. Bir atıkta renk oluşturan maddelerin çoğunluğunu, petrol rafinelerinden çıkan atıksularda sıklıkla görülen yağ örtüleri, kurşun sülfür, demir sülfür ve oksitleri, kil, kok, sabun, çeşitli yağ emülsiyonları, kalsiyum karbonat ve potasyum hidroksit gibi çökelekler oluşturur [1].

Shen [2] de organo bentonit kullanarak yığın adsorpsiyonu ile sudan fenolün uzaklaştırılmasını çalışmıştır. Bu çalışmada uzun zincirli katyonik yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Kullanılan bentonit BTMA (benziltrimetil amonyum bromür) ile muamele edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre BTMA-bentonit, BTMA iyonundaki benzen halkası ile fenol arasındaki II-II etkileşimi yüzünden fenoller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. BTMA bentoniti kullanılarak uygun süreler altında fenolün % 90'ı uzaklaştırıldığı görülmüştür.

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi, boyar sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tane büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordan ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikler ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül kömür karışımı, silikajel, doğal kil, mısır koçanı gibi malzemelerde, boya gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu, boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır [3].

Jiang ve Zeng'in [4] de kil türlerinin ve modifikasyon koşullarının adsorpsiyona etkisini inceledikleri bir başka çalışmada, modifikasyon amacıyla organik maddelerin kullanıldığı durumlarda, organik maddenin, killerin yüzey özelliklerini hidrofilikten hidrofobiğe dönüştürdüğünü ve dolayısıyla fenol gibi organik bileşiklere karşı ilgilerini dikkate değer bir biçimde arttırdığını belirtmişlerdir.

Bors vd. [5] de organo-killerin bazı fonksiyonel gruplara (örneğin; kuaterner alkil amonyum) ve yüksek yük yoğunluğuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Lothenbach [6] da polimerlerle modifiye edilen killerin inorganik bileşiklerin adsorpsiyonunda oldukça yararlı olduğunu öne sürmüştür.

Jaynes ve Boyd [7] de organo-killeri, büyük alkil gruplarından oluşan organofilik organokiller ve küçük alkil gruplarından oluşan adsorplayıcı organo-killeri olmak üzere iki gruba ayırmıştır.

Park vd. [8] de montmorillonitin yüzey modifikasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, modifikasyon sonucu kilin iç yüzeyinin hidrofilik karakterinin hidrofobik karaktere dönüşmesiyle kilin iç yüzeyindeki fiziksel ve elektriksel bağlanma kuvvetlerinin azaldığını belirtmişler; bunun nedenini de nanobileşiklerin oluşumuna bağlamışlardır.

Polubesova vd. [9] da oktadesiltrimetil amonyum (ODTMA) ve benzildimetilhekzadesil amonyum (BDMHDA) ile modifiye edilmiş Na-montmorillonit yüzeylerinde yün, ipek ve pamuğun boyanmasında kullanılan antrakınon tipi bir boyar madde olan alizarinat anyonunun adsorpsiyonunu incelediler. Amonyum tuzlarının sulu çözeltide ve kil yüzeyinde miseller oluşturarak boya anyonları ile etkileşmesi sonucunda boya adsorpsiyonunun çıplak yüzeye göre yaklaşık 4 kat arttığını gözlediler. Ancak modifiye edilmemiş adsorban miktarının artması ile boya adsorpsiyonu devamlı arttığı halde modifiye edilmiş adsorbanla yapılan deneyler belli bir adsorban dozajından sonra azaldığını göstermiştir. Bu yüzden maksimum adsorpsiyon için optimum koşulları belirlemek için kil dozajını ve başlangıç değişimini değiştirerek adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Alizarinat adsorpsiyonunun düşük kil ve ODTMA derişimlerinde tamamlandığı halde düşük BDMDHA derişimlerinde tamamlanmadığı görülmüştür.

A. Özcan ve S. Özcan [10] da asit aktivasyonu yapılmış bentonit ile sulu çözeltiden asit boyalarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Kontak zamanı, pH ve sıcaklık parametrelerinde modifiye kil ile Asit Kırmızısı 57 (AR57) ve Asit Mavisi 294 (AB294) boyalarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bu boyaların adsorpsiyonu için asidik pH'nın uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca FTIR tekniği kullanılarak kilin yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci mertebe hız kinetiğine adsorpsiyon izoterminin ise Freundlich modeline uyduğu görülmüştür. Çalışmalarda boyaların 1g/L stok çözeltileri kullanılmıştır. AR57 ve AB294 boyalarının 20 °C deki adsorplama kapasitelerinin (Q_{max}) sırasıyla 416,3 ve 119,1 mg/g olduğu görülmüştür. Bu çalışmada adsorpsiyon için maximum adsorplama kapasitesine pH 2'de ulaşılmıştır. Çünkü asidik pH da adsorban ve asidik boyaların pozitif yüklü yüzeyleri arasında güçlü bir elektrostatik çekim oluşmaktadır.

Alkan vd. [11] de yüksek iyon değişim kapasitesi ve yüksek yüzey alanına sahip olan sepiolit kili ile atık sulardan renk uzaklaştırılmasında bu mineralin etkisini ölçmek için Asit Kırmızısı 57 boyasının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu amaç için adsorpsiyonun pH, iyonik güç ve sıcaklık gibi parametrelerdeki değişimi incelenmiştir. Çalışmalarda pH 3'den 9'a çıkarıldığında ve sıcaklık 25 den 50 °C'ye çıkarıldığında boyanın adsorpsiyonunun azaldığı ancak iyonik gücün 0'dan 0,5 mol/L'ye çıkarıldığında adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline uymaktadır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda pH 6 da 25, 35, 45 ve 55 °C deki boyanın uzaklaşma verimleri sırasıyla 10,98, 10,93, 5,29 ve $4,30 \times 10^6$ mol/g olduğu görülmüştür.

Özcan vd. [12] de sodyum bentonit (Na-bent) ve dodesiltrimetilamonyum bromür (DTMA) ile modifiye edilmiş bentonit ile Asit Mavisi 193 (AB193) boyasının adsorpsiyonuna çeşitli deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çalışma sonuçlarından adsorpsiyon için asidik pH'nın uygun olduğu görülmüştür. Na-bent için 0,1 g DTMA-bent için 0,01 g adsorban miktarıyla çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermi Freundlich modeline, adsorpsiyon kinetiği ise ikinci derece hız kinetiğine uymaktadır. DTMA-bent ve Na-bent için 20 °C deki adsorpsiyon kapasitesi sırası ile 740,5 ve 67,1 mg/g olarak bulunmuştur.

Tahir ve Rauf [13] de bentonit ile sulu çözeltiden katyonik boyanın adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada sıcaklık, pH, çalkalama süresi ve adsorban miktarı gibi çeşitli parametreler ile farklı adsorbat derişimleri için Malahit Yeşili'nin adsorpsiyonu çalışılmıştır. 0,005 g bentonit kullanılarak pH 9'da sulu çözeltide % 90'ın üzerinde adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 298, 308, 318 ve 328 K de yapılan adsorpsiyonun analiz sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uyduğu görülmüştür. Bunun yanında mekanizmadaki desorpsiyon adımlarının artması yüzünden sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmüştür.

Gürses vd. [14] te metilen mavisi'nin derişim, sıcaklık, pH, karıştırma oranı ve sorbent miktarı gibi farklı koşullarda sulu çözeltide adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Ayrıca çeşitli pH'larda (1-11) kil süspansiyonlarının iletkenlikleri, katyon değişim kapasiteleri ve zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci merteye hız kinetiğine adsorpsiyon izoterminin ise Langmuir modele uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon, 100 mL çözelti hacmine 0,1 g kil eklenerek boyanın ilk derişimi 10 dan

100 mg/L'ye çıktığında denge adsorpsiyon kapasitesinin 9,63 den 65,5 mg/g'a çıktığı görülmüştür.

Derriche vd. [15] te modifiye edilmiş killeri kullanarak sulu çözeltiden asit boyasının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sodyum (BNa⁺), Alüminyum (BP) ve yüzey aktif madde-Al (BPS) ile modifiye edilmiş killeri kullanarak Supranol Sarı 4GL boyası adsorplanmıştır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modellerine uymaktadır. Boyanın adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi ve termodinamik parametreler çalışılmıştır. İzotermal çalışmalar 0,1 g kil ile çeşitli derişimlerde 100 mL çözeltide yapılmıştır. Sorbent dozajının etkisi, sabit boya derişiminde 0,1 – 0,5 g aralığında çalışılmıştır. Ayrıca tüm çözeltilerin pH'sı 4 olarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon izotermi BNa⁺ ile boya adsorpsiyonunun minimum olduğunu göstermektedir. Ancak BP ve BPS ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. Bunlar ise 10-100 mg/L'lik derişim aralığında sırasıyla % 66 ve % 99'dur. BNa⁺'nın adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması; farklı hidrofilik özelliklerine, doğal kilin yüzey alanının düşük olmasına ve diğer killerde adsorpsiyonun interlameler tabakalar arasında gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

Mittal [16] da yaptığı çalışmada Malahit Yeşilini atık sulardan uzaklaştırmak için tavuk tüyünü (trifenilmetan uzaklaştırmada kullanılıyor-kağıt üretiminde) kullanmıştır. Deneysel çalışmada karıştırma süresi, pH, sıcaklık, boya ve adsorban konsantrasyon parametrelerini 30, 40 ve 50 °C'de çalışmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermi ile uygun olduğu tespit edilmiştir. Yüksek ve düşük konsantrasyonlarda tabaka ve difüzyon adsorpsiyonları bulunmuştur.

Sivanesan vd. [17] de organo bentonit ile asit boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada farklı boya derişimleri, adsorban dozları ve pH'da sulu çözeltiden Asit Kırmızısı 151 boyasının adsorpsiyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bentonit kili sentetik bazik boyaların uzaklaştırılması için iyi bir adsorbandır. Ancak anyonik asit boyaların uzaklaştırılmasında etkili bir adsorpsiyon için yüzeyin modifiye edilmesi gerekir. Böylece kilin yüzeyi hidrofilikten hidrofobik forma döner. Bu çalışmada XRD ve FTIR analizleri kullanılarak katyonik yüzey aktif maddeler (CDBA ve CP) ile kil modifiye edilmiştir. Yüzey aktif maddelerdeki N atomu üzerindeki pozitif yük alkil ve halka gruplarının varlığıyla stabilize olur ve azota bağlanan farklı gruplar adsorpsiyonu etkiler. Bu çalışmada adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modeline uymaktadır. CDBA-bent ve CP-bent için adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 357,14 ve

416,6 mg/g olduğu görülmüştür. Ayrıca kinetik çalışmalar adsorpsiyonun ikinci derece hız kinetiğine uyduğunu göstermiştir.

Bulut ve Sengil [18] de Kongo Kırmızısı'nın bentonit üzerinde adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Birinci derece yalancı, ikinci derece yalancı, Elovich eşitliği ve partiküller arası difüzyon eşitliği olan dört kinetik model takip edilmek için seçilmiştir. Her bir kinetik eşitlik için hız sabiti, adsorpsiyon kapasiteleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır ve tartışılmıştır. Kongo Kırmızısı'nın bentonit üzerindeki adsorpsiyonu ikinci derece yalancı eşitlik ile tanımlanır. Deneysel verilere göre Langmuir izoterminin çalışmada uygun olduğu görülmüştür.

Chaves vd. [19] da İndigo Karmin boyasının uzaklaştırılması için *Aspergillus Niger* ölü biyokütlesi kullanmıştır. Çalışmanın sonucunda % 95'e kadar adsorbsiyon sağlamıştır.

Hamdaoui vd. [20] de yaptıkları çalışmada Malahit Yeşilini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için çınar ağacının ölü yapraklarını kullanmışlardır. Çeşitli çalışma şartlarında karıştırma süresi, adsorban miktarı, boya konsantrasyonu, iyon şiddeti çalkalama hızı gibi parametreler incelenmiştir. Kinetik model ikinci derece yalancı eşitlik ile tanımlanmıştır. Kinetik sonuçları elde etmek için Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmıştır ancak en uygunu Langmuir izotermi olduğu belirlenmiştir.

Jovicic ve Nikolic [21] de daha verimli sorbentler yapmak için bentonit heksadesiltrimetilamonyum bromür ile etkileştirmiştir. Asitorangenin 10 farklı sulu çözeltisi adsorban miktarı ve pH gibi parametreler incelenmiştir. Düşük maliyetli adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Lian vd. [22] de Ca-bentonit kullanarak Kongo Kırmızısının sulu çözeltideki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Uygun adsorpsiyonu bulmak amacıyla sıcaklık (20–50 °C), pH (5–10) and konsantrasyon (50–200 mg/L) gibi parametreler değiştirilerek çalışılmıştır. 100 mg/L boyadan 0,2 g Ca-bentonit kullanılarak % 90'dan fazla uzaklaştırma sağlanmıştır. Kinetik modellerin arasında en uygun olanı ikinci derece yalancı kinetik model olduğu bulunmuştur. En uygun adsorpsiyonun 20 °C'de Freundlich izotermi kullanılarak elde edilmiştir.

Vimonses vd. [23] de yaptıkları çalışmada Kongo Kırmızısını sulu çözeltiden uzaklaştırmak amacıyla bentonit, zeolit ve kaolin kullanarak adsorpsiyon yeteneklerini incelemişlerdir. Optimum şartları belirlemek için adsorban miktarı, Kongo Kırmızısı konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametrelerini uygun şekilde değiştirerek

çalışmışlardır. Deneysel verilere göre adsorbent olarak kaolin kullanıldığında Langmuir, bentonit ve zeolit kullanıldığında Freundlich izotermi iyi sonuç vermiştir. Adsorpsiyon kinetiği olarakta ikinci derece yalancı eşitlik her üç adsorban içinde uygun görülmüştür. Gutierrez-Segura vd. [24] de İndigo Karmin boyasının uzaklaştırılması için pirolizlenmiş atık su tortusundan elde edilen karbonlu materyal ve Fe-zeolitik tüf geliştirmiştir. Çalışmanın sonucunda pirolizlenmiş atık su tortusundan elde edilen karbonlu materyallerin İndigo Karmin boyası için zeolitik materyallerden daha iyi bir adsorban olduğu vurgulanmıştır.

Wawrzkievicz vd. [25] de Tartrazine, Allura Kırmızısı, Sunset Sarısı ve İndigo Karmin boyasının uzaklaştırılması için güçlü bazik anyon dönüştürücü (Lewatit M 600) ve sitiren divinilbenzen matriksi kullanmıştır. Lewatit M 600, adsorpsiyon kapasitesine 20 dakika içinde ulaşmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, uzaklaştırma konsantrasyonunun da arttığı gösterilmiştir.

Akkaya vd. [26] da bazı toksik boyar maddelerin (İndigo Karmin ve Tripan Mavisi) kitin ve türevleri aracılığıyla adsorpsiyonunu araştırmıştır. İndigo Karmin boyasının benzen trikarboksilik anhidrid ile modifiye kitin tarafından ve Tripan Mavisinin maleik anhidrid ile modifiye kitin tarafından daha iyi adsorblandığı gösterilmiştir.

Brito vd. [27] de İndigo Karmin ve Metilen Mavisi boyasının uzaklaştırılması için Brezilya fıstık kabuğunu kullanmıştır. Oda sıcaklığında Metilen Mavisi için maksimum uzaklaştırma 7,81 mg iken İndigo Karmin için 1,09 mg bulunmuştur. Sonuç olarak Brezilya fıstık kabuğu indigo karmin için veya metilen mavisi için faydalı bir adsorban olarak kullanılabilir.

Diwaniyan vd. [28] de tekstil atıklarının ve sentetik boyaların Basidiomycetous Fungi ile dekolarizasyonunu araştırmıştır. Mantardan izole edilen RCK-1 maddesi tekstil atıklarını % 42 dekolarize ederken RCK-3 maddesi Kongo Kırmızısı (% 69), Xylidine Ponceau 2R (% 100), Poly R-478 (% 96), İndigo Karmin (% 99), Lissamine Yeşil B (% 90), Toluidin Mavisi (% 57) ve tekstil atıklarını (% 54) dekolarize etmiştir. Çalışma farklı liglinolitik enzimlerin sentetik boyaların ve tekstil atıklarının dekolarizasyonundaki önemini ortaya çıkarmıştır.

Baek vd. [29] da Malahit Yeşilini atık sulardan uzaklaştırmak için yağı alınmış kahve çekirdeğini (DCB) kullanmışlardır. Kahve çekirdeğinin iyot değeri, özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi yağı alındıktan sonra arttığı gözlenmiştir. Bu da adsorpsiyonun

artmasını sağlamıştır. DCB'nin Malahit Yeşili üzerine adsorpsiyonu; yağı arındırma, boya konsantrasyonu, adsorban miktarı, sıcaklık ve pH parametreleri çalışılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon boya konsantrasyonunun artmasıyla ve adsorban miktarının artmasıyla artmıştır. Adsorpsiyon reaksiyonunu ikinci derece yalancı kinetik eşitlik izlemiştir ve kinetik veriler Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmıştır.

Dianati [30] da tekstil sularındaki boyar maddeleri absorbe etmek için doğal bentoniti alkil dimetil benzil amonyum klorür ile modifiye edip çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmada Mavi 56 ve Mavi 60 kullanılmış ve organik bentonitin değişik izotermi çizilerek doğal bentonit in verdiği değerler ile karşılaştırılmıştır. Sorbentlerin dozu arttırıldıkça verimin arttığı gözlemlenmiştir. Organo bentonit % 85 ve 78 arasında temizlerken doğal bentonit % 52 ve 45 arasında olduğu görülmüştür. Boyaları gidermek için bentoniti ticari deterjan katyonu ile modifiye edildiğinde yüksek verim alınacağı görülmüştür.

Kurniawan vd. [31] de yabani sapindus bitkisinden ekstrakte ile elde edilen yüzey aktif maddeyi (rarasaponin) bentonit ile modifiye ederek organo-bentonit elde edilmiştir. Modifiye işlemi mikrodalganın termal ışınları ile yapılmıştır. Modifiye edilmiş bentonit adsorpsiyon yeteneğini test etmek için çeşitli koşullar altında Metilen Mavisi ile olan adsorpsiyon ilişkisi araştırılmıştır. 60 °C da organo-bentonit 256 mg/g iken ham bentonit 194 mg/g dır. Freundlich izoterm modeli Langmuir izoterm modeline göre daha iyi denge değerleri vermiştir.

Rahardjo ve Susanto [32] de yaptığı çalışmada doğal ve organo bentonit ile ampisilinin adsorpsiyonu incelemiştir. Bentonit ponoroga bentonitidir. Bentonit mikro dalga ısıtma kullanılarak CTAB yüzey aktif maddesi ile modifiye edilmiştir. Sıcaklık parametresi Langmuir, Freundlich, Sips ve Toth için incelenmiştir. Aynı zaman da ilaç şirketlerinin atık sularındaki ampisilinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Gerçek atık su kullanarak her iki adsorbanın adsorpsiyonları incelenmiştir. Fakat her iki adsorbanda gerekli performansı gösterememiştir. Bunun neden atık su da bulunan diğer yabancı matrikslerdir.

Yu Hai-qin ve Yan Liang-guo [33] de yaptığı çalışmada saf bentonit sodyum klorür ile sodyum bentonite çevrilmiştir. Bu maddenin şişme hacmi kolloid değerlik ve etilen mavisi ile adsorpsiyonu ölçülmüştür. Doğal bentonite göre Na-bentonit in değerleri daha iyi olduğu gözlenmiştir. Setilltrimetilamonyum bromür (CTMAB) ve

dimetildiallylamonyum klorür ile modifiye edilmiştir. Aynı araştırmalar onlara da yapıldığında sodyum bentonite göre gözenek çapları gözenek hacimleri azalmıştır.

Dianati ve Karimpoor [34] de Na-bentonitin sodyumunu katyonik deterjan molekülleri ile yer değiştirerek organo bentonit elde etmişlerdir. Böylece bentonitin yüzey kimyası değiştirilerek organik kirletici içeren sularda adsorban olarak kullanıma hazır hale getirmişlerdir. Bu çalışmada bentonit alkildimetilbenzil amonyum klorür ile modifiye edilmiştir. 0,1, 0,5 ve 1 g organo ve doğal bentonit tartılarak fenol içeren sularda adsorbanları gözlemlenmiştir. 10 ve 50 mg/L’de hazırlanan fenol çözeltilerinde bentonit ve organo bentonit incelenmiştir. Ayrıca izotermeleri hazırlanmıştır. 10-100 mg/L arasında hazırlanan fenol çözeltilerinde tartılan 10 g/L sorbentlerle etkileştirilmiştir. Bentonitte % 10-20 iken organo bentonitte 60-80 arasında uzaklaştırma elde edilmiştir. Optimum çalışma pH aralığında 7 olarak gözlemlenmiştir.

Erden ve Kaymaz [35] de biyosorbentin Sirius Blue üzerindeki etkisini araştırmıştır. pH, sıcaklık, adsorpsiyon miktarı ve boya konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Optimum pH: 3, başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L, adsorpsiyon miktarı 1,2 mg/L maksimum ise 62 mg/g. Biyosorbentin Aktif karbon ve göre çok daha iyi performans gösterdiği gözlemlenmiştir.

Santos ve Boaventura [36] da Kırmızı 46 ve Direk Mavi 85 için sepiyolitle çalışma yapmıştır. Boya konsantrasyonu başlangıç pH’ı ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun lineer ve quadric etkileri ve başlangıç pH’ının lineer etkisi Kırmızı 45 için çok önemli bir parametredir. Başlangıç pH’ı Sirius Blue adsorplanması için çok önemlidir.

Zheng BG ve Li CG [37] de sodyum dodesil ile bentoniti modifiye ederek bir adsorban elde etmiş ve Metilen Mavisi ile olan ilişkisini incelemişlerdir. Sonuçlara göre Metilen Mavisi boyar maddenin uzaklaşması % 96, adsorban miktarı 8 g/L, denge süresi 1,5 saat, sıcaklık 25 °C ve pH: 9 dur.

Lin ve Wang [38] de organobentonit kullanarak atık sularından renk giderimi çalışması yapmışlardır. Bulunan sonuçlara göre de organo bentonit normal bentonite göre daha yüksek renk giderimi sağlamıştır. Maksimum renk giderimi kütle oranı 4:1 setil trimetil amonyum bromür (katyonik), sodyum dodesil sulfat (anyonik) olarak bulunmuştur. Renk giderimi işlemlerinden sonra askıda katı madde miktarı ve kimyasal oksijen

ihtiyacı gibi parametrelere bakılmıştır. Organo bentonit yalancı birinci dereceden modeli takip ettiği gözlemlenmiştir.

Gök ve Özcan [39] da modifiye bentonit ile Reaktif Mavisii arasındaki adsorpsiyonu inceleyerek termodinamik parametreleri gözlemlemek için pH, temas süresi başlangıç konsantrasyonu gibi çalışmalar yapmışlardır. Doğal bentonit, 6-diamino hegzan (DAH) ile modifiye edilmiştir. Optimum pH 1,5 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre yalancı 2. dereceden kinetik modeli kabul edilmiştir. Denge sıcaklığı izotermilere göre 20 °C olduğu görülmüştür. (DAH)-bentonit tekstil boyaları için iyi bir adsorban olduğu görülmüştür.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, öncelikle Reşadiye yöresine ait doğal bentonit ile modifikasyona girecek olan gemini yüzey aktif madde sentezlenmiş ve karakterizasyonunu incelemek için ¹H-NMR uygulanmıştır. Daha sonra bentonit ile etkileştirilerek modifiye bentonit elde edilmiştir.

Piyasada tekstil boyası olarak bilinen Sirius Blue ve İndigo Karmin boyalarının belli konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin modifiye kil ile sorpsiyonu incelenmiştir. Bu sorpsiyon işleminde belli parametreler sabit tutularak optimum koşullar bulunmuştur.

1.3 Hipotez

Atıksulardaki kirleticilerin uzaklaştırılması yöntemlerinden biri adsorpsiyondur. Adsorpsiyonda yüksek verimi nedeniyle en çok kullanılan adsorban madde ise aktif karbondur. Aktif karbonun veriminin yüksek olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması daha ucuz adsorbanların araştırılmasına neden olmuştur. Bu nedenle daha ekonomik olan doğal killerin kullanılması yaygın olarak ele alınmaktadır. Doğal killer yüzey aktif maddelerle modifiye edilerek organik kirleticileri tutma kapasiteleri artırılması ve yeni adsorbanların ortaya çıkması beklenmektedir. Bu çalışmada gemini yüzey aktif maddeler kullanılarak organokiller hazırlanmış ve killerin adsorpsiyon kapasitesi artırılmıştır. Bu killeri tekstil sanayinde sıklıkla kullanılan boyar maddelerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda diğer yüzey aktif maddeler ve boyar maddelere uygulamaları yapılarak bu yöntemin üstünlükleri vurgulanacaktır.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Çevre Kirliliği

Çevre kirliliği hava, su, toprak kirlenmesiyle başlayıp bitki örtüsü ve hayvan topluluklarının yok olması ve insanlığın tehdit altında kalmasıyla beraber "çevre sorunu" boyutu kazanmıştır.

2.1.1 Çevre Kirliliğinin Tanımlanması

İnsanlar, yaşadıkları doğal çevrenin sunduğu olanakları ve kendi geliştirdikleri teknolojileri kullanarak “yapay çevre”yi oluşturmuşlardır. Oluşturdukları yapay çevrenin koşullarını geliştirirken de sürekli doğal çevre ile ilişki içerisinde olmuşlar ve doğal çevre üzerinde yarattıkları baskılar sonucunda tahribatlara ve kirliliğe neden olmuşlardır [40].

Çevrebilim açısından kirlenme, çeşitli insan etkinlikleri yoluyla çevresel döngülerin bozulması ve bu bağlamda doğal çevre sistemlerinin, ortaya çıkan sorunları kendiliğinden giderme yeteneğini yitirerek dengesinin bozulması olarak tanımlanabilir [41].

Diğer bir açıdan çevre kirlenmesi; toprak, su ve havanın fiziksel, kimyasal veya biyolojik özelliklerinde insan etkinlikleriyle ortaya çıkan ve arzu edilmeyen değişimler olarak, doğal dengeyi bozan, fizyolojik, psikolojik etkiler yoluyla canlılar ve cansızlar üzerinde olumsuz etkiler yaratan bir olgu olarak tanımlanabilir [42].

Benzer bir tanıma göre ise çevre kirliliği; insanların her türlü faaliyetleri sonucu havada, suda ve toprakta meydana gelen olumsuz gelişmelerle ekolojik dengenin bozulması ve

aynı faaliyetler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede meydana getirdiği arzu edilmeyen sonuçlardır [43].

Görüldüğü gibi, çevre kirliliğinin temelinde insan etkinlikleri bulunmaktadır. İnsanın varoluşundan bugüne devam eden insan-doğa ilişkileri ve insan faaliyetleri sonucunda doğaya verilen zarar, zamanla doğanın ve canlıların yaşam ortamlarının kirlenmesine dönüşmüştür.

Teknolojik ve bilimsel gelişme, sanayileşme, kentleşme ve ekonomik büyüme süreçleri çevreyi tüm canlılar için yaşanmaz duruma getirecek kadar kirletmiştir ve kirletmeye devam etmektedir.

2.1.2 Çevre Kirliliğinin Sınıflandırılması

Çevre kirliliğini ortaya çıkış biçimlerine ve yarattıkları etkilerin farklılıklarına göre 3 ana gruba ayırmak mümkündür.

2.1.2.1 Fiziksel Kirlenme

Çevreyi meydana getiren toprak, su ve havanın fiziksel özelliklerinin tamamının veya bir kısmının insan, hayvan ve bitki sağlığını tehdit edecek, olumsuz yönde etkileyecek biçimde bozulması ve değişmesi olayıdır. Örneğin, havanın çeşitli dumanlarla veya fabrika bacasından çıkan gazlarla kirlenerek doğal renginin değişmesi onun fiziksel kirlenmesini gösterir.

2.1.2.2 Kimyasal Kirlenme

Doğal çevreyi oluşturan toprak, su ve havanın kimyasal özelliklerinin canlıların hayati faaliyetlerini ve aktivitelerini olumsuz yönde etkileyecek biçimde bozulmasıdır. Örneğin, çeşitli fabrika katı ve sıvı atıklarının verimli tarım arazilerine veya akarsu, göl ve nehirlerle boşaltılması, söz konusu tarım topraklarının, akarsu ve göllerin zararlı ağır metallerle kirlenerek kimyasal kirlenmeye maruz kaldığını gösterir.

2.1.2.3 Biyolojik Kirlenme

Doğal ortamı oluşturan toprak, hava ve suyun çeşitli patojen mikroorganizmalarla kirlenmesi ve dolayısıyla mikrobiyolojik yapının bozulması mikrobiyal kirlenmeyi, aynı ortamların mikroorganizmalarla kirlenmesi ise biyolojik kirlenmeyi tanımlar. Örneğin, tarım alanlarının kanalizasyon suyu ile sulanması veya kanalizasyon sularının akarsu,

göl ve denizlere boşaltılması ile kanalizasyon suyunda bulunan hastalık yapıcı patojenler toprağa, suya ve atmosfere geçerek bu ortamların mikrobiyolojik kirlenmesine yol açar. Diğer taraftan, tarım arazilerinin ani olarak çekirge ve yabani kuş gibi canlıların baskınlarına uğraması ise, bu ortamların makrobiyolojik olarak kirlendiğini gösterir [40].

2.1.3 Çevre Unsurlarına Göre Çevre Kirliliği Çeşitleri

2.1.3.1 Hava Kirliliği

Hava, yaklaşık olarak % 78'ini azot, % 21'ini oksijen, % 0,93'ünü argon, % 0,07'sini karbon ile çok küçük miktarlarda diğer gazların oluşturduğu ve atmosferi meydana getiren karışımdır. Ayrıca havada değişik ortamlarda değişen yüzdelere su buharı konsantrasyonu bulunmaktadır [42].

Havanın gerek insan sağlığına, gerekse tabiata zarar verici hale gelmesi, kirleticiler denilen unsurların fazlalaşmasıyla olur. Kirleticiler, belirli bir kaynaktan atmosfere bırakılan birincil kirleticiler ve atmosferdeki kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen ikincil kirleticiler olarak ikiye ayrılır. Bu kirleticilerin, havada belirli ölçülerin üzerine çıkması halinde hava kirliliği meydana gelmektedir [45].

Hava kirliliği, tanım olarak, atmosferde bulunan ve “kirleticiler” olarak tanımlanan toz, duman, gaz, koku ya da su buharı gibi unsurların, insan ve diğer canlılar ile bitki ve eşyaya zarar verecek; kısaca, doğal ve yapay çevreyi olumsuz yönde etkileyecek miktarlara yükselmesi olarak ifade edilebilir. Tanımdan da anlaşılacağı gibi, havaya bırakılan her atık bir kirleticiler unsur olmakla beraber; hava kirliliği, bu atık miktarının belirli bir düzeye ulaşmasıyla oluşmaktadır [46].

2.1.3.2 Su Kirliliği

Doğal çevre sistemlerindeki önemli kirlenme çeşitlerinden biri de, dünya üzerindeki her türlü yaşamı etkileyebilme gücüne sahip olan suyun kirlenmesidir. Doğadaki toplam su miktarının % 94'ünü oluşturan denizler, dünyanın yüzeyinin üçte ikisini kaplamaktadır. Dünyada suyun bu kadar bol olmasına karşın kara çevre sistemlerindeki insan ve diğer canlıların yaşamsal gereksinmelerini karşılayan akarsu ve tatlısu göllerinin toplam su miktarı içindeki payı sadece % 0,36 kadardır [42].

Dünyanın birçok bölgesinde yetersiz olan su öncelikle içme ve kullanma olmak üzere; tarımsal, endüstriyel ve rekreasyonel amaçlı olarak kullanılmaktadır. Kullanım sırasında ilk özelliklerini kaybeden su kirlenmekte; akarsular, göller ve yeraltı kaynakları aracılığı ile tekrar sulara karışmaktadır.

Su kirliliği terimi en geniş anlamı ile ekolojik yapının bozulmasını ifade eder. Bir başka anlatımla, su kaynaklarının kullanımını bozacak ölçüde organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin suya karışmasına su kirliliği denir. IULA Çevre Terimleri Sözlüğü, su kirliliğini, “suyun yararlı kullanımını etkileyecek miktarlarda kimyasal, fiziksel ya da biyolojik maddelerin katılmasıyla kalitesinin bozulması” olarak tanımlamaktadır [47].

2.1.3.3 Toprak Kirliliği

Toprak, yerkabuğunun içinde yaşam bulunan en üst kısmının önemli bir parçasıdır. Aşağıya doğru katı veya gevşek kayalarla, yukarıda vejetasyon örtüsü veya atmosferle sınırlanmış olup, yan taraflarında komşu topraklar bulunmaktadır. Toprağı oluşturan temel yapı maddeleri; % 45 inorganik maddeler, % 5 organik maddeler, % 25 su, % 25 havadır [43].

Toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik dengesinin çeşitli kirletici unsurlarla bozulması olayına toprak kirliliği adı verilmektedir. Katı ve sıvı atıkların çeşitli şekillerde toprağa boşaltılması ve karıştırılması, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kirlenmesine yol açar [44].

Üzerinde yaşadığımız ve yiyecekleri temin ettiğimiz toprak tarımda yanlış yöntemlerin uygulanması, maden işletmeciliği, konut ve endüstri atıklarının boşaltılması gibi nedenlerle kirlenmektedir [48].

Toprağın kirlenmesine yol açan en önemli kirletici unsurlar katı ve sıvı atıklardır. Özellikle de kirletici maddelerin sıvı halinde olması, çok tehlikeli toprak kirlenmesine yol açabilmektedir. Pis sıvı atıklarla toprağın kirlenmesinin en önemli tehlikesi, bu kirleticilerin en sonunda su akıntılarına karışmasından ileri gelmektedir [42].

2.1.3.4 Deniz ve Kıyı Kirliliği

Deniz kirliliği, çeşitli insan faaliyetleri sonucunda meydana gelmektedir. Bu faaliyetlerden en önemlileri; deniz taşımacılığı ve limanlar, yerleşim yerlerinden ve

endüstrilerden denizlere gelen atıksu ve atıklar, turistik aktiviteler ve balık üretme çiftlikleridir. Deniz kirliliği, çevre kirliliğinin bir parçasıdır. Mal üretimi ve kullanımı ile enerji üretimi sonucunda denizlere binlerce madde girmektedir. Bunların bir kısmı, örneğin klorür içeren pestisitler ve yapay radyoaktif maddelerde olduğu gibi, insan yapısı olup denizlere tamamen yabancıdır. Bir diğer kısmı ise, denizlerde doğal olarak bulunan maddeler olmalarına karşın, kurşun örneğinde olduğu gibi, girdi fazlalığı sebebiyle doğal dengeleri bozmaktadır. Denizlere bırakılan binlerce maddenin az bir kısmı bile istenmeyen zararlara sebep olmaktadır [45].

Deniz ekosistemlerinin işleyişi içinde, denizler köklü değişme ve bozulmalara karşı çok güçlü savunma mekanizmalarına sahiptir. Ancak deniz ve kıyı kirlenmeleri, doğal dengenin insan etkinliklerindeki artışla bozulduğu ve savunma mekanizmalarının yetersiz kaldığı alanlarda ortaya çıkmaktadır. Nitekim denizlerin ve kıyıların kirlenmesinde, petrol atıklarının çeşitli yollarla denize dökülmesinin önemli bir rolü bulunmaktadır [42].

2.1.3.5 Endüstriyel Çevre Kirliliği

Endüstriyel çevre kirliliği, sanayi kuruluşlarının sebep olduğu kirliliktir. Sanayi kuruluşlarının atıklarını nehirlere, göllere, denizlere, toprağa ve atmosfere bırakması ile meydana gelir. Bu atıkların kimyasal olması ise, kirliliği tehlikeli boyutlara getirir. Başlangıçta, ileri düzeyde gelişmiş kabul edilen ülkelerde ortaya çıkan endüstriye dayalı kirlenme, kalkınma çabalarının yaygınlık kazanması ile az gelişmiş ülkelerde de görülmeye başlamıştır. Günümüzde özellikle yoksul ülkeler, endüstriden doğan kirlenmeden zarar görmektedirler. Bu durumun nedeni ise; yeni ileri teknolojileri kullanamamaları, kirliliği önleyici ancak yeterince pahalı çözümlere gidememeleri olarak özetlenebilir. Gelişmiş ülkelerin, kirlletici endüstrileri kendi ülkelerinde kurmaktansa, gelişmekte olan ülkelere kurup, bu ürünleri dışalım yoluyla kendi ülkelerine getirdikleri; buna karşılık, söz konusu kirlenmeden kurtuldukları, yani bir tür kirlilik dış satımı yaptıkları da göz önünde tutulursa, az gelişmiş ülkelerin endüstriyel kaynaklı kirlilikten, kendi güçlerine oranla pay aldıkları ortaya çıkmaktadır [47].

Özellikle su kirliliğinde, endüstriden kaynaklanan kirlilik önemli bir faktördür. Bazı bölgelerdeki endüstri tesisleri, hammadde ve pazarlama kolaylıkları sebebiyle su kaynaklarına yakın olduklarından şiddetli kirliliğe yol açmaktadır. Bunlara ilave olarak

endüstri kuruluşları için yer seçimi, maden işletmeciliği ve cevher zenginleştirme işlevleri, su kaynakları ve toprağı tehdit etmektedir [44].

2.2 Tekstil Endüstrisi

2.2.1 Tekstil Endüstrisi Atık sularının Oluşumu

Tekstil endüstrisi, atıksu miktar ve arıtılma gerekliliğı bakımından yer aldığı bölgelerde önemli çevre problemlerine yol açmakla beraber, ülkemizin en gelişmiş sektörlerinden birini oluşturmaktadır. Yüksek renk, çözünmüş katı madde ve KOİ içerikleri ile geniş pH aralığı ve üretimde çok su kullanılması tekstil endüstrisinin genel ortak özellikleridir. Üretilen miktar ve atık suyun bileşenleri göz önüne alındığında tekstil endüstrisinin diğer sektörler içinde en fazla kirliliğe yol açan sektör olduğu söylenebilir. Mevcut yasal düzenlemelerde ön arıtma, arıtma ve deşarj kısıtlamaları konvansiyonel kirlilik parametreleri (KOİ, BOİ, AKM vb.) ile belirlenmektedir. Renk henüz bu parametreler arasında yer almamaktadır. Buna karşın A.B.D ve Avrupa Birliği ülkelerinde renkle ilgili kesin deşarj sınırlamaları vardır. Oysa çeşitli boyarmaddelerin kullanıldığı bu endüstride atıksuların klasik arıtma yöntemleri ile arıtılmasında renk parametresi giderilememekte ve verildikleri alıcı ortamda estetik ve çevresel problemlere sebep olmaktadır. Özellikle renk parametresinin günümüzde gittikçe önem kazanması bu yöntemlerin seçiminde yeniden bir değerlendirme yapılmasını gerekli kılmaktadır.

Tekstil imalatı çok büyük miktarda suyun kullanımına neden olur. Su öncelikle boyama işlemlerinde kullanılır. Bu işlemlerde kullanılan su neticede son kez arıtılmak üzere atıksu olusturur. Renk gözle görülen bir problemdir. Boyama atık sularında çözünmüş katı madde miktarı fazladır. Buna karşılık askıda katı madde miktarı düşüktür. Boyar maddeler suda çözünmüş halde bulunduklarından suda oluşturdıkları renk gerçek renktir.

Tekstil atıksuları genellikle gri renkli veya boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. BOİ, toplam çözünmüş madde, alkalinite ve sıcaklık değerleri yüksektir. Ayrıca tekstil atıksuları oldukça yüksek miktarda nişasta, karboksimetil selüloz ve az miktarda polivinil alkol içerir. Bunlar atıksu sistemine girer ve atıksuyun KOİ'sini arttırırlar. Tekstil atıksuları rengi, sistemde kullanılan renge göre saatlik ya da günlük

değişimler gösterir. Bu renkteki salınımlar, atıksuyun KOİ'sinde değişmesine sebep olur. Boyar maddeler atık suyun bileşiminde fazlaca yer kaplamazlar (% 1,3).

Atıklar, kirlilik yoğunluğu ve hacim bakımından eksterm değerler gösterir. Ayrıca bazen toksik bileşiklerde ihtiva edebilir. Kirlenme kaynakları elyaftan kaynaklanan tabii kirleticiler ve elyafın islenmesinde kullanılan kimyasal maddelerdir. Atıksuyun miktar ve özelliklerini belirleyen temel faktörler şunlardır;

- İşlenen elyaf
- Tüm tekstil prosesini kaplayan temel işlemler
- Proseste kullanılan kimyasal maddeler
- Tesis içi kontrollerin uygulanma derecesi

Her bir tekstil prosesinden çıkan atık yükü her biri ayrı özelliğe sahip elyafların çok sayıda olmasından dolayı geniş bir değişim aralığı gösterir. Bundan başka, üretim yöntemlerindeki teknolojik farklılıklar ve mevcut olabilecek diğer birçok değişkenler göz önüne alındığında aynı elyafı işleyen farklı tesisler arasında da değişimler vardır. Genel olarak ürün türü ve buna bağlı olarak ham maddeler uygulanacak arıtma yöntemini belirlemede en önemli faktördür. Bu yüzden tekstil atıksuyu arıtımında detaylı bir karakterizasyon incelemesi yapılır [49].

2.2.2 Tekstil Boyaları

2.2.2.1 Boyama, Boyar Maddeler ve Yapısal Özellikleri

Boyama son kullanım için istenen görünümün elde edilmesine yönelik olarak bir tekstil materyali üzerinde bir substrata boyanın uygulanarak renklendirilmesi işlemidir. Boyar madde ise ışıkla etkileşerek renk izlenimi verebilme yeteneğine sahip bir kromoforik grup (konjuge sistem) içeren bir moleküldür. Renk verici maddeler, elektromanyetik spektrumun 400–700 nm dalga boyu aralığını kapsayan görünür bölgesindeki ışığı absorplarlar.

Boyar maddeler, uygulandığı substrat üzerine tutunma eğilimi gösteren renkli maddeler olarak tanımlanabilir. Çoğunluğu iyonlaşabilen aromatik organik bileşikler

grubundandır ve temelde benzen halkası yapısındadır. Bu benzen halkası görünürde renksiz bir akışkandır ancak aynen boyaların yaptığı gibi elektromanyetik ışımayı absorplarlar. Bu absorpsiyon 200 nm'de gerçekleştiğinden çıplak gözle görülemez. Pigmentler de esasen boyar maddelerden farklı özellik göstermezler, kimi zaman boyar maddelerin alt grubu olarak karakterize edilirler. Boyar maddelerden farklı olarak pigmentler uygulandıkları substrata plastik bir katkı maddesi yardımıyla tutunabilirler.

Ticari boyar maddeler, homojen bir yapıda tek bileşikten oluşmuş halde satılmazlar. Markaya özel renk skalaları yaratmak için kendilerine özgü karışımlar halinde üretilerek, markalaşırlar. Boyar maddelerin uygulandıkları yüzeye fiksajlarını iyileştirmek amacıyla sodyum klorür, sodyum sülfat ve dekstrin gibi yardımcı maddeler ve stabilizör malzemeler kullanılır. Üretimleri esnasında açığa çıkmış yan ürünler de formülasyon içinde rastlanabilir. Sentetik boyalarda çift bağlı halkalı moleküller bulunur. Benzen, naftalin, antrasen türevi bu aromatik yapılar, çıplak gözle görünemeyen mor ötesi ışınları absorpladıklarından tek başlarına renksizdirler.

Kromojenler, boyalara renk veren kromofor gruplarını içeren aromatik yapılardır. Kromojenler normal durumda silik saman rengidir. Oksokrom eklerinin kromojene bağlanmasıyla elektronlar aktif hale geçerek daha uzun dalga boyundaki ışınları absorplayabilme yetisi kazanırlar, bu sayede kırmızı, mavi ve yeşil renkler oluşur.

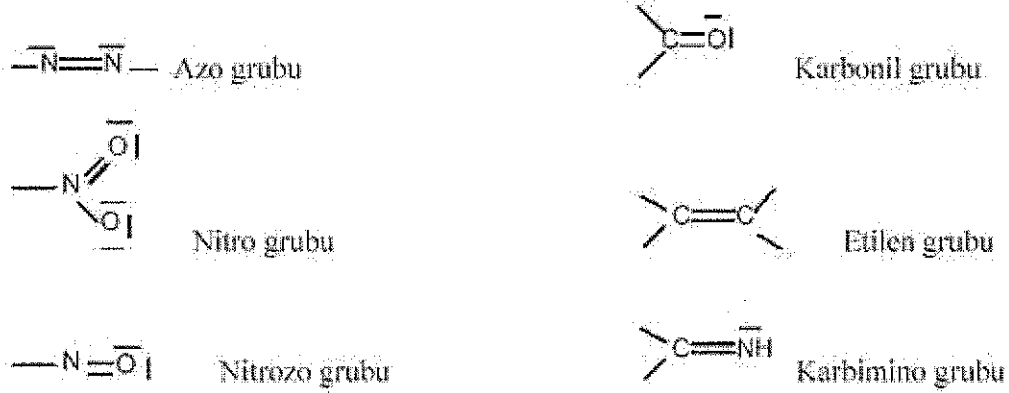
Yaygın bir kromofor türü nitro grup, NO_2 'dir. Bu kromofor, azot atomuna bağlı iki oksijen atomlu bir yapıdır. Bir oksijen tek bir bağ ile bağlı, diğeri çift bağ ile gösterilir. Aslında benzendeki karbon atomları gibi bu iki oksijen atomu eşit kuvvetli bağlar ile nitrojene bağlanır. Fazla elektronlar üç atom arasında yerleştirilmez.

Çoğu boyada bulunan kinon halka, kromoforların bağlanabildiği iki uçlu bir halka yapısıdır. Kinon halka konfigürasyonları yoğun renkli bileşikler oluşturduğu kuvvetli kromoforlardandır.

Kısacası kromoforlar yer değiştirmiş elektronları içeren atomik yerleşimlerdir. Genelde aşağıda listelendiği gibi tek ve çift bağlı azot, karbon ve oksijen şeklinde gösterilirler.

- $C = C -$
- $C = N -$
- $C = O -$
- $N = N -$

- NO₂
- Kinon halkalar



Şekil 2.1 Kromofor grupları

Kromofor gruplarının yanı sıra boyar maddelerin renklenmesinde etkili olan bir diğer grup metil veya etil grupları gibi renk değıştiricilerdir. Renk değıştiricilerin işlevi, yer değıştirmiş elektronlardaki enerjiyi değıştirerek boyaların absorpladıkları ışığın dalga boyunu değıştirmek suretiyle renklerini değıştirmektir. Bunun en iyi örneği Metil viyole (menekşe) serileridir.

Tekstil boyaması, boyama prosesine eşlik eden çok sayıda farklı yardımcı kimyasalın kullanılmasını içerir. Bazıları prosese özeldir, bazıları ise genel olarak benzer tüm operasyonlarda kullanılırlar. Örneğın dispersant ajanlar gibi bazı yardımcılar, hali hazırda boya formülasyonu içinde yer alırlar. Fakat çoğ u yardımcı kimyasal, boyama işleminin sonraki adımlarında boya likörünün içine eklenirler. Genelde yardımcılar boyamanın ardından substrat üzerinde kalmamasına rağmen nihayetinde emisyonlarda rastlanırlar. Boyama işlemi, kesikli, yarı-kesikli ya da sürekli olarak yürütülebilir. Operasyon seçimi, boya tipine, ekipman tipine ve maliyete göre belirlenir. Her üç proseste aşğıdaki adımlardan oluşur [49].

- Boya hazırlama
- Boyama

- Fiksaj
- Yıkama ve kurutma

2.2.2.2 Boyar Maddelerin Gruplandırılması

Boyar maddeler prensip olarak içerdikleri kimyasal gruplara ve uygulama yerlerine göre gruplara ayrılırlar. Uluslararası genel geçer bir yöntem olarak Society of Dyers and Colourists oluşumu tarafından geliştirilmiş Colour Index sistemi de benimsenmiştir. Bu sınıflandırmada boyalar öncelikle uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre bir C.I. numarası belirlenir [50]. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak gruplandırılabilir. Bunlardan pazarda en yaygın kullanılanları sağladıkları pek çok avantajlar nedeniyle dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır [51]. Boyar maddeler kimyasal yapılarına, çözünürlük özelliklerine ve boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

Çözünürlük özelliklerine göre ise boyar maddeler suda çözünen, suda çözünmeyen ve substratta çözünen boyar maddeler olarak üç gruba ayrılır.

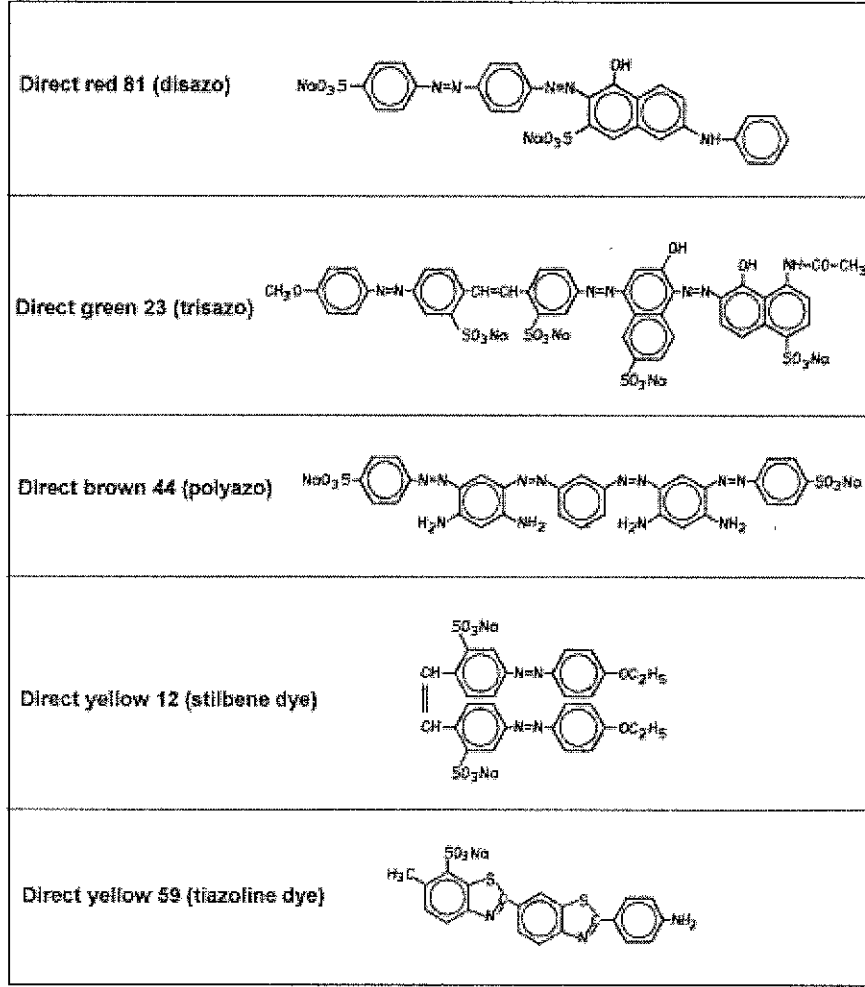
2.2.3 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

2.2.3.1 Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyalar, lif materyaline kovalent bağ ile tutunurlar. Selüloz elyaf, yün, ipek ve poliamid boyamada yaygın olarak kullanılırlar. Kimyasal reaksiyon sonucu oluşan kovalent bağdan dolayı elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanımı ve fiksajı yüksek ve renkleri çok parlaktır. Reaktif boyar maddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyar maddeler ile yapılan boyama işlemi genellikle 5–6 pH değerinde zayıf asit banyolarında amonyum sülfat ve özel amfoter maddeler varlığında yapılır. Reaktif boyalar oldukça uzun zincirli büyük molekülü boyalardır, biyolojik parçalanabilirlikleri yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla geleneksel arıtma yöntemleri ile giderilmeleri mümkün değildir [52].

2.2.3.2 Direkt Boyar Maddeler

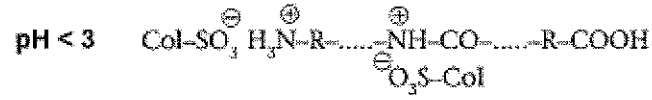
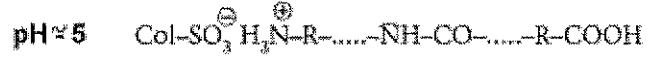
Direkt boyar maddeler, kimyasal yapı olarak sülfonik asit ve karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renk veren kısmı anyon yapısıdır. Kimyasal yapı bakımından pek çoğu azo boyar maddeler grubuna girer ve $(\text{boya}.\text{SO}_3)-\text{NA}^+$ genel formülüyle ifade edilir. Direkt boyar maddeler, selülozik elyaf boyamasında kullanılan renklendiricilerin % 75'ini oluşturur. [52]. Boyamanın gerçekleşmesi için boyar maddelerin kümeleşmesi gerekir. Boyar madde molekülleri Van der Waals ve hidrojen bağları kurarak kümeleşir ve boyar maddeler elyaf içine difüze olur. Basit bir kütle transfer mekanizması sayesinde yüksek boyar madde konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye hareket edebilirler. Kaynatma ile hareketlenen boyar maddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılırlar ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler [53]. Direkt boyar maddeler, ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Direkt boyaların geliştirme çalışmalarının ana amacı, kanserojen benzidin boyalarının yerini alacak bir formülasyon bulunmasıydı. Selülozik elyaf, kağıt, deri, ipek, naylon boyamada sıkça kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksektir ve boya tamamen ısıtma ve dispers etkisi yaratmak amacıyla banyolarına sodyum klorür veya sülfat eklenir [50]. Bu tip boyalarla ilgili çevresel kaygı da formaldehit kondensasyon ürünleri ya da metal tuzları ile yapılan ardışık şartlandırma sonucu oluşan emisyonlardır [52].



Şekil 2.2 Direkt boyar madde örnekleri

2.2.3.3 Asit Boyar Maddeler

Asit boyalar % 70–75 oranında polyamide, % 25–30 gibi de yüne uygulanır. İpek ve bazı modifiye akrilik elyaf üzerine de uygulanabilirler. Asit boyaların selüloz ve polyester elyafa afinitesi düşüktür. Asit boyalar tipik olarak asidik pH koşullarındadır. Moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_4\text{H}$) veya karbonik asit ($-\text{COOH}$) grubu içerirler. Asit boyar maddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Asit boyar maddeler, $60 - 80 ^\circ\text{C}$ 'de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır [53]. Boyar maddenin elyaf üzerine tutunma afinitesi arttıkça, yüksek pH'da boya uygulayarak hidrofobik etkileşimin baskılanması gerekmektedir. Renkleri parlaktır. Asit boyaların en büyük grubu azo boyalardır. Antrakinon, trifenilmetan, Cu fitalosiyenin, kromoforik sistemler de moleküle sülfonat grubu eklenmesiyle suda çözünür hale getirilmiş asit boyalardır. Asit boyalar elyafa aşağıdaki reaksiyon sonucu tutunurlar [52].



Şekil 2.3 Asit boyar maddelerin reaksiyonu

42640 - C.I. acid violet 49 triphenylmethane dye	13390 - C.I. acid blue 92 azoic dye
63010 - C.I. acid blue 45 anthraquinone dye	74220 - C.I. acid blue 249 phthalocyanine dye
45186 - C.I. Acid violet 30 xanthene dye	10316 - C.I. acid yellow 1 nitro-derivative dye

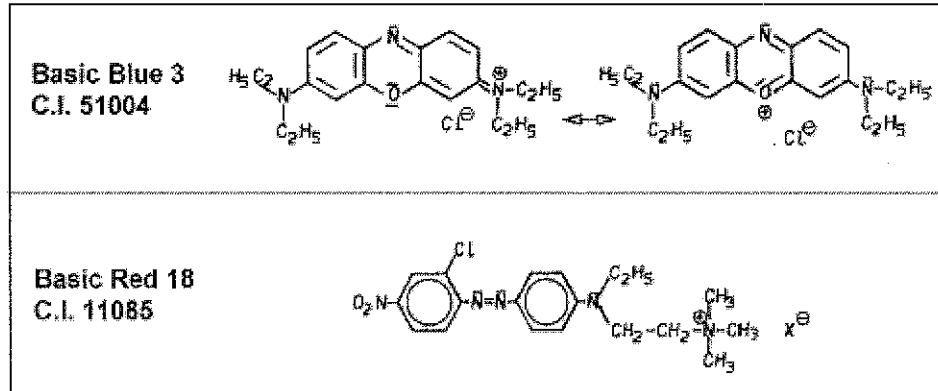
Şekil 2.4. Asit boyar madde örnekleri

Asit boyalar, ekotoksosite bakımından toksik olmayan boyalardan kabul edilir. Ancak Acid Orange 156 ve Acid Orange 165, ETAD tarafından toksik olarak sınıflandırılmışlardır. Trifenilmetan boya olan Acid Violet 17'nin ise alerjen olduğu

kanıtlanmıştır. Kesikli boyamada monosülfonatlı boyaların fiksajının % 85 ila 93 arasında, di ve trisülfonatlı boyalarda ise % 85 ila 98 arasındadır [52].

2.2.3.4 Bazik (katyonik) Boyar Maddeler

Bazik boyar maddeler denince organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları akla gelir. Renk verici iyon, pozitif yüklü N ve S atomuna sahip katyondur. Bu tip boyar maddeler çözelti içinde proton tutan olarak etkidiklerinden elyafın anyonik gruplarıyla birleşerek elyaf boyar madde tuzunu oluştururlar. Bazik boyar maddelerin en tipik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşük olduğundan pamuk boyamada sıkça kullanılmazlar, onun yerine reaktif boyar maddeler tercih edilir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklıları iyi olduğundan “orlon” boyanmasında geniş olarak kullanılır. Genellikle asetik asit ve tannik asit ile ve 80 – 90 °C’de boyama yapılır [53].

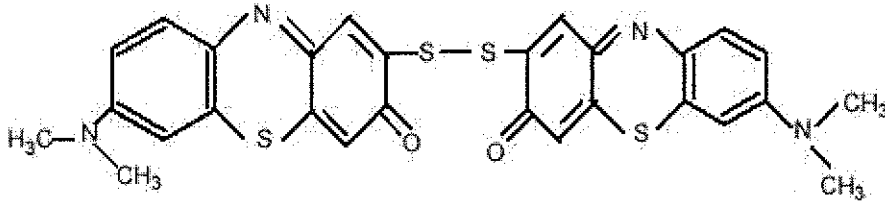


Şekil 2.5. Bazik boyar madde örnekleri

2.2.3.5 Sülfür Boyar Maddeler

Sülfür boyalar, parça boyama, iplik boyama, flock boyama ve yün sentetik elyaf karışımlarını boyamada kullanılırlar. Vat boyalar gibi, sülfür boyalarda su içinde çözünmezler, alkali koşullar altında leuko formuna dönüşerek su içinde çözünebilir hale gelirler ve elyafa afiniteleri artar. Elyaf üzerine adsorpsiyondan sonra renklendirici okside olur ve orjinal çözünmez formuna geri döner. İndirgen ajan, tuzlar, alkali ve elyafa tutunmamış boya durulama ve yıkama ile giderilir [52]. Sülfür boyar maddeler amino ve nitro gurupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve genellikle alkali banyolarda pamuk

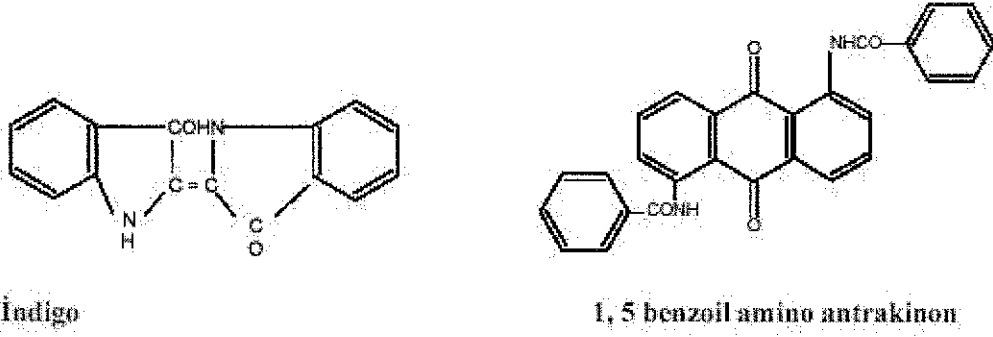
elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilirler. Genellikle koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkleri kullanılır. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100 °C'de) kullanılırlar. Aşağıda tipik bir sülfür boya yapısı verilmektedir [53].



Şekil 2.6. Sülfür boyar madde örneği

2.2.3.6 Küp Boyar Maddeler

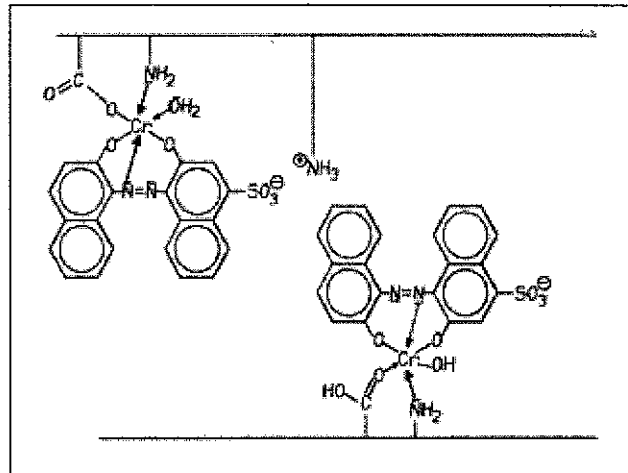
Bu tip boyaların molekül yapılarında en az iki oksijen atomu ve karbonil grubu bulunur ve renkli bileşiklerdir. Su içinde çözünürlükleri yoktur. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Sadece indirgen ajanlar ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünemez hale getirilirler. İndirgen ajan olarak Na_2SO_4 , NaOH ve NaHSO_3 kullanılır. Oksidasyon için ise hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklıdır. İndigoid ve antrakinooid bu tip boyar maddelerin iki ana tipik grubudur [53].



Şekil 2.7 Küp boyar madde örnekleri

2.2.3.7 Mordan Boyar Maddeler

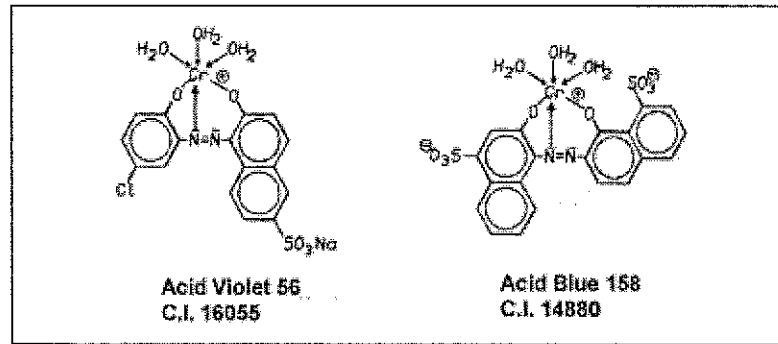
Mordan boyar maddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içeren ve doğal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturan boyar maddelerdir. Bu nedenle, öncelikle elyaf üzerine elyafa ve boyar maddeye karşı afinitesi eşit bir madde uygulanır. Ardından elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona girer. Mordan olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tip boyalar ile kromat ve dikromat gibi tuzlar kullanıldığından çıkış sularında bu iyonlara rastlanır [52].



Şekil 2.8. Mordant boya örnekleri

2.2.3.8 Metal – Kompleks Boyar Maddeler

Bazı azo boyar maddelerin metal iyonları ile kompleks oluşturmalarıyla meydana gelmiş boyar maddelerdir. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [50].



Şekil 2.9. Metal-kompleks boyar madde örnekleri

Bazı metal kompleks boyalar, organik halojen içerebilmektedir. Tutunmamış boyadan kaynaklanan ağır metaller de bu tip boya kullanan işletmelerin çıkış sularında bulunabilir. Fakat Cr(III) ve diğer geçiş metalleri kromoforun bir parçasıdır.

2.2.3.9 Dispers Boyar Maddeler

Dispers boyar maddelerin yapısında -OH, -NH₂, -SO₂ gibi polar amino ve hidroksil grupları bulunur ve molekül ağırlıkları düşüktür. Sudaki çözünürlükleri zayıf olduğundan su ile dispersiyon oluşturmak suretiyle boyama işlemini gerçekleştirirler. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine oldukça yavaş şekilde difüze olur. Boyama boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir. Boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değillerdir. Dispers boyar maddeler poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır [50]. Bu tip boyaların % 60'ı azo bileşikleridir, diğer kısmı ise antrakinonlardır. Malzeme asetik asit ile 5 pH değerinde boyanır. Boya-elyaf afinitesi, hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimi, Van der Waals kuvvetleri sayesinde gerçekleşir [52].

Çevresel bakımdan da avantajları olan boyalardır. Düşük molekül ağırlıklarından dolayı, atık su arıtma tesislerinde bulunan aktif çamur üzerinde büyük kısmı

adsorplanır. Bazı dispers boyalar AOX içerseler de bu organik halojenlere çıkışta rastlanmaz çünkü aktif çamurda adsorplanırlar.

2.2.3.10 Pigment Boyar Maddeler

Tekstil elyafını boyamanın bir diğer yöntemi de organik ve inorganik pigmentlerdir. Pigmentlerin doğal halde elyaf afiniteleri olmadığından malzeme ile kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Ancak yardımcı bir bağlayıcı reçine ile elyaf üzerine tutunurlar. Suda çözünmediklerinden su içinde emülsiyon şeklinde kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140 –170 °C’de ısıf fiksaj yapılır. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilmemesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır [50].

2.2.3.11 Anilin Siyahı

Anilin siyahı, anilin oksitlenmesi ile elde edilir ve çözünmez bir pigmenttir. Pamuk ve poliamid elyafın boyanmasında, parlaklık şiddeti yüksek olduğu için tercih edilir [53].

2.2.4 Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeleri gruplandırmanın bir diğer yolu da içerdikleri kimyasal yapılarına göre gruplandırmadır. Her bir kimyasal yapı farklı bileşikler meydana getirerek kimyasal özellikleri değişik boyar maddeler oluştururlar.

Boyar maddeler başlıca azoik; nitrozo ve nitro, polimetin ve aril metin boyar maddeler olarak kimyasal gruplara ayrılabilir. Bu grupların alt türleri arasında monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakınon, ftalosiyenin, kloro ve dikloro – riazinil ve remazol sayılabilir. Kimyasal gruplandırmanın esası molekülün kromojen ve renklendirici temel yapısıdır [54].

2.3 Tekstil Endüstrisi Atıksuları için Arıtma Sistemleri

Tekstil endüstrisi, ciddi boyutta su tüketimi yapan endüstrilerden biri olmakla birlikte, özellikle boyama ve son işlemler proseslerinden çıkan atıklar, günden güne hatta kesikli

boyama işlemleri dolayısıyla gün içerisinde de farklı karakterde olabilmektedir. Özellikle pH, renk ve KOİ konsantrasyonlarında değişim dolayısı ile atıksuların uygulanacak arıtma metotlarına göre farklı akımlar ve prosesler olarak ayrılması ve debide, pH değerinde, sıcaklık ve kirletici yüklerindeki bu salınımı engellemek için dengeleme tanklarında depolanması gerekmektedir [55].

Tekstil boyaları genellikle, kimyasal özellikleri, molekül büyüklüğü ve yapılarının çeşitliliğinden dolayı biyolojik arıtma yöntemleri tekstil endüstrisinin üretiminde kullanılan boyaların renginin giderilmesinde etkili olamamaktadır. Çok az sayıdaki uygulamanın dışında boyarmaddeler, aerobik koşullar altında biyolojik olarak ayrışmamaktadır, örneğin kuvvetli renge sahip atıksuların oluşumuna neden olan reaktif boyalar, reaksiyonlara katılmadan ve arıtma tesislerine giriş konsantrasyonları değişmeden biyolojik arıtma proseslerinden çıkmaktadır. Reaktif boyalar, diğer boya türlerine oranla suda çok daha fazla çözünmekte ve biyolojik ayrışabilirliklerinin az olması nedeniyle konvansiyonel aktif çamur tesislerinde çok zor arıtılabilmektedirler.

Bazik boyalar, neredeyse tamamıyla lif üzerinde tutulurken reaktif boyaların kullanımı halinde, boya konsantrasyonunun yaklaşık % 40'ı atıksuya taşınmaktadır. Bu durum, biyolojik arıtmayı ayrışmaksızın terk eden reaktif boyaların konsantrasyonunu arttırmaktadır [56].

Mekanik biyolojik tasfiye metotlarıyla tekstil kullanılmış suyu içinde bulunan biyolojik olarak ayrışabilir maddeler tasfiye edebilirken buradan elde edilen çıkış suyundaki renk ve KOİ fazlalığı problem oluşturmaktadır. Bu bakımdan tekstil boyalarının arıtımı için ileri arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Ayrıca, tekstil sanayi kullandığı bol miktardaki su dolayısıyla bu suyun tekrar kullanımı gelir açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle KOİ, BOİ, TOK, TAKM, renk ve iletkenlik parametreleri tekrar kullanımda önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisinde ileri arıtım olarak kullanılabilecek metodlar şunlardır:

- Kimyasal pıhtılaştırma – yumaklaştırma
- Flotasyon metodu
- Adsorpsiyon metodu
- Kimyasal oksidasyon
- İyon değişimi

- Ters ozmoz ve ultraviyole

Bu arıtım metotlarından tekstil endüstrisinde en fazla tercih edilen metot kimyasal pıhtılaştırma yumaklaştırmadır. Bu metotla boya maddeleri, askıda maddeler, kolloidler ve diğer çökebilen maddeler çökeltilerek uzaklaştırılır. Bu amaçla yumaklaştırmacı olarak FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli tipteki polielektrolit aynı amaç için kullanılmaktadır. Diğer bir ileri arıtım metodu flotasyon ise endüstride kullanılmasına rağmen tekstil atıksularının arıtımında tek başına kullanılması tercih edilmez.

2.3.1 Adsorpsiyon ve iyon değişimi

Adsorpsiyon teknikleri, geleneksel metotlar için çok kararlı olan kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki verimi ile son zamanlarda önem kazanmıştır. Adsorpsiyon yüksek kalitede ürün oluşturur ve ekonomik olarak uygulanabilir bir prosestir. Renk giderimi, adsorpsiyon ve iyon değişimi olmak üzere iki mekanizmanın bir sonucudur. Bu mekanizma, boya sorban etkileşimi, sorban yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal parametrelerden etkilenir [57].

İyon değiştirme, iyon değiştiricilerin boyarmadde tipleri arasında kendilerine geniş yer sağlayamaması nedeni ile yaygın uygulama alanı bulamamaktadır. Atık su, uygun değişim kısımları doygunluğa erişinceye kadar iyon değiştirici reçine üzerinden geçirilir. Bu yöntem ile hem anyonik hem de katyonik boyarmadde içeren atıklardan boyarmadde uzaklaştırılabilir. Bu yöntemin avantajları, rejenerasyon sırasında adsorban kaybı olmaması ve suda çözünen boyaların uzaklaştırılabilir olmasıdır. Yöntemin en önemli dezavantajı ise yüksek maliyetidir.

2.3.2 Membran sistemleri

Membran sistemlerinin hali hazırda atık sudan boyayı uzaklaştırmada, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi çok büyük avantajları vardır. Bir başka sistem ise ters osmozla ozonun bir arada kullanılmasıdır. Böyle bir sistemin kendisini kısa sürede amorti edebileceği belirtilmektedir. Halen Avrupa da kullanılan membran sistemleri olarak; mikrofiltasyon, ultrafiltasyon, nanofiltasyon, ters osmoz, elektrodializ sayılabilir. Bu teknolojiler 1980'lerde vat, indigo boyar maddelerin geri kazanımı amacıyla A.B.D'de kullanılmaya başlanmıştır.

Membran sistemleri kullanıldığı zaman ortaya çıkan oldukça önemli bir konu ise membranlarda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılmasıdır. Membran seçimi dikkatli yapıldığı takdirde, ön filtrasyon sistemi kullanıldığında, düzenli temizleme işlemleri ile membranın tıkanma riski de azaltılmaktadır. Bu sistemin sanayide uygulanabilmesi için membran sisteminin ve membranda biriken maddenin arıtımının beraber gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

2.3.3 Biyolojik arıtma

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boyarmadde atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikler biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir [58]. Eğer arazi şartları uygunsa aktif çamur sistemi, polimer kullanılarak flokülasyon koagülasyon yöntemi ile birlikte kullanılabilir. Ancak bununda doğal sonucu olarak çok fazla miktarda çamur çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu çamurların bertarafı da maliyeti arttırmaktadır.

Son zamanlarda, tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Burada anaerobik sistem birinci aşama azo boyar maddelerin sahip olduğu çift azo bağının parçalanmasında kullanılmakta ve ortaya çıkan parçalanma ürünleri ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmektedir. Anaerobik arıtma yöntemi renk giderimi sağlamada olumlu sonuçlar vermesine rağmen ortamda sülfat ya da nitrat tuzlarının bulunması sistemin verimini azaltmaktadır. Buna ek olarak ortamda hidrojen sülfür gazı oluşması ve mutlak surette aerobik bir sisteme ihtiyaç duyulması da bir başka dezavantajdır. Bunun nedeni ise ortamda azo boyar maddelerin parçalanmasından oluşan aromatik aminlerin anaerobik olarak parçalanmasının zorluğudur.

2.3.4 Koagülasyon flokülasyon

Bu yöntemde floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Başlıca kimyasal maddeler arasında Ca(OH)_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve CaCl_2

boyarmaddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır.

Katyonik boyalar ayrıca kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt, vat, inordat ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesi bile çökelme verimini pek artıramamaktadır. Örneğin reaktif boyalar ve bazı asidik boyaların flokülasyonu ancak % 20 arıtım verimi ile gerçekleştiği için yeterli renk giderimine ulaşılamamaktadır. Bu bakımdan yukarıda bahsedilen tipteki boyar maddelerin koagülasyon flokülasyonla uzaklaştırılmasında çok iyi sonuç alınmamaktadır. Diğer yandan; sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmakta ve bu yüzden son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak renk giderimi tam olarak sağlanmaktadır. Bundan dolayı, koagülasyon flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur.

2.3.5 Kimyasal arıtma yöntemleri

Kimyasal arıtma yöntemlerini oksidasyon ve indirgeme olarak iki ana başlık altında toplamak mümkündür. Oksitleme teknikleri, genel olarak klorla, klor dioksitle, hidrojen peroksitle ve ozonla uygulanmaktadır. Klorla yapılan renk gidermede sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Bu metot ile Cl^- iyonu boyarmadde molekülünün amino gruplarına hücum eder. Bu azo bağlarının kırılmasını başlatır ve hızlandırır. Bu metot, dispers boyarmaddeler için uygun değildir. Renk giderimine paralel olarak klor konsantrasyonunda da artma gözlenir.

Klordioksit klordan daha az etkili olup tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Ancak klordioksit reaktif, direk, disperse ve anyonik metalik boyar maddelere ise hayli etkilidir. Hidrojen peroksit normal şartlar altında oldukça yetersiz olmasına rağmen, asidik ortamda demir(II) ile Fenton reaktifini oluşturmaktadır. Fenton reaktifi hem çözünür ve hem de çözünmeyen boyar maddelerin rengini gidermede oldukça etkilidir ve oluşan reaksiyon sonucunda kimyasal oksijen giderimi de sağlanmaktadır. Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı ise işletme maliyetidir.

Yüksek oksidasyon potansiyeli ile ozon, 1970’li yıllarda arıtma proseslerinde öncü olmuştur. Bu metot, boyarmadde molekülündeki çift bağlara karşı etkili olup moleküldeki çift bağları kırarak daha küçük moleküller oluşmasını sağlar, bu da atığın rengini azaltır. Bu metodun en önemli avantajı, ozonun gaz halinde uygulanabilir olmasından dolayı atık suyun hacmini arttırmama ve çamur meydana getirmemektir [57]. Tekstil endüstrisi atık sularında ozonla kimyasal oksidasyon mekanizmasının uygulanması, KOİ gideriminden çok atık sulardan renk gidermeyi ve biyolojik ayrışabilirliği arttırmayı amaçlamaktadır. Özellikle asidik ve reaktif boyalarda, ozonla kimyasal oksidasyon aracılığıyla pH değerinden bağımsız olarak yüksek renk giderme verimlerine ulaşılmaktadır. Kükürtlü, disperse, küp ve pigment boyalar ise reaktif boyalara oranla çok daha yavaş bir şekilde ozonla tepkimeye girmektedir. Genelde ozonla gerçekleşen reaksiyonlar oldukça hızlı olmasına rağmen maliyet yüksektir.

2.3.6 Elektrokimyasal yöntemler

Bu metot 1990’ların ortalarında ortaya çıkan oldukça yeni bir yöntemdir. Bu yöntemin en önemli avantajı, kimyasal tüketiminin olmaması ve çamur oluşturmamasıdır. Sistem genel olarak alüminyum ya da demir bileşiklerinin floklayıcı bileşenlerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması temeline dayanır. Bu oluşan floklar kendi halinde çökebileceği gibi ortama, inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen çökeltmeden daha iyi bir çökeltme verimi sağlanabilir. Bu yöntem etkili ve ekonomik bir şekilde boya uzaklaştırılması ve yüksek verimli renk giderimi sağlamaktadır. Yüksek akış oranları boya uzaklaştırılmasında direkt bir düşüşe yol açar ve elektrik maliyeti de kimyasallara harcanan fiyatla kıyaslanabilir düzeydedir [57]. Bu teknoloji aynı zamanda, KOİ, toplam organik karbon, askıda katı madde ve ağır metallerin (bakır, molibden, çinko vb.) tekstil atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmakla beraber bu sistem kullanıldığında mutlaka bir başka konvansiyonel prosesle beraber kullanılmalıdır [49].

2.4 ADSORPSİYON

Sabit basınçta bir gazın veya buharın aktiflenmiş bir katı ile etkileşimi sonucunda gazın veya buharın hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncının düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulur. Bu olay gaz veya buharın katı içinde çözünmesi ya da katı yüzeyine tutunması şeklinde gerçekleşir.

Adsorpsiyon işlemi, klasik yöntemlerle arıtılması güç olan ve zehir, renk ve koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır. Bir gaz veya buharın katı ile etkileştiğinde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına “absorpsiyon (soğurma)”, katı yüzey üzerinde tutunması olayına ise “adsorpsiyon (yüzeye tutunma)” denir. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyor ise bu kez “sorpsiyon” olayından söz edilir. Gaz veya buharı tutan katıya “adsorplayıcı (adsorban)”, katının yüzeyine tutulan gaz veya buharına da “adsorplanan” adı verilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” denilmektedir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin, adsorpsiyona yol açan etken ortadan kalkınca, yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” denir [59],[60]. Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde yüzey gerilimini düşürmek amacıyla kimyasal ve fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemi olarak da tanımlanabilir.

Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlar ve zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada dururlar. Katı örgünün iç kısımlarında bulunan bir molekül diğerleri tarafından tamamen çevrilmiş olduğundan çekim kuvvetleri her yönde dengelenmiştir. Ancak yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest halde bulunmaktadır. Bu doymamış kuvvetler yüzey gerilimine yol açarlar. Katı yüzeyinden dışarı doğru uzanmış kuvvetler çevrelerindeki sıvı veya gaz içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddetini doğururlar. Daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekül diğerlerine kıyasla tercihli olarak tutulur ve adsorpsiyon oluşarak katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı doyurularak yüzey gerilimi düşer [61].

Adsorpsiyon olayının sebebi, adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Katı yüzeydeki iyonların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözeltide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilecek ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olacaktır. Böylece çözeltide çözünmüş maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşecektir. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplanmayacaktır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı da etkilidir. Adsorpsiyon olayı

oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır [59], [62], [63].

2.4.1 Adsorpsiyon Türleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine yerleşirken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler sonucunda iç yüzeydeki “kapiler kondenzasyon” adı verilen yoğunlaşma gerçekleşir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen etkileşme zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “Van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir [64].

Özellikle 1980’den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların tutulmaları önem kazanmaya başlamış ve bu tür olaylarda “biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)” olarak tanımlanmıştır [60].

Çözünmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak dört tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Bunlar; fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik adsorpsiyondur.

2.4.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmekte ve adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek mümkündür. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır.

Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız, moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile denetlenmektedir [60].

2.4.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen ve adsorban-adsorplanan arasında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 40–200 kJ/mol'dir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon genellikle oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ oluşturabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısı veren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna karşın, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir. Adsorplanmış tabaka monomoleküler kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşebilmektedir [60].

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde, kimyasal adsorpsiyonlar ise genellikle tersinmez bir süreçte ilerlemektedir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal bağlarla çok sıkı bir

şekilde bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.

2.4.1.3 İyonik adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine “iyon değişimi” adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel yöntemler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [62].

2.4.1.4 Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)

Atık sudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır. Atık su işlemlerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşumu, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu tarafından ileri sürülmüştür. Yapılan çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun sonucunda biyodegradasyon işleminin gerçekleştiği belirtilmektedir. Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözeltideki anyon ve kationların tutulması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi “biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)” olarak tanımlanmaktadır.

Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğin sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar.

Biyolojik desorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorban, çözünmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine

göre değişmekle birlikte olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerekleştii tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır [62].

2.4.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda çözünemeyen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofobik ve hidrofilik olan iki gurubu içeren bir molekülün hidrofilik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltildeki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni aynı özütüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbanın yapısı ve partikül boyutu, karıştırma hızı, adsorbanın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır.

2.4.2.1 Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbanın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poröz (gözenekli) hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbatın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarı da artmaktadır.

2.4.2.2 Adsorbanın Partikül Boyutu

Bir adsorban partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbanın dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su

arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür [65].

2.4.2.3 Adsorban Molekülünün Büyüklüğü

Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi, karbonda adsorpsiyon için uygun olan ince porları meydana getirir. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Mikro porların ($d < 2$ nm) hacminde adsorbat içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbanda makro porların ($d > 50$ nm) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun ($2 < d < 50$ nm) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

Birçok atık su farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin aktif karbon gözenekleri içerisine girmelerini engellemeleri tehlikesi vardır. Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bununla birlikte, hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlamaktadır.

2.4.2.4 Adsorbanın Çözünürlüğü

Adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbanın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorban-çözelti arasındaki bağın kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorban-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Polar olan bir madde polar bir adsorbant

tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde, adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşikler kolaylıkla adsorbe olabilirler.

2.4.2.5 pH

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

2.4.2.6 Adsorpsiyon Sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik oluşuna göre değişir. Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon hızını etkilemektedir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyona girenlerin ve ürünlerin tamamının standart durumda bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorpluyorsa, ΔH° pozitifdir ve reaksiyon endotermiktir. ΔH° değeri negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Prosesin standart molar Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Bir reaksiyonun itici gücü ΔG° ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi ΔS° aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (2.1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 \quad (2.2)$$

Negatif $\Delta G^0 =$ değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ($K>1$) ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tanımlanmış olup, bu eşitlik van't Hoft eşitliği olarak bilinmektedir.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.3)$$

Eşitlik farklı sıcaklık ve denge sabitlerinde integrali alınırsa, eşitlik 2.4 elde edilir.

$$\frac{\ln K_1}{\ln K_2} = \frac{-\Delta H_{ad}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (2.4)$$

Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine ($\ln(K)$) $1/T$ 'ye karşı verileri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ΔH_{ads}^0 'yı verir.

2.4.2.7 Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı en önemli etmendir [66].

2.4.3 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorban ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun

fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumunda çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model izoterm eşitliğini ortaya koymuştur.

Adsorpsiyon izotermi uygulamalarında yaygın olarak su ve atık sularda kirleticilerin, adsorpsiyon davranışlarını tanımlamada kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atık suda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbanın verilen atık suyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağı, adsorbanın adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içindeki adsorbanın ömrünü tahmin etmede kullanılır.

İzoterm çeşitli miktarlardaki adsorbanın veya farklı konsantrasyonlardaki atık suyun sabit miktardaki su numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir. Adsorplayıcının en önemli özelliklerinden biri adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (denge anındaki birim adsorban üzerinde biriken madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyonla artar. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak zor olduğundan, küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir su ve atık su arıtımında en fazla kullanılan izotermeler Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermeleridir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi uygunluk gösterdiği için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine uygulanmasıyla bulunur. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturması izoterm çeşidi hakkında bilgi verir. r^2 'si 1'e yakın değer alan izoterm o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izotermde de uygun olabilir [67].

2.4.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorban üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabaka şeklinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorban

yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır.

Adsorbanın toplam yüzeyi S, herhangi bir andaki moleküller tarafından örtülen yüzey kesri Θ ile gösterildiğinde serbest yüzey $(1 - \Theta) \cdot S$ olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı konsantrasyon ile orantılıdır. Buradan, moleküllerin adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon hızı, serbest yüzey kesri ve adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlıdır. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir. Eğer, C_s , adsorplanan madde konsantrasyonu k_a adsorpsiyon ve k_d desorpsiyon orantı sabiti olarak ifade edilecek olursa, dt zamanında;

$$k_a C_s (1 - \Theta) S dt = k_d \Theta S dt \quad (2.5)$$

$$q_s = q_m \Theta = \frac{K_L C_s}{1 + K_L C_s} \quad (2.6)$$

şeklinde yazılır. Burada $K_L = \left(\frac{k_a}{k_d}\right)$ şeklinde tanımlanır. Adsorban birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, örtülen yüzey kesri ile orantılıdır. Bu eşitlik Langmuir adsorpsiyon izotermi olarak bilinir ve aşağıdaki şekilde tanımlanır. Eşitlik (2.6) lineer hale getirilirse, eşitlik (2.7) elde edilir.

$$\frac{C_s}{q_s} = \left(\frac{1}{q_m}\right) C_s + \left(\frac{1}{q_s} K_L\right) \quad (2.7)$$

$$q_s = \left(\frac{C_0 - C_s}{m_s}\right) V \quad (2.8)$$

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilere, C_s/q_s değerleri C_s değerine karşı grafiğe geçirildiğinde doğru eğiminden q_s ve kaymadan K_L bulunur. Bu eşitliklerde;

q_s : Denge de birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 : Kirleticinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

m_s : Çözeltideki adsorbentin miktarı (mg),

C_s : Dengede adsorplanamadan çözeltide kalan çözünen miktarı (mg/L),

V: Çözelti hacmi (ml),

K_L : adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili bir sabit veya (L/mg) değeridir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminde C_s 'nin değerinin çok küçük olması durumunda izoterm eşitliğinde paydadaki ifadede $1 \gg K_L \cdot C_s$ olduğundan; bu terim ihmal edilebilir.

Langmuir izoterm eşitliği: $q_s = \alpha_L \cdot K_L \cdot C_s$ olacaktır. Bu eşitlik Henry kanununu ifade eden eşitliktir. Langmuir izoterm eşitliğinde C_s 'nin çok büyük olması halinde ($K_L \cdot C_s \gg 1$) ise, $q_s = \alpha_L$ olacaktır [67].

2.4.3.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu denklem, Langmuir eşitliğindeki enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur, adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$q_s = K_F C_s^{\frac{1}{n}} \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte K_F ve $1/n$ Freundlich izoterm sabitleridir

Freundlich eşitliği temelde ampiriktir ve verilerin tanımlanmasında faydalıdır. Veriler genellikle eşitliğin logaritmik formuna uyar. Eşitliğin logaritması alınırsa eşitlik (2.10) elde edilir.

$$\log(q_s) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_s \quad (2.10)$$

K_F : Adsorbanın adsorplama kapasitesi

$1/n$: Adsorpsiyonun kuvvetidir

Doğrunun eğimi $1/n$ doğrunun orijinden uzaklığı $C = 1$ için ($\log C = 0$) olacağından $\log K_F$ değerini verecektir. Orta konsantrasyonlardaki deney verileri genellikle Langmuir ve Freundlich denklemlerine uymaktadır. Ancak Freundlich Langmuir denkleminde

farklı olarak çok düşük konsantrasyonlarda lineer bir adsorpsiyon ifadesine ulaşamaz. Çok yüksek konsantrasyonlarda Langmuir denkleminde benzerlik gösterir. Çünkü yüzey tamamen kaplandığında $1/n$ bir limite yaklaşır.

Langmuir eşitliği adsorpsiyon verilerini Freundlich eşitliği kadar doğru tanımlayamaz. Çünkü deneysel olarak belirlenen α_L ve K_F değerleri tüm konsantrasyonlarda sabit değildir. Adsorbe edici yüzey heterojen olmasına rağmen model geliştirilirken homojen kabul edilmiş ve adsorbe olan moleküller arası etkileşim ihmal edilmiştir [67].

2.4.3.3 Tempkin Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterminden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan Temkin izotermidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$q_s = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_s) \quad (2.11)$$

eşitlik 2.11 lineerleştirildiğinde

$$q_s = \frac{RT}{b} \ln a_T + \frac{RT}{b} C_s \quad (2.12)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte $RT/b = K_T$ şeklinde tanımlanır ve eşitlik 2.13 elde edilir.

$$q_s = K_T \ln a_T + K_T \ln C_s \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte

R: gaz sabiti (J/mol K),

T: sıcaklık (K),

a_T : Toth sabiti (L/g)'dir.

q_s değerleri, $\ln C_s$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri bulunur [67].

2.4.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorban-adsorbat temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Burada üç adsorpsiyon kinetik modeli kullanılmıştır.

2.4.4.1 Lagergren Kinetik Modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetik model olan Lagergren kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\log(q_s - q_t) = \log q_s - (K_{ad} / 2.303)t \quad (2.14)$$

Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir.

Bu eşitlikte;

K_{ad} : Lagergren ampirik kinetik hız sabiti (dak^{-1}),

q_s : Dengede adsorplanan adsorban miktarı (mg/g),

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

Bu eşitliğe göre $\log(q_s - q_t)$ ve t'ye karşı grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize K_{ad} katsayısının değerini verecektir.

2.4.4.2 Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_s - q_t)^2 \quad (2.15)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integrali alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilir

$$\frac{1}{(q_s - q_t)} = \frac{1}{q_s} + kt \quad (2.16)$$

Bu eşitlik ters çevrilip düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_s} + \frac{1}{q_s} t \quad (2.17)$$

Bu eşitlikte;

k: Yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g mg /saat).

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g),

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

Bu eşitlikte (t/q_t) – t'ye karşılık grafiğe geçirilirse k hesaplanır.

2.4.4.3 Partikül içi Difüzyon

Adsorpsiyon sisteminde partikül içi difüzyon kinetik modeli ilk olarak tarafından tanımlanmıştır. Adsorpsiyon hızını belirleyen basamak için kullanılır ve eşitlik (2.18)'de gösterilmiştir.

$$q_t = k_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

bu eşitlikte;

k_{id} : Partikül içi difüzyon sabiti

q_t 'ye karşılık $t^{1/2}$ grafiğe geçirilirse eğimden k_{id} adsorpsiyon sabiti elde edilir [67].

2.5 KİLLER

Kilin tanımı ilk defa 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastiklik, tane boyutu ve pişirilince sertleşmeyi içeren esaslar çoğunlukla sabit kalmışsa da, bu tanım günümüze kadar birçok kez değiştirilmiştir. Kil; doğal olarak oluşmuş, ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su ile karıştırılınca plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen malzemedir. Kildeki ortak fazlar, plastiklik yapmayan materyaller ve organik maddeler içerebilir. Kil mineralleri kolayca ve bol miktarlarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de sentetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadır [68].

Ufak boyutlara ayrılan taş ve madenlerin büyük bir kısmı su veya diğer çözücülerle kimyasal yolla etkileştiklerinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna rağmen, küçülen ama taneli yapılarını koruyan maddeler kili meydana getirirler. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere

magnezyum, demir ve titanyum gibi elementlerin oluşturduğu yapılardır. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözünmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler. Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle de “killer” oluşur. Kil kütleleri; etkili kil minerallerine bağlı olarak kaolin, sepiyolit, montmorillonit, smektit, bentonit vb. gibi özel kil isimleri alırlar.

Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanırlar. Birçok kil alüminyuma ek olarak özellikle magnezyum ve demir içerir. Bazıları ise hiç demir bulundurmaz.

Killerin basit formülleri prensip olarak $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $HAISi_2O_6$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak minerallerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmez. Gerçek bileşimler asla bu kadar basit değildir. Bununla birlikte bu formüller Si/Al oranındaki değişimi ve su miktarının bağlı miktarını gösterir. Bileşim ve özellikler arasında doğrudan bir bağıntı yoktur. Çeşitli elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, adsorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilirken, çok farklı bileşimlerdeki killer benzer özellikler gösterebilirler.

Doğadaki killer, iki veya daha çok kil mineralinin karışımıdır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemesi, organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içermektedir. Bununla birlikte küçük miktardaki bir bileşen ile kilin özellikleri büyük ölçüde değişebilir. Özellikle kildeki montmorillonit yüzdesi, kilin plastisitesini önemli ölçüde değiştirebilir.

Killer, yüksek yüzey alanlarından dolayı iyi adsorplama özelliği gösterirler. Ancak hidrofilik karakterde olduklarından suda fazla çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler hariç, organik moleküllere karşı gösterdikleri adsorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür.

Kil parçacıkları tamamen veya kısmen koloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun sürelerde süspansiyon halinde kalabilirler. Elektrolitler tarafından floküle edilebilirler, çözeltiden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde bir değişiklik olduğundan diğerleri ile yer değiştirebilirler. Aynı zamanda

küçük boyutlarının etkisiyle, kil partikülleri su ve organik maddeleri adsorplama yetenekleri sebebiyle plastik olurlar, diğer bir deyişle ıslanmışta biçimlendirilebilirler.

Killer hakkında modern bilgilerin çoğu XRD analizleri ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmiştir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanabilir, kimyasal bileşimdeki anormallikler açıklanabilir.

2.5.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre; amorf (allofan grubu), kristal yapıda (iki tabakalı ve üç tabakalı gruplar), karışık tabakalı (klorit grubu) ve zincir yapılı olanlar (atapuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılırlar [69].

2.5.1.1 Amorf yapıdaki kil mineralleri

Amorf yapıda olan kil minerallerine örnek olarak kimyasal bileşimi $x\text{Al}_2\text{O}_3y\text{SiO}_2z\text{H}_2\text{O}$ şeklinde gösterilen allofan grubu verilebilir. Allofanın bileşimindeki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0,5-1,8 arasında olup bu oranla ters orantılı olarak yapısındaki gibsit miktarı artmaktadır. Saf olduğu zaman renksiz ve saydam, yabancı madde karışığında ise rengi; mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir [69].

2.5.1.2 Kristal yapıdaki kil mineralleri

- **İki tabakalı olanlar**

Bir tetrahedral ve oktahedral tabakadan oluşan çift tabaka, 7,1 Å kalınlığındadır. En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinitir. Kaolinitin kristal yapısı tabakalarının üst üste dizilmesinden oluşmakta ve her tabaka biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı yaprağın bileşimi ile oluşmaktadır. Kaolinitin yapısal formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olup, kuramsal bileşimi % 46,54 SiO_2 ; % 39,50 Al_2O_3 ve % 13,96 H_2O şeklindedir. Kaolinitin kristal yapısına, çok az süstitüye grup bağlanabilmekte ve bu da alüminyumun yerine çok az miktarda demir veya titanın geçmesiyle olmaktadır [69].

- **Üç tabakalı olanlar**

Üç tabakalı killer arasında sınıflandırma, tabakaların birbirinden ayrılabilme kolaylığına dayanarak yapılır. Bu nedenle üç tabakalı killer kendi aralarında genişleyen ve genişlemeyen kristal yapılı killer olarak ikiye ayrılır. Genişleyen kristal yapılı kil minerallerinden birisi olan montmorillonit kristali, alt ve üstten iki silika tabakasıyla

kuşatılmış bir gipsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle oluşmuştur. Silis ve gipsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Montmorillonit yapısındaki kristal üniteleri birbirine H₂O ve katyonlarla bağlanmış olup kristallerin çapları 0,01-2 µm arasında değişmektedir. Kristal üniteleri arasındaki uzaklık kolayca genişleyebildiğinden katyonlar ve su molekülleri üniteler arasına girebilmektedir.

Genişleyen kristal yapılı kil minerallerinden bir diğeri olan ve büyük ölçüde montmorillonit ve montmorillonitden izomorfik iyon değişimleriyle türemiş olan beidelit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere çoğunlukla bentonit adı verilmektedir. Bentonitler içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok su ile şişerler. Bentonitlerin suya karşı oldukça duyarlı olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce büyük ölçüde genişlemeleri ve oluşturdıkları süspansiyonların bazik olması karakteristik özellikleridir.

Genişlemeyen kristal yapılı kil minerallerinin en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir. İllitin yapısal formülü $K_{1,6}Al_4(Si_6,4Al_{1,6})O_{20}(OH)_4$ şeklinde olup yapısı trioktahedral, 2:1 (T:O:T) olarak düzenlenmiştir. İllitin kimyasal ayrışmasında tetrahedral tabakadaki beş Si'dan birinin yerine Al geçmiştir. Oktahedral tabakadaki Al⁺³ ve Mg⁺² iyonları, Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonları ile yer değiştirirler. İllitler ince taneli mikalara bağlı olarak bulunmakta ve silikat tabakaları arasındaki eksik olan K'ların yerini ise su doldurmaktadır. İllitler doğada en yaygın olarak bulunan kil mineralleridir [69].

- **Karışık tabakalı olanlar**

Farklı tetrahedral ve oktahedral yapılar arasındaki yakın benzerlikler, tabakaların düzenli ve düzensiz olarak karıştıkları karışık tabakalı minerallerin oluşumuna neden olmaktadır. Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygın olanı yeşil renkli ve demirce zengin olan kloritlerdir. Bunlar yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebildikleri için birçok klorit türü oluşmuştur. Kloritin yapısı, trioktahedral mika tabakaların brusit yapısında bir bağlayıcı ile bağlanarak yinelenmesinden oluşmaktadır. Kloritin formülü $[(Mg_{10}Al_2)(SiAl_2)O_{20}(OH)_{16}]$, dioktahedral, 2:1 (T:O:T) + brusit] şeklindedir [69].

- **Zincir yapılı olanlar**

Zincirli yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolittir. Formülü $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olan sepiyolit, yapısında magnezyum hidrosilikat içeren doğal bir kil mineralidir [69].

2.6 Bentonit

Bentonit, smektit grubu kil minerallerinin oluşturduğu bir kildir. Esas yapısı montmorillonit olup, kilin % 60-95'ini bu mineral oluşturur [70]. Bazı bentonitler ise aynı grubun saponit ve hektorit adlı mineralleri tarafından meydana getirilmiştir. Formülü $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Ancak başlangıç minerali montmorillonit ise ki çoğunlukla böyledir, bu mineralin yapısındaki kalsiyum, sodyum ve magnezyum'u içerir.

Ham bentonit kaolin kıvamında, yumuşak ve parçaları kırılmaya uygundur. Ele sürülünce yağsı bir görünüşle yayılır ve yüzeye yapışır. Beyaz, açık sarı, yeşilimtrak sarı, pembemsi bej veya açık pembe renkli olabilir. Çok ince tanelidir. Bentonitler içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok su ile şişerler. Na-bentonit, su ile etkileştiğinde 5–10 kata kadar şişebilen, ağırlıklı olarak sondaj sanayi, döküm sanayi ve inşaat sanayinin kullanılan bentonit türüdür. Ca-bentonit, su etkileştiğinde 2–3 katı kadar şişebilir ve kedi kumu ile gıda sektöründe berraklaştırma amacı ile kullanılır. Şişen bentonitlerin sulu çözeltilerinde pH değeri 8,5–9,5; şişmeyen bentonitlerde ise bu değer 4–7 arasındadır. Şişen bentonitler yeşil, gri ve krem renginde; şişmeyenler ise yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarında renkler almaktadır.

Ticari bentonitler H_2SO_4 'e karşı gösterdikleri reaksiyona göre dört gruba ayrılmaktadırlar.

a. Alkali bentonitler: Bunlar birbirlerinin yerlerini kolayca alabilen alkali bazları içerirler. Bu bakımdan, H_2SO_4 ile etkileştiklerinde yapıları bozulmaz; kaybolan alkali yerine başka bir alkali tuz katılarak tekrar eski hallerine kavuşturulurlar.

b. Alkali yarı bentonitler: Alkalilerin kolayca yer değiştirebilme özelliği bunlarda da vardır. Ama asitle etkileştiklerinde özellikleri değişir.

c. Toprak alkali bentonitler: Yer değiştirebilen toprak alkali bazları içerirler ve alkali tuz ile reaksiyona girdiklerinde bentonit özelliği kazanabilirler.

d. Toprak alkali yarı bentonitler: Asitle işleme sokulduktan sonra alkali bentonit özelliği kazanamazlar [71].

Bentonitler endüstride çeşitli kullanım alanları olan birçok ticari ürünün bileşenidir.

Bentonitin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Demir veya başka metallere hazırlanan döküm kalıplarının yapımında, döküm kumunun birbirine bağlanmasını sağlamak amacıyla bunlardan yararlanılmaktadır. Ortaya çıkan kalıplar daha fazla dayanıklı, uygun derecede refrakter karakterli ve üretim sırasında kendi üstlerine yansıyacak çeşitli gazları geçirir özellikte olacaklardır.
- Kâğıt hamuruna katıldığında, ince yapılı, dayanıklı ve temiz yüzeyli kâğıdın elde edilmesi sağlamaktadır. Bunun için bentonitin topraksız, sabun kayganlığında ve beyaz renkte olması gerekmektedir.
- Bentonitlerden dispersiyon ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstriyel atık suların arıtımında yararlanılmaktadır.
- Muşamba, perde kumaşı, kordon vb. malzemenin üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Lastik üretiminde de yine dolgu maddesi olabilirler ama özellikleri farklıdır.
- Seramikçilikte ek hammadde olarak yararlanılır. Ancak iyi cins ve beyaz renkte olmalıdırlar. Bunlardan yararlanılarak üretilmiş olan seramik malzemeler hem plastisite kazanmış hem de dayanıklılıkları artmış olur.
- Refrakter killere karıştırılarak refrakter malzeme üretiminde kullanıldıklarında, üretilen cihazların 3–4 misli dayanıklılık kazandığı görülür.
- Bentonit eklenmesi, çimento ve beton harçlarının homojen olmasını sağlamakta, hava ve su geçirme özelliğini ve donma zamanını azaltarak betonun dayanımını arttırmaktadır.
- Bir diğer önemli kullanım alanı ise petrol endüstrisidir. Bu alanda bentonit başlıca sondaj çamuru, alkilleme ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır.
- Bentonit, ayrıca, kurşun kalem, renkli kalem, pastel boya, camcı macunu, macun, tutkal yapımında dolgu veya ara madde olarak kullanılır.
- Alçılarda donma süresini kısaltıcı madde olarak yararlanılır.

- Morfin, kokain ve nikotin toksisitesinde bentonitler antidotal etki göstermektedir. Radyolojik ölçümler için kullanılan BaSO_4 süspansiyonlarını iyileştirmektedir. Ayrıca bentonit, bazı antibiyotiklerin kararlılığının artırılmasında, saflaştırmada, vitamin derişimlerinin hazırlanmasında, krem ve diş macunu üretiminde de kullanılmaktadır.
- Demir çelik sektöründe demirin paletlenmesi amacıyla kullanılır.
- Bentonit doğrudan temizleyici bir madde olup, saf haliyle sabunun % 20–50'si kadar etkilidir. Bu bakımdan, sabun veya diğer temizleyicilerin yapımında da geniş şekilde bentonitten yararlanılır.
- Şarap, likör, bira, meyve suları ve sirkeye bulanıklık veren bazı yabancı maddelerin gideriminde bentonit kullanılmaktadır. Yağ endüstrisinde kullanılan ağartma toprakları da aktifleştirilmiş bentonitlerdir. Ayrıca şeker kamışı şerbetinin renginin gideriminde, saflaştırılmasında ve berraklaştırılmasında kireçle birlikte bentonit de kullanılmaktadır.
- İnşaat sektöründe geçirimsiz tabaka ve zemin stabilizasyonunda bentonitten yararlanılır.
- Yangın söndürücüler, boya endüstrisi ve birçok kimya endüstrisinde bentonit katalizör olarak kullanılabilir.
- Yüksek kasyon değişim kapasitelerinden dolayı bentonitik killer ^{137}Cs ve ^{90}Sr izotoplarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar.

2.7 Killerin Modifikasyonu

Kil mineralleri, kolloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir spesifik yüzey alanına sahiptir ve bunların modifikasyon ile adsorpsiyon özellikleri önemli ölçüde artmaktadır. Doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değildir. Doğal killerin değişebilen inorganik kasyonları (örneğin; Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi) suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırır. İnorganik kasyonların uzun hidrokarbon zincirli alkil amonyum tuzlarıyla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organa-killeri oluşturur. Bu işlem sırasında, organik kationun alkil grupları tabakalar arasına bağlanır. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur [72].

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon,
- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi,
- Organik katyonlarla iyon değişimi,
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi,
- Organik bileşiklerin aşılanması,
- Asitler ile reaksiyon,
- değişik poli(hidroksimetal) katyonlar ile işlemler,
- Partikül içi polimerizasyon,
- Dehidroksilleme ve kalsinasyon,
- Kil minerallerinin işlenmesi,
- Lipofilizasyon, ultrasound ve plazma gibi fiziksel işlemlerdir.

Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Genel olarak iyon değişimi ile modifikasyon, iki temele dayanmaktadır. Bunlar;

- Birinci kategori organa-kil olarak tanımlanmakta ve doğal iç tabaka katyonlarının tetrametilamonyum [73], dodesiltrimetilamonyum [74] ve hekzadesiltrimetil amonyum [75] gibi organa-katyonlar ile yer değiştirmesiyle elde edilmektedir.
- İkinci kategori metal oksit bazlı killeri içermekte olup, bunlar iç tabaka katyonlarının büyük yüklü polimerik metal türleriyle yer değiştirmesiyle sentezlenmektedir. Bu amaçla farklı poliokzokatyonlar (Al^{+3} , Ni^{+2} , Mg^{+2} vb.) ve çoklu metalik türler kullanılmaktadır [76, 77].

Alkil amonyum iyonlarıyla iyon değişimi; kil minerallerini ve killeri organik çözücüler içerisinde dağılabilir hale getiren ve bunların bazı işlemlerde hidrofobik malzemelerle yarışabilir hale gelmesine yardımcı olan ve iyi bilinen bir yöntemdir.

Kil mineralleri polar organik bileşikleri iç tabakalarında adsorplayabilirler. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin sulu çözeltisi iki faza ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi yüzey aktif maddece zengin, diğeri ise su yönünden zengindir. Eğer killer

iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ile etkileşirse, yüzey aktif maddece zengin hale gelmektedir [78].

Endüstride özellikle boyarmadde içeren atık suların arıtılmasında asitle aktive edilmiş killerin kullanımı oldukça yaygındır. Bunların, anyonik boyaları adsorplama gücü son derece yüksektir. Seyreltik boya çözeltisindeki boya moleküllerinin asit-bentonit yüzeyine ilgisi yüksek olduğu için, bunlar yüzeyde tamamen adsorplanırlar [64]. Sülfürik asit ile aktivasyon sırasında boya molekülleri sülfat grupları ile olabildiğince yakın bir şekilde tek tabaka oluştururlar. Aynı zamanda ortamdaki fazla protonlar da asit aktivasyonu sırasında uzaklaştırılmaktadır [79].

2.8 UV Spektrofotometre

2.8.1 UV-Vis Spektrofotometrinin Çalışma Prensibi

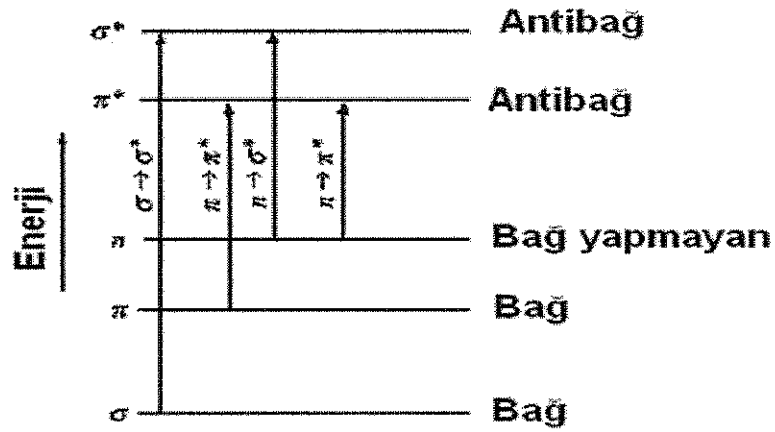
160–780 nm dalga boyları arasındaki ışığın β ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorpsiyonunun (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküller absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayinlerinde kullanılır. UV spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

UV’ de geçişler:

π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)

d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)

Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)



Şekil 2.10 Organik moleküllerin olası elektronik geçişleri

2.8.2 UV Spektrofotometre

UV spektrofotometresi tek ya da çift ışık kaynaklı olabilir. Tek ışık yollu spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışık yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve de ışık yolu açılarak % 100 geçirgenlik ayarı yapılır. Aynı dalga boyunda analit içeren çözeltinin absorbansı ölçülür.

Çift ışık yollu cihazlarda her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddete iki demete bölünerek birinin ölçülecek örneğe diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm süresi azaltılır. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur.

2.8.3 Işık Kaynakları

UV ve GB (Görünür bölgede) de Döteryum, W, H₂, Civa buhar ve Xe lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten (W) lambası görünür ve yakın IR arasında ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan ışık bir siyah cisim ışıması olup, 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. UV bölgede en çok kullanılan (180-380 nm) hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mm Hg) H₂ veya D₂ gazı içeren bu lambalarda 40 V luk doğru akım uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir. Xe ark lambası 150-700 nm de ışık yayar. Civa buhar lambası her iki bölgede de ışıma yayar.

2.8.4 Monokromatörler

Birçok spektroskopik yöntemde ışınların dalga boyunu sürekli olarak değiştirmek istenir veya gerekir. Bu işlem, spektrum taranması olarak adlandırılır. Monokromatörler spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemlerdir. UV-görünür ve IR ışınlar için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağ veya prizmalar içerirler. Ancak bu bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir.

2.8.5 Dedektörler

Dedektör terimi basınç, sıcaklık, elektriksel yük, elektromanyetik ışın, nükleer ışın, tanecikler veya moleküller gibi parametrelerden birinin çevresindeki değişimleri algılayan, kaydeden veya gösteren bir mekanik, elektriksel veya kimyasal düzeneği ifade eder.

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzeneklerdir. UV-görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır:

—Fotovoltaik dedektörler

—Fototüp

—Foto çoğaltıcı tüp

2.8.6 Lambert-Beer Yasası ve Beer Yasasından Sapmalar

Monokromatik bir ışın demeti dik açı ile b cm kalınlığındaki bir madde çözeltisine gönderildiğinde ışının şiddetindeki azalma üç şeye bağlıdır:

- Gelen ışının I_0 şiddetine,
- Absorplayıcı maddenin çözeltideki c konsantrasyonuna,
- Madde tabakasının ışının geçtiği yöndeki kalınlığına

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-abc} \quad (2.19)$$

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = abc = A = -\log T \quad (2.20)$$

I: Yansıyan ışın, I_0 : Gelen ışın, T : % geçirgenlik, A: Absorbans, a: Absorptivite (L/g.cm), b: Çözelti kalınlığı (cm), c: Konsantrasyon (g /mL)

Eşitlikte konsantrasyon c, mol/L alınır a yerine ϵ , yani molar absorptivite adını alır.

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (2.21)$$

ϵ : molar absorptivite (L/mol.cm)

Beer Kanunu genellikle 0,01 M'dan büyük derişimlerde doğrusallıktan sapar. Yüksek derişimlerde absorpsiyon yapan moleküller arası uzaklık azalır ve moleküllerin yük dağılımı bozulur. Bu da absorpsiyonu etkiler, çözeltilerin seyreltilmesi bunu giderir.

Analitin ayrışması durumunda ise kimyasal sapma görülür. Bu genellikle asit/baz indikatörlerinin sulu çözeltilerinde gözlenir.

Ayrıca monokromatörün dalga boyunu tam olarak ayıramadığında az da olsa sapma görülür. Prizma, mercek ve filtrelerin yüzeyinde oluşan kaçak ışınlar da sapmalara neden olur. Aletsel sapmalarda daima düşük absorbans okuması gözlenir.

2.8.7 UV Spektroskopisi'nin Uygulamaları

Genellikle kantitatif ve kalitatif amaçlı uygulamaları vardır. Kalitatif analizde sınırlı bir uygulama alanı bulunmaktadır. Çünkü burada absorpsiyon maksimum ve minimumların sayısı çok azdır. Bu da kesin bir kalitatif analiz yapmayı zorlaştırır.

Kantitatif analiz içinse en yararlı ve en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Beer yasası kullanılarak maddeyle ilgili kantitatif tanımlamalar yapılmasına yardımcı olur.[80]

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler

3.1.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasal	Temin edilen firma
N,N-Dimetilheksadesilamin	Fluka
N,N-Dimetiltetradecilamin	Fluka
N,N-Dimetildodesilamin	Fluka
N,N-Dimetiloktilamin	Fluka
1,6-Dibromoheksan	Fluka
Etanol	Riedel
Aseton	Riedel
Dietil eter	Riedel
Amonyak	Merck
Hidroklorik asit	Merck
Hidrojen peroksit	Merck
Sülfürik asit	Merck

Deneysel çalışmalarda bidistile su kullanılmıştır.

3.1.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Çizelge 3.2 Deneylerde kullanılan cihaz ve yardımcı gereçler

Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	Üretici ve Model
UV-Vis spektrofotometre	Agilent 8453 Technologies
Orbital çalkalayıcı	GFL 3015
Santrifüj cihazı	Hettich EBA 20
Su banyolu çalkalayıcı	GFL 1083
pH-metre	Inolab WTW pH 720

3.2 Deneylerde Kullanılan Adsorban

Bentonit Türkiye’de bulunması kolay ve ucuz, ayrıca doğal olduğundan dolayı adsorban malzeme olarak seçilmiş ve seçilen organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Organik maddelerin tutunmasını arttırmak için doğal bentonit yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiştir. Kullanılan Reşadiye yöresine ait doğal bentonite ait özellikler Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Çalışmalarda kullanılan doğal bentonitin kimyasal analizi

Bileşim	% İçerik
SiO ₂	53,72
Al ₂ O ₃	19,12
CaO	5,28
(FeO+ Fe ₂ O ₃)	4,93
Na ₂ O	3,64
MgO	3,29
TiO ₂	0,85
K ₂ O	0,44
MnO	*
P ₂ O ₅	*
K.K.**	8,75

* Tayin edilemedi

** K.K: Kızdırma kaybı

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında bentonit modifikasyonu için organik yüzey aktif maddeler hazırlandı. Bentonit hazırlanan yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmesinin ardından bidistile su ile standart, analitik saflıkta Sirius Blue ve İndigo Karmin boya çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ile optimum koşullar belirlenmiştir. Sirius Blue ve İndigo Karmin'in modifiye bentonit ile uzaklaştırılmasında bazı parametreler incelenmiştir. Bu parametreler; adsorban miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, karıştırma hızı ve pH'tır. Bu koşullar belirlendikten sonra da kinetik çalışma yapılmıştır. Elde edilen uzaklaştırma sonuçlarına göre de Langmuir ve Freundlich eşitlikleri kullanılarak izotermier elde edilmiştir.

3.2.1 Adsorbanların Yüzey Aktif Maddeler ile Modifikasyonu

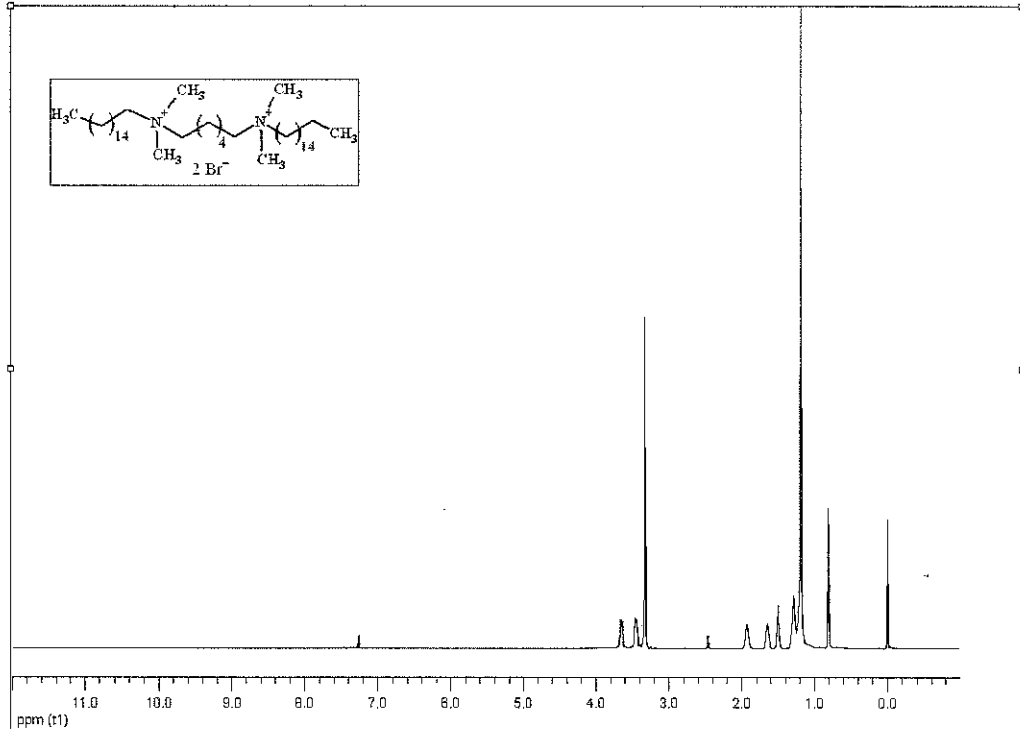
Doğal bentonit modifikasyonu için karbon sayısı 8-16 arasında değişen katyonik uçlar ile karbon sayısı 6 olan ara bağlayıcı içeren dimerik (gemini) yüzey aktif maddeler ile (GYAM) çalışılmıştır. Bu çalışmada $C_{18}H_{39}N$, $C_{16}H_{35}N$, $C_{14}H_{31}N$ ve $C_8H_{23}N$ kimyasalları katyonik uç olarak, $C_6H_8Br_2$ ise ara bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

GYAM sentezinde Bagha ve arkadaşlarının metodu uygulanmıştır[81]. Ara bağlayıcı ve katyonik uçlar 1:2 oranlarında kuru etanolde çözülmüş, elde edilen çözelti azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Karışım soğutulduğunda çöken GYAM kristalleri süzildükten sonra safsızlıklardan arındırma amacıyla aseton ile yıkanarak etil alkol-dietil eter (1:2) karışımından kristallendirilmiştir.

Bentonit GYAM ile modifikasyonunda Kuleyin'in metodu izlenmiştir[82]. Elde edilen GYAM'ların bentonit bağlanması işlemi için seçilen GYAM 0,03 mol/L konsantrasyonunda 100 mL etanolde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltiye 10 g bentonit eklenmiş ve karışım 24 saat mekanik karıştırıcıda karışmaya bırakılmıştır. 24 saat sonunda karışım süzölmüş ve süzöntü modifiye bentonit bağlanmamış GYAM'ların giderilmesi amacı ile sırasıyla etanol, distile su ve son olarak etanol ile yıkanarak 50 °C'ye ayarlanmış etüvde kurumaya bekletilmiştir. Kuruyan modifiye bentonit ezilerek toz haline getirilmiş ve adsorpsiyon çalışmaları için kullanılmıştır.

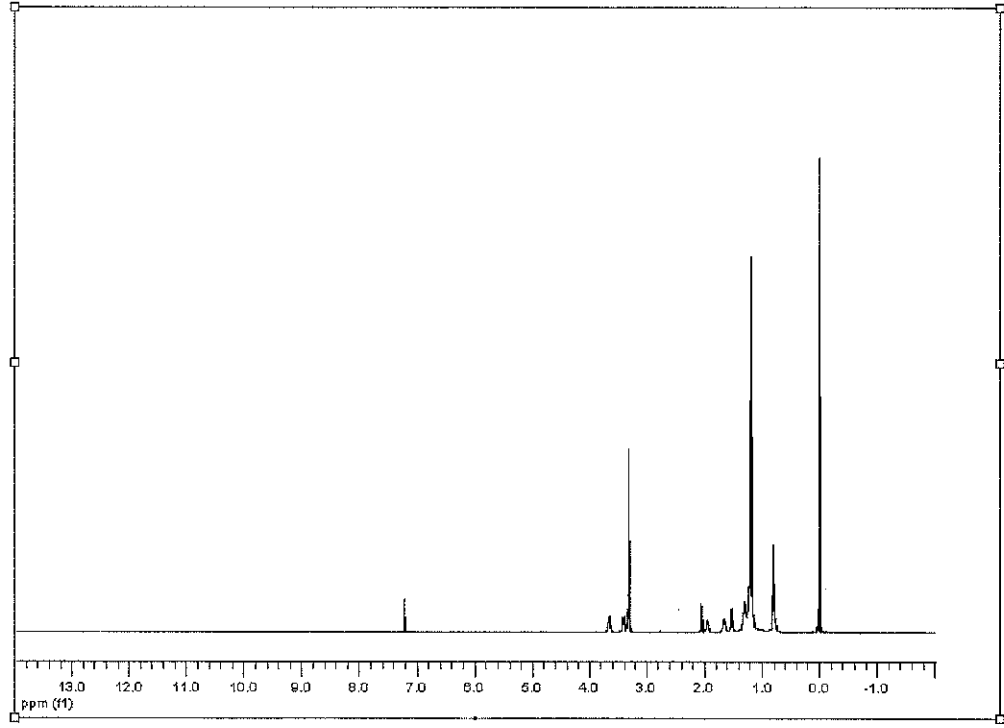
3.3 NMR Spektroskopisi

Şekil 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'de verilen GYAM NMR spektrumlarından, sentezi yapılan, 16-6-16, 14-6-14, 12-6-12 ve 8-6-8 GYAM'larının elde edildiği görülmüştür.



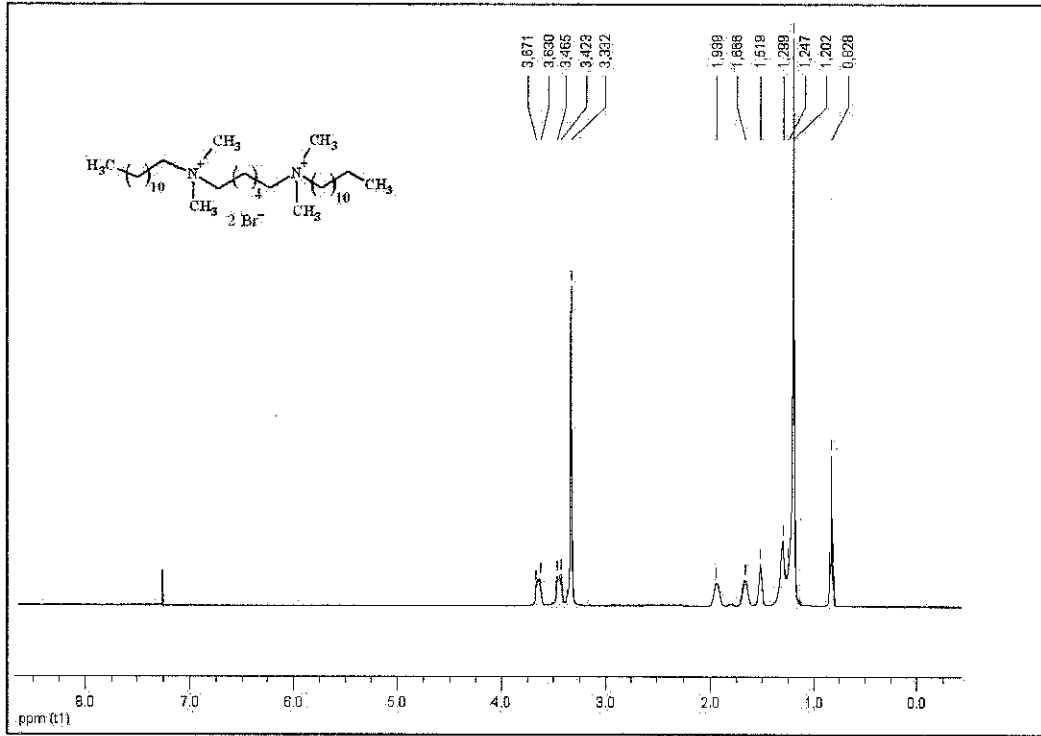
Şekil 3.1 16-6-16 GYAM'a ait NMR spektrumu

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 0,81$ (t, $J=6,8$ Hz, 6H, CH_3), $\delta = 1,20$ (m, 44H, CH_2), $\delta = 1,28$ (brs, 8H, CH_2), $\delta = 1,49$ (brs, 4H, CH_2), $\delta = 1,65$ (brs, 4H, CH_2), $\delta = 1,92$ (brs, 4H, CH_2), $\delta = 3,32$ (s, 12H, N-CH_3), $\delta = 3,44$ (m, 4H, CH_2), $\delta = 3,64$ (m, 4H, CH_2) ppm



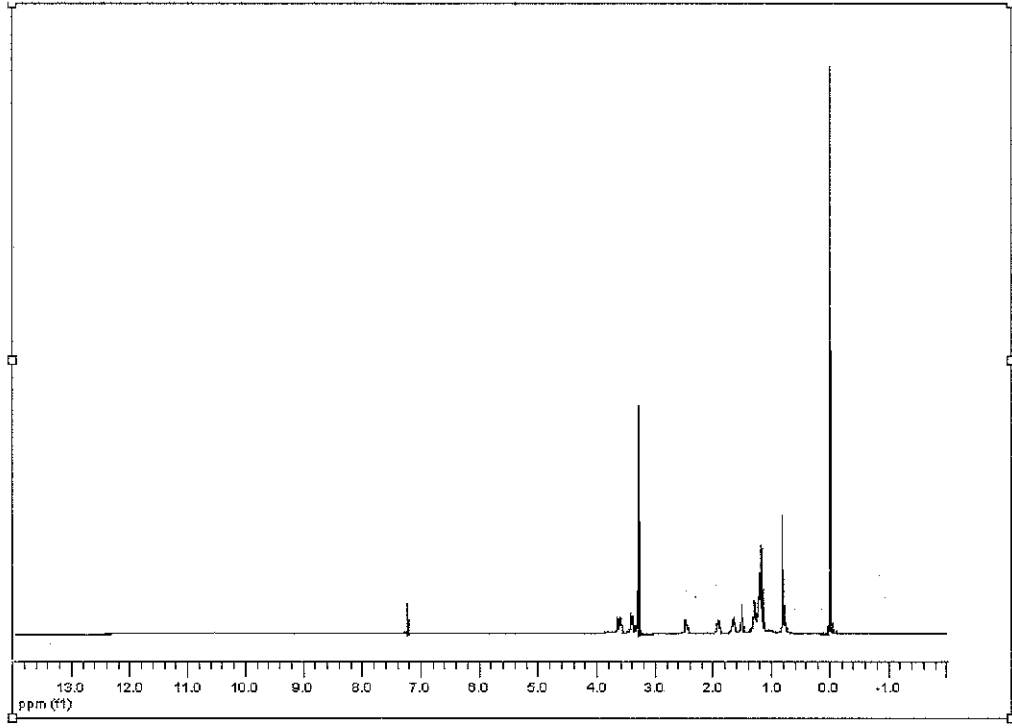
Şekil 3.2 14-6-14 GYAM'a ait NMR spektrumu

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 0.82 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.19 (m, 32H, CH₂), 1.29 (brs, 12H, CH₂), 1.51 (brs, 4H, CH₂), 1.65 (brs, 4H, CH₂), 1.95 (brs, 4H, CH₂), 3.32 (s, 12H, N-CH₃), 3.41 (m, 4H, CH₂), 3.65 (m, 4H, CH₂) ppm.



Şekil 3.3 14-6-14 GYAM'a ait NMR spektrumu

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.82 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.22 (m, 28H, CH₂), 1.29 (brs, 8H, CH₂), 1.51 (brs, 4H, CH₂), 1.66 (brs, 4H, CH₂), 1.93 (brs, 4H, CH₂), 3.33 (s, 12H, N-CH₃), 3.44 (m, 4H, CH₂), 3.64 (m, 4H, CH₂) ppm.



Şekil 3.4 8-6-8 GYAM'a ait NMR spektrumu

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 0.81 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.19 (m, 8H, CH₂), 1.28 (brs, 12H, CH₂), 1.50 (brs, 4H, CH₂), 1.65 (brs, 4H, CH₂), 1.91 (brs, 4H, CH₂), 3.29 (s, 12H, N-CH₃), 3.40 (m, 4H, CH₂), 3.59 (m, 4H, CH₂) ppm.

3.4 Deneysel Çalışma Yöntemi

Sirius Blue ve İndigo Karmin boyaalarının adsorpsiyonunun incelendiği çalışmalarda etki eden çözeltinin pH değeri, çözelti derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık, karıştırma süresi gibi faktörleri incelemek üzere tekstil boyaalarının standart çözeltilerinden kullanılacak hacimlerde karıştırılmıştır. Diğer tüm koşullar değiştirilerek en uygun durum ve optimum koşullar tespit edilmeye çalışılmıştır. Deney sonuçları UV-Vis spektrometre ile analiz edilerek belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. Bu eşitliklerin ışığında izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

3.5 Standart Çözeltilerin Hazırlanması

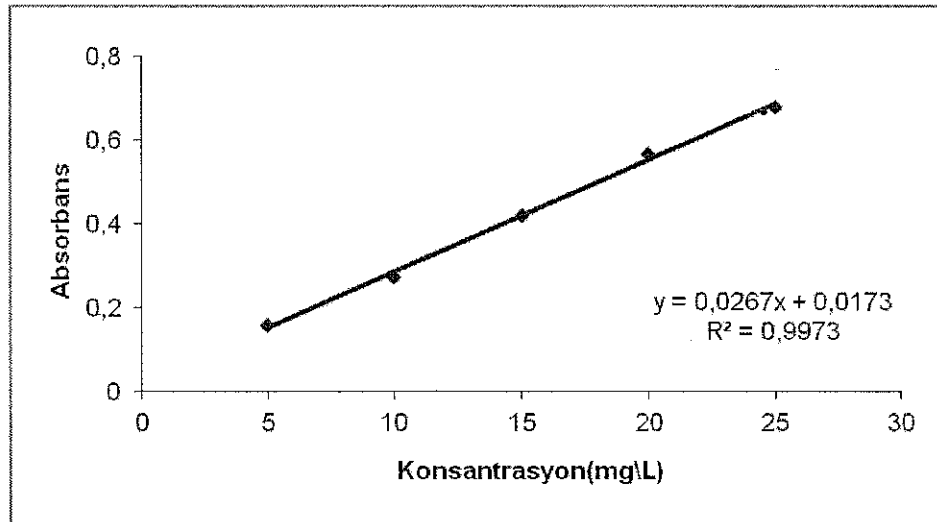
Standart boya çözeltilerinin hazırlanması sırasında katı Sirius Blue, İndigo Karmin maddeleriyle bidistile su kullanılarak hazırlanan 1000 mg/L stok çözeltilerden seyreltilerek

kullanılmıştır. Stok çözeltilerden istenilen konsantrasyonlarda örnekler taze hazırlanarak kullanılmıştır.

3.6 Tayin Yöntemi

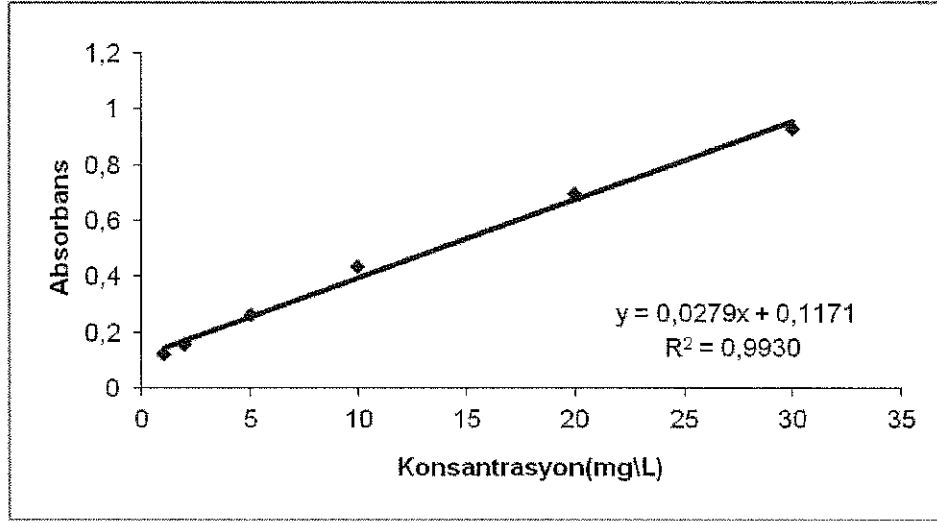
Adsorpsiyon olayının izlenmesi sırasında, boya derişimleri UV-Vis Spektrometre kullanılarak belirlenmiştir. UV-Vis cihazının Sirius Blue için 5–25 mg/L ve İndigo Karmin için 1–30 mg/L derişim aralığında doğrusal cevap verdiği gözlenmiştir. Sirius Blue ve İndigo Karmin için kalibrasyon verileri, kalibrasyon grafikleri de Şekil 3.5 ve 3.6’da verilmiştir.

3.6.1 Sirius Blue İçin Kalibrasyon Grafiğı



Şekil 3.5 Sirius blue için kalibrasyon grafiğı

3.6.2 İndigo Karmin İçin Kalibrasyon Grafiği



Şekil 3.6 İndigo karmin için kalibrasyon grafiği

3.7 Modifiye Bentonit İle Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.7.1 pH'ın Etkisi

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden oldukça önemlidir. Modifiye bentonite üzerine Sirius Blue ve İndigo Karmin boya larının tutunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi pH 1–9 aralığında yapılan deneylerle belirlenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri 1M HCl, 0,1M HCl, 1 M NH₃ ve 0,1 M NH₃ kullanılarak istenilen pH değerlerine ayarlanmıştır. Bu amaçla 50 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip Sirius Blue ve İndigo Karmin çözeltileri pH 1–9 aralığındaki değerlere ayarlanarak bu çözeltilerin içerisine 0,2 g modifiye bentonit ilave edilmiş 250 rpm hızda, oda sıcaklığında ve 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır.

Çizelge 3.4–3.7 arasında Sirius Blue ve Çizelge 3.8–3.11 arasında İndigo Karmin uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.7 ve 3.8’de pH ile uzaklaştırılan Sirius Blue ve İndigo Karmin yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

- **Sirius Blue**

Çizelge 3.4 8-6-8 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	1,07	53,43	3,05	94,29
	2,08	53,43	2,39	95,52
	3,00	53,43	23,47	56,07
	3,98	53,43	25,65	52,00
	5,09	53,43	21,96	58,90
	6,07	53,43	23,97	55,14
	7,14	53,43	24,81	53,57
	8,01	53,43	27,00	49,47
	8,96	53,43	23,98	55,11

Çizelge 3.5 12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde pH çalışmasının sonuçları

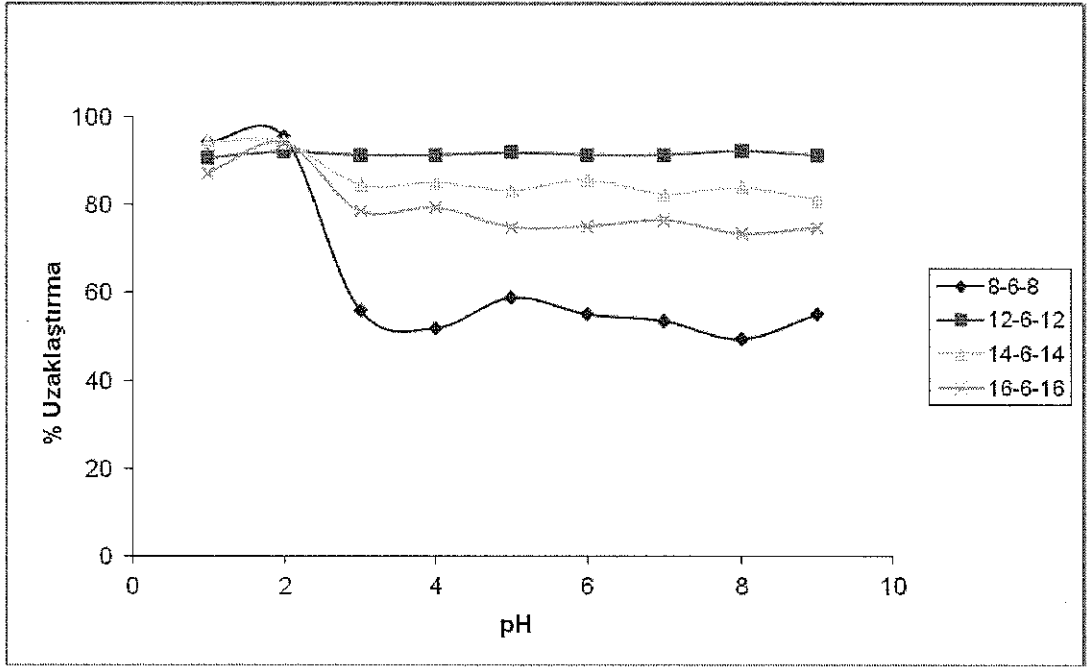
Organobentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	1,08	48,95	4,59	90,63
	2,06	48,95	3,82	92,20
	2,97	48,95	4,25	91,31
	4,03	48,95	4,23	91,35
	5,01	48,95	3,91	92,01
	6,09	48,95	4,22	91,38
	6,99	48,95	4,21	91,39
	8,04	48,95	3,69	92,46
	8,95	48,95	4,28	91,25

Çizelge 3.6 14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	1,20	47,93	2,67	94,43
	2,09	47,93	2,75	94,27
	3,14	47,93	7,42	84,51
	4,02	47,93	7,21	84,96
	5,10	47,93	8,01	83,28
	5,99	47,93	6,92	85,56
	7,07	47,93	8,42	82,44
	8,16	47,93	7,71	83,92
	9,09	47,93	9,15	80,91

Çizelge 3.7 16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	1,11	56,73	7,30	87,14
	2,07	56,73	3,33	94,13
	2,95	56,73	12,14	78,60
	4,08	56,73	11,71	79,35
	5,06	56,73	14,22	74,93
	5,94	56,73	14,14	75,08
	7,02	56,73	13,33	76,50
	7,97	56,73	15,07	73,43
	9,04	56,73	14,34	74,72



Şekil 3.7 Sirius Blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi

- İndigo Karmin

Çizelge 3.8 8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	1,12	51,17	12,50	75,58
	2,11	51,17	10,63	79,23
	3,09	51,17	13,71	73,21
	4,02	51,17	14,59	71,48
	5,03	51,17	14,04	72,56
	5,93	51,17	15,42	69,87
	7,07	51,17	15,57	69,58
	8,09	51,17	16,13	68,47
	9,04	51,17	15,27	70,16

Çizelge 3.9 12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde pH çalışmasının sonuçları

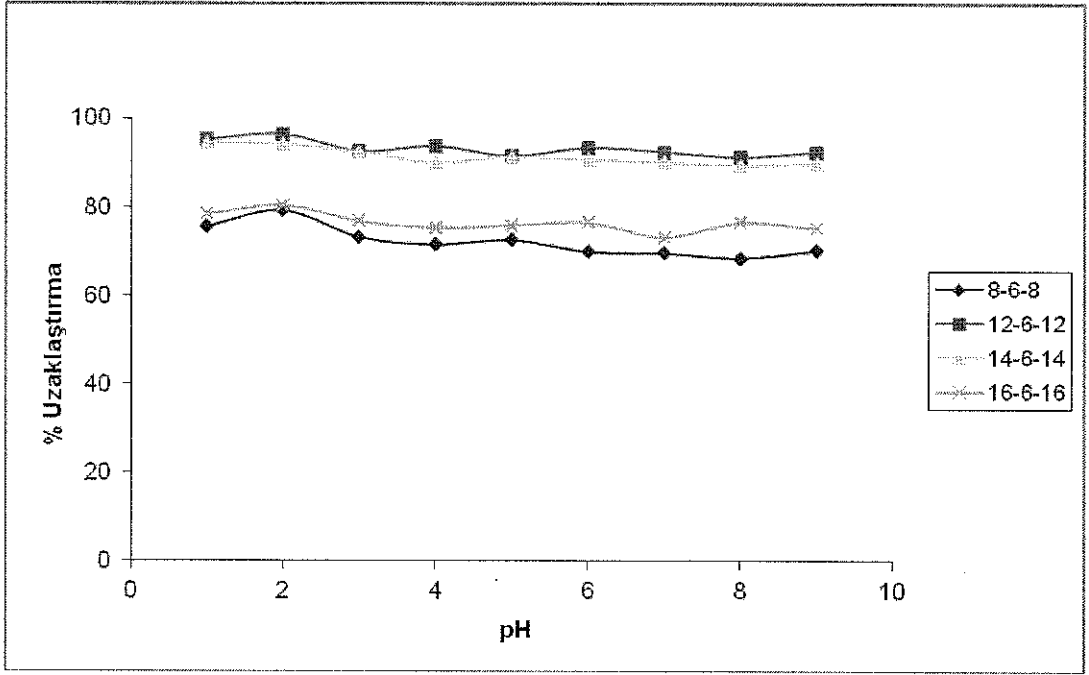
Organobentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	1,09	48,96	2,36	95,17
	2,11	48,96	1,80	96,32
	3,06	48,96	3,67	92,51
	4,07	48,96	3,09	93,68
	4,96	48,96	4,18	91,47
	6,10	48,96	3,26	93,34
	6,98	48,96	3,72	92,41
	8,02	48,96	4,28	91,25
	9,08	48,96	3,73	92,39

Çizelge 3.10 14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	1,05	53,20	2,95	94,45
	1,97	53,20	3,13	94,11
	3,00	53,20	4,05	92,39
	3,95	53,20	5,32	90,00
	4,97	53,20	4,60	91,36
	6,11	53,20	4,98	90,63
	7,03	53,20	5,25	90,14
	7,99	53,20	5,60	89,47
	9,02	53,20	5,39	89,87

Çizelge 3.11 16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	1,09	51,89	11,22	78,37
	2,14	51,89	10,15	80,43
	3,20	51,89	12,03	76,82
	4,16	51,89	12,79	75,36
	4,98	51,89	12,51	75,89
	6,00	51,89	12,18	76,52
	7,12	51,89	13,90	73,21
	8,01	51,89	12,17	76,54
	9,06	51,89	12,82	75,29



Şekil 3.8 İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi

3.7.2 Konsantrasyonun Etkisi

Sirius Blue ve İndigo Karminin modifiye bentonit üzerine tutunmasına bu maddelerin derişimlerinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için Sirius Blue ve İndigo Karmin ile ayrı ayrı 25, 50, 100, 150 ve 250 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde birer seri çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir boya çözeltisi içerisine 0,2 g modifiye bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Çizelge 3.12–3.15 arasında Sirius Blue ve Çizelge 3.16–3.19 arasında İndigo Karmin için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.9 ve 3.10'da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan Sirius Blue ve İndigo Karmin yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

- **Sirius Blue**

Çizelge 3.12 8-6-8 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	23,73	6,58	72,27
	52,17	26,89	48,45
	71,44	48,19	32,55
	98,23	72,02	26,68
	152,40	126,13	17,24
	248,61	224,06	9,88

Çizelge 3.13 12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

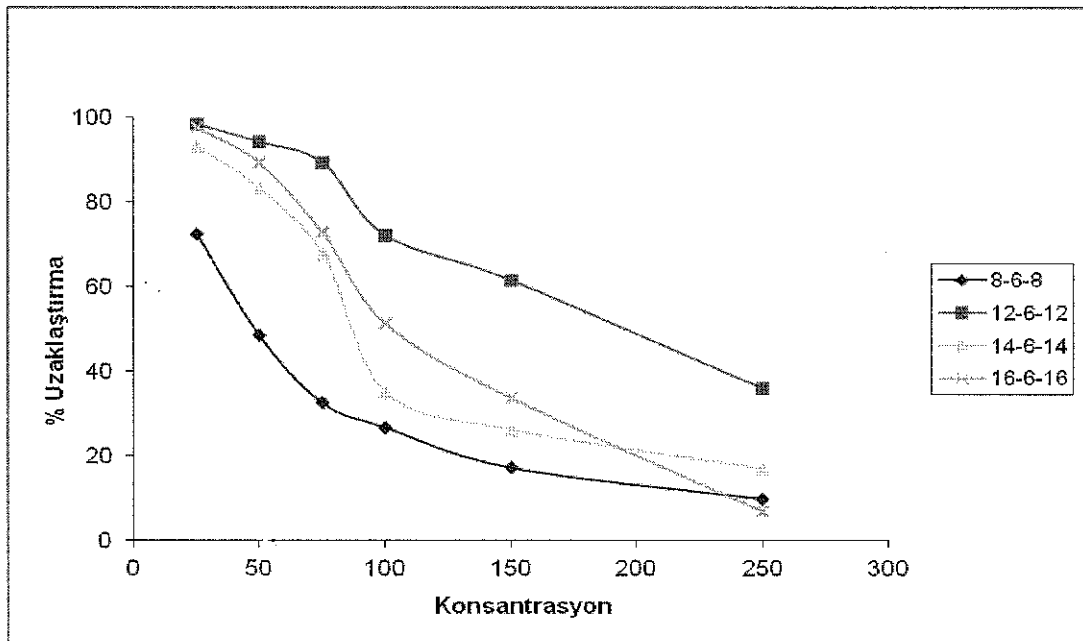
Organobentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	24,32	0,42	98,26
	54,16	3,18	94,13
	75,15	8,06	89,27
	100,32	27,98	72,11
	146,44	56,39	61,49
	251,37	160,60	36,11

Çizelge 3.14 14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	28,35	1,92	93,21
	47,62	7,97	83,25
	71,47	23,05	67,71
	109,28	70,95	35,03
	160,13	118,34	26,08
	242,20	201,19	16,93

Çizelge 3.15 16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	26,23	0,60	97,60
	54,08	5,83	89,21
	79,49	21,65	72,73
	100,67	49,12	51,18
	147,25	97,74	33,60
	244,81	227,28	6,85



Şekil 3.9 Sirius Blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi

- İndigo Karmin

Çizelge 3.16 8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	22,63	0,29	98,71
	53,74	18,63	65,34
	78,68	58,31	25,89
	107,41	80,27	25,27
	149,19	118,32	20,69
	245,32	216,42	11,78

Çizelge 3.17 12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

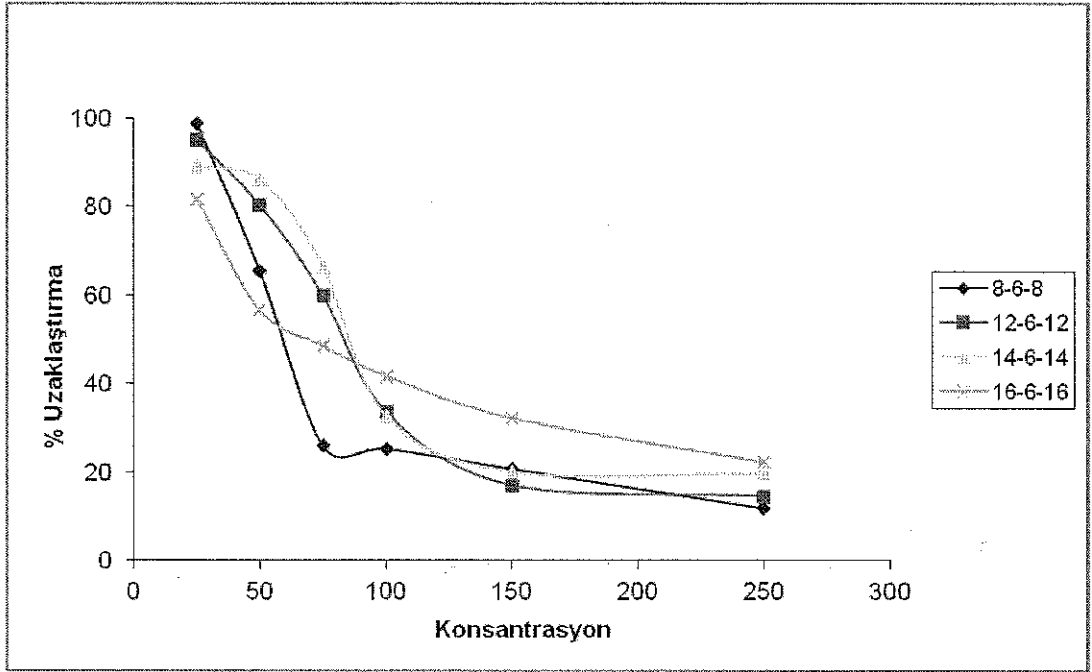
Organobentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	22,63	1,13	95,00
	53,74	10,58	80,31
	78,68	31,58	59,86
	107,41	71,54	33,40
	149,19	123,86	16,98
	245,32	209,63	14,55

Çizelge 3.18 14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	24,28	2,69	88,93
	51,87	7,26	86,01
	75,48	25,48	66,24
	104,82	70,86	32,40
	153,21	122,41	20,10
	248,72	199,55	19,77

Çizelge 3.19 16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	24,28	4,50	81,48
	51,87	22,58	56,47
	75,48	38,86	48,52
	104,82	61,15	41,66
	153,21	103,86	32,21
	248,72	193,38	22,25



Şekil 3.10 İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine konsantrasyonun etkisi

3.7.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmesine engel olmakta, gerekenden fazla olması ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu nedenle modifiye bentonit üzerine Sirius Blue ve İndigo Karmin boyalarının tutunması işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla, 50 mL hacim ve 50 mg/L derişime sahip standart Sirius Blue ve İndigo Karmin boya çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler içerisinde 0,1, 0,2 ve 0,5 miktarlarında modifiye bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında ve 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Çizelge 3.20–3.23 arasında Sirius Blue ve Çizelge 3.24–3.27 arasında İndigo Karmin için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.11 ve 3.12'da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan Sirius Blue ve İndigo Karmin yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir..

- **Sirius Blue**

Çizelge 3.20 8-6-8 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	0,1	54,82	35,39	35,44
	0,2	54,82	27,44	49,94
	0,5	54,82	2,88	94,75

Çizelge 3.21 12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

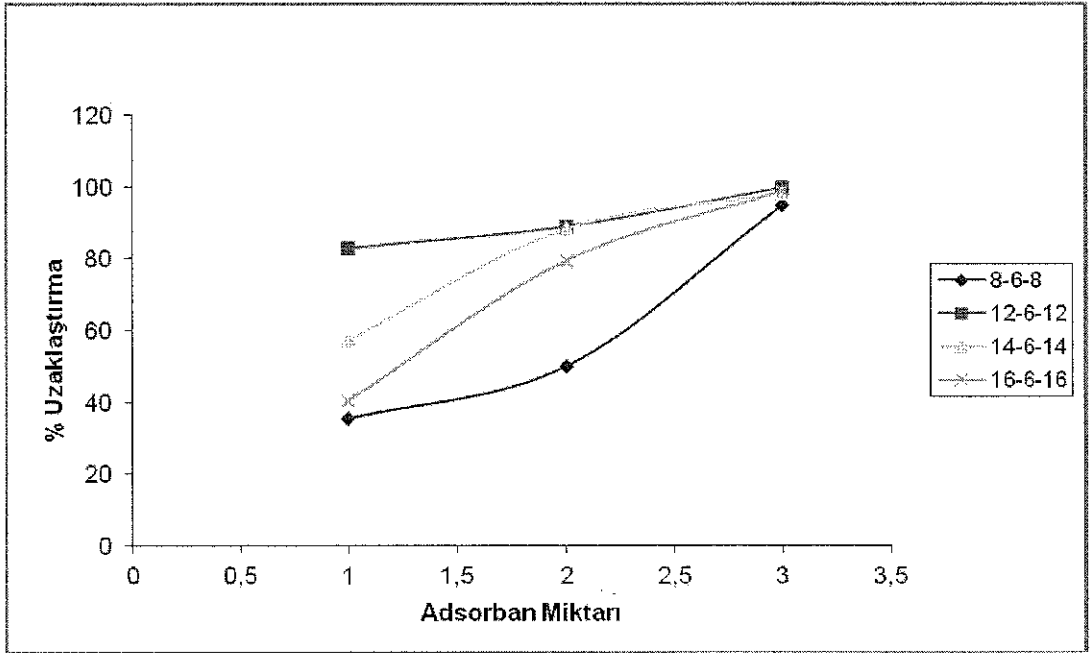
Organobentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	0,1	53,27	9,03	83,04
	0,2	53,27	5,84	89,04
	0,5	53,27	0,04	99,92

Çizelge 3.22 14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	0,1	45,43	19,36	57,35
	0,2	45,43	5,45	88,23
	0,5	45,43	0,89	98,03

Çizelge 3.23 16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	0,1	54,81	32,76	40,21
	0,2	54,81	11,31	79,36
	0,5	54,81	0,64	98,83



Şekil 3.11 Sirius Blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi

- İndigo Karmin

Çizelge 3.24 8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	0,1	49,20	31,76	29,59
	0,2	49,20	24,63	55,10
	0,5	49,20	2,58	94,84

Çizelge 3.25 12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

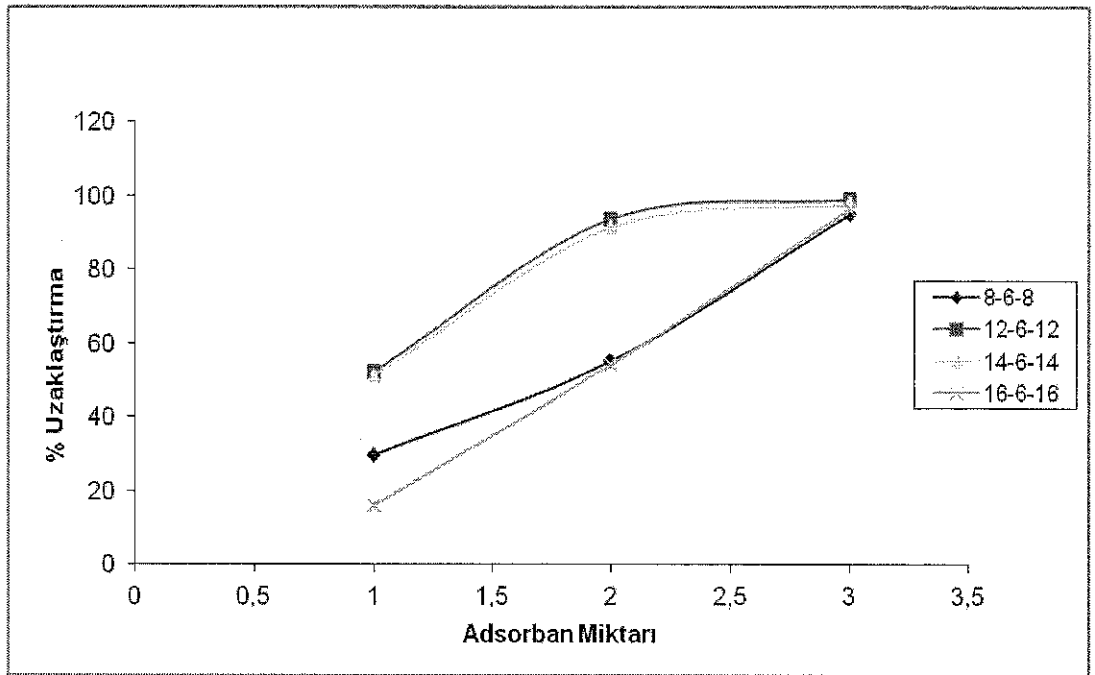
Organobentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	0,1	47,07	22,44	52,33
	0,2	47,07	2,98	93,67
	0,5	47,07	0,45	99,04

Çizelge 3.26 14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	0,1	47,07	22,94	51,26
	0,2	47,07	4,05	91,40
	0,5	47,07	1,02	97,83

Çizelge 3.27 16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	0,1	49,60	41,61	16,11
	0,2	49,60	22,64	54,35
	0,5	49,60	1,82	96,33



Şekil 3.12 İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi

3.7.4 Karıştırma Süresi Etkisi

Sirius Blue ve İndigo Karmin modifiye bentonit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için 50 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde Sirius Blue ve İndigo Karmin boya çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her

bir boya çözeltisi içerisine 0,2 g modifiye bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında, çözeltinin pH'ında ve 250 rpm de 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimi UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Çizelge 3.28–3.31 arasında Sirius Blue ve Çizelge 3.32–3.35 arasında İndigo karmin için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.13 ve 3.14'da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan Sirius Blue ve İndigo Karmin yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

- **Sirius Blue**

Çizelge 3.28 8-6-8 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	10	50,63	27,35	45,98
	20	50,63	27,01	46,65
	30	50,63	24,94	50,74
	45	50,63	23,86	52,88
	60	50,63	22,77	55,03

Çizelge 3.29 12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

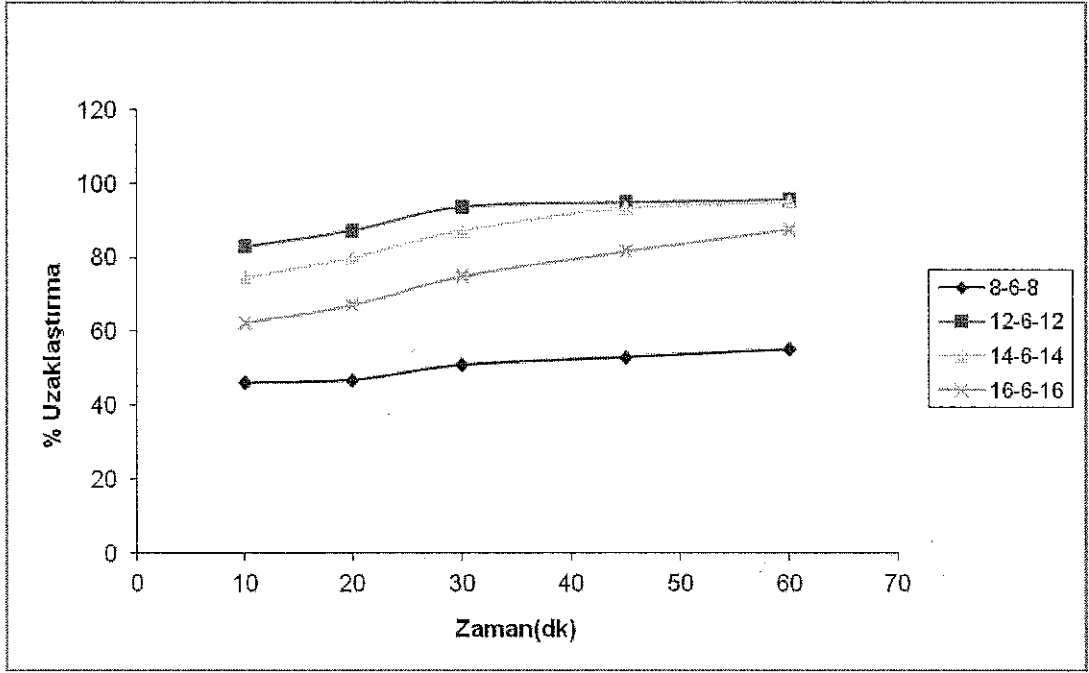
Organobentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	10	53,26	9,14	82,84
	20	53,26	6,80	87,23
	30	53,26	3,42	93,58
	45	53,26	2,75	94,84
	60	53,26	2,37	95,55

Çizelge 3.30 14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	10	59,70	15,27	74,42
	20	59,70	12,01	79,89
	30	59,70	7,62	87,24
	45	59,70	4,00	93,31
	60	59,70	2,99	95,00

Çizelge 3.31 16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	10	52,28	19,82	62,09
	20	52,28	17,28	66,95
	30	52,28	13,23	74,69
	45	52,28	9,66	81,52
	60	52,28	6,55	87,47



Şekil 3.13 Sirius Blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi

- **İndigo Karmin**

Çizelge 3.32 8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	10	49,10	24,02	51,08
	20	49,10	23,14	52,87
	30	49,10	21,93	55,34
	45	49,10	19,92	59,43
	60	49,10	16,72	65,95

Çizelge 3.33 12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

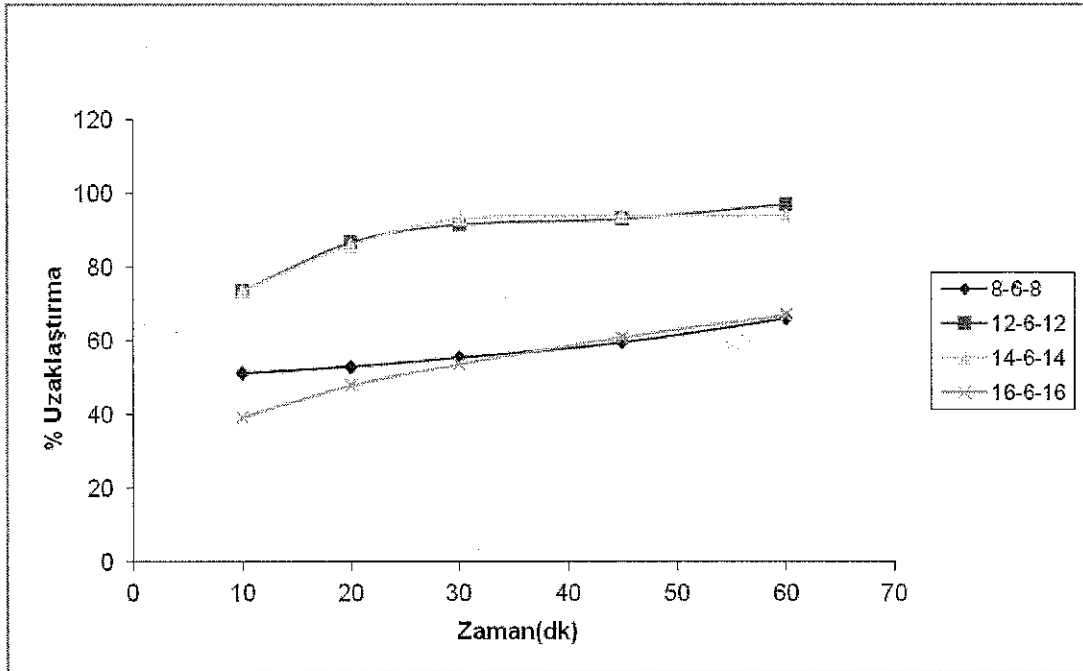
Organobentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	10	47,60	12,65	73,42
	20	47,60	6,39	86,58
	30	47,60	4,06	91,47
	45	47,60	3,32	93,03
	60	47,60	1,44	96,97

Çizelge 3.34 14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	10	51,76	13,72	73,49
	20	51,76	7,37	85,76
	30	51,76	3,64	92,97
	45	51,76	3,31	93,61
	60	51,76	3,24	93,74

Çizelge 3.35 16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde karıştırma süresi çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Karıştırma Süresi (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	10	50,69	30,72	39,41
	20	50,69	26,41	47,90
	30	50,69	23,46	53,72
	45	50,69	19,77	61,00
	60	50,69	16,68	67,09



Şekil 3.14 İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine karıştırma süresinin etkisi

3.7.5 Kinetik Çalışma

Adsorban olarak kullanılan modifiye bentonitten 0,2' şer gramlık tartım alınarak 300 mL, 25 mg/L'lik boya çözeltileriyle 3 saat süreyle oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında karıştırma yapılmıştır. 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180. dakikalarda çözeltilerden 5'er mL örnek alınarak 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Çizelge 3.36–3.39 arasında Sirius Blue ve Çizelge 3.40–3.43 arasında İndigo Karmin için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.15 ve 3.16'da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan Sirius Blue ve İndigo Karmin yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Çizelge 3.36 8-6-8 organobentonit ile sirius blue'nun gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	5	27,43	25,64	6,53
	10	27,43	23,74	13,46
	20	27,43	23,63	13,87
	30	27,43	23,28	15,12
	45	27,43	23,06	15,93
	60	27,43	22,52	17,90
	90	27,43	20,34	25,86
	120	27,43	16,41	40,18
	180	27,43	16,08	41,37

Çizelge 3.37 12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

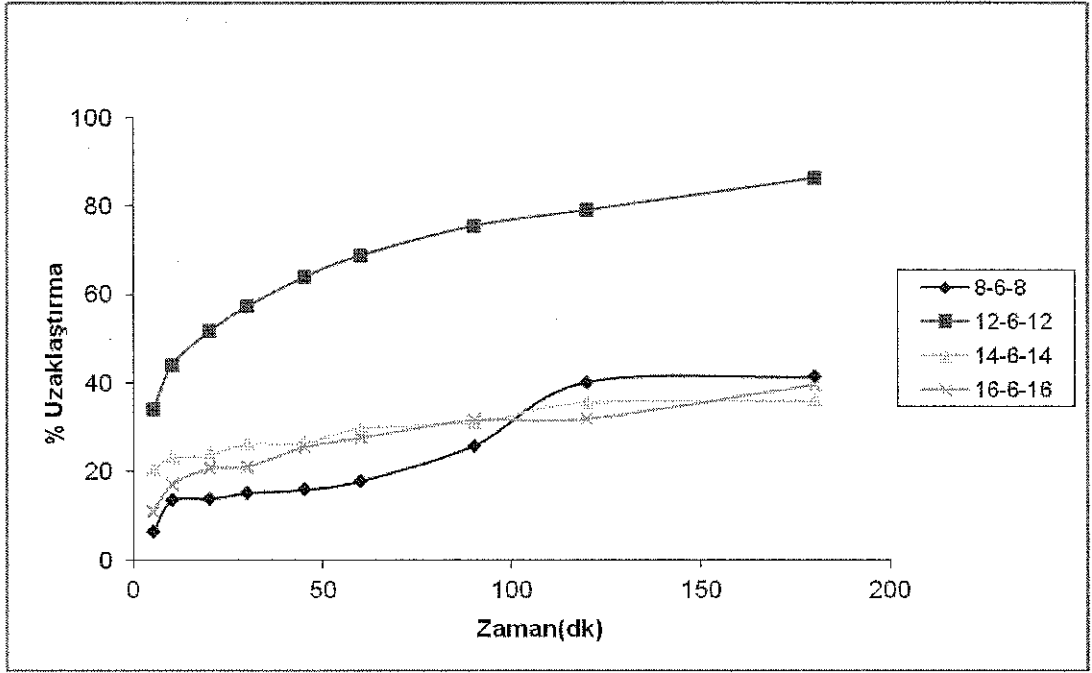
Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	5	27,24	17,96	34,05
	10	27,24	15,22	44,13
	20	27,24	13,13	51,79
	30	27,24	11,62	57,36
	45	27,24	9,82	63,96
	60	27,24	8,48	68,85
	90	27,24	6,67	75,52
	120	27,24	5,69	79,11
	180	27,24	3,74	86,27

Çizelge 3.38 14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	5	25,76	20,46	20,57
	10	25,76	19,81	23,08
	20	25,76	19,61	23,89
	30	25,76	18,99	26,28
	45	25,76	18,96	26,39
	60	25,76	18,07	29,83
	90	25,76	17,74	31,13
	120	25,76	16,56	35,70
	180	25,76	16,47	36,06

Çizelge 3.39 16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	5	22,97	20,46	10,93
	10	22,97	19,05	17,07
	20	22,97	18,21	20,74
	30	22,97	18,11	21,14
	45	22,97	17,12	25,47
	60	22,97	16,62	27,63
	90	22,97	15,70	31,66
	120	22,97	15,63	31,97
	180	22,97	13,86	39,64



Şekil 3.15 Sirius Blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi

- **İndigo Karmin**

Çizelge 3.40 8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	5	24,30	22,86	5,93
	10	24,30	22,74	6,42
	20	24,30	22,69	6,63
	30	24,30	22,67	6,71
	45	24,30	22,56	7,16
	60	24,30	22,41	7,78
	90	24,30	22,39	7,86
	120	24,30	22,38	7,90
	180	24,30	22,35	8,02

Çizelge 3.41 12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

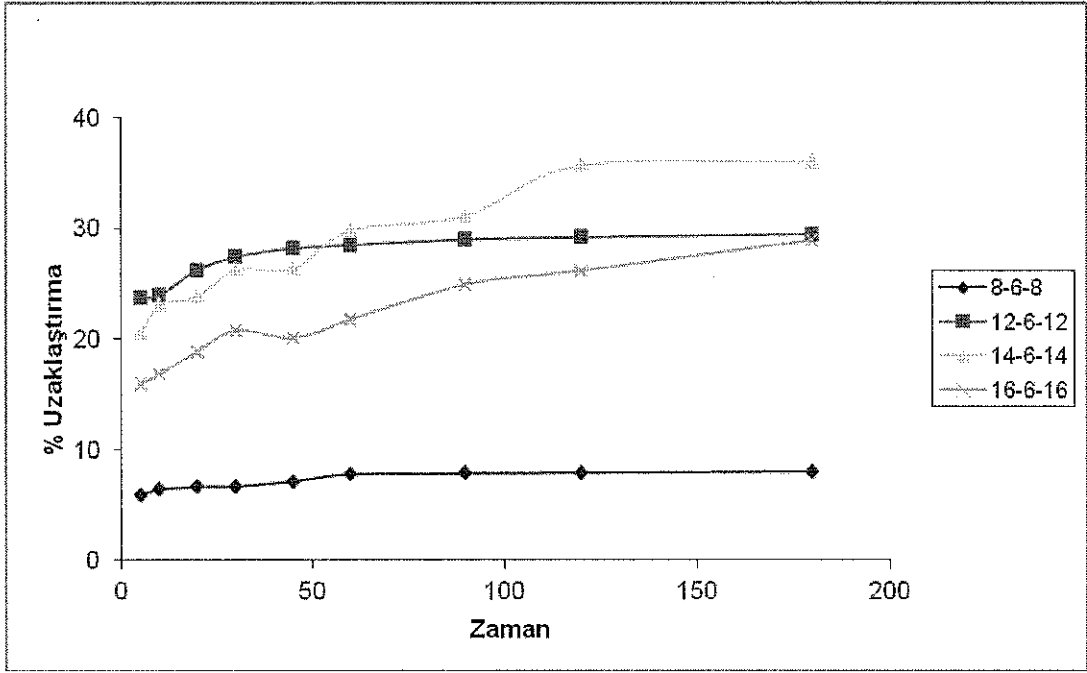
Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	5	24,37	18,58	23,76
	10	24,37	18,54	23,92
	20	24,37	17,98	26,22
	30	24,37	17,69	27,41
	45	24,37	17,50	28,19
	60	24,37	17,43	28,48
	90	24,37	17,31	28,97
	120	24,37	17,26	29,18
	180	24,37	17,19	29,46

Çizelge 3.42 14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	5	24,30	21,53	20,57
	10	24,30	20,90	23,08
	20	24,30	20,45	23,89
	30	24,30	20,19	26,28
	45	24,30	20,17	26,40
	60	24,30	19,62	29,83
	90	24,30	18,94	31,13
	120	24,30	18,33	35,70
	180	24,30	18,01	36,06

Çizelge 3.43 16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde kinetik çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	5	24,37	20,49	15,92
	10	24,37	20,28	16,78
	20	24,37	19,78	18,83
	30	24,37	19,31	20,76
	45	24,37	19,48	20,07
	60	24,37	19,08	21,71
	90	24,37	18,31	24,87
	120	24,37	18,00	26,14
	180	24,37	17,34	28,85



Şekil 3.16 İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine kinetik çalışmasının etkisi

3.7.6 Sıcaklığın Etkisi

Sirius Blue ve İndigo Karminin modifiye bentonit üzerine tutunmasına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için 50 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir boya çözeltisi içerisinde 0,2 g modifiye bentonit ilave edilerek çözeltinin pH'sında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda 30, 40 ve 50 °C'ye ayarlanmış su banyosunda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 10 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan boya derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki boya derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan boya miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Çizelge 3.44–3.47 arasında Sirius Blue ve Çizelge 3.48–3.51 arasında İndigo Karmin için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.17 ve 3.18'da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan Sirius Blue ve İndigo Karmin yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Çizelge 3.44 8-6-8 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	30	57,48	18,50	67,81
	40	57,48	24,01	58,23
	50	57,48	22,45	60,94

Çizelge 3.45 12-6-12 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

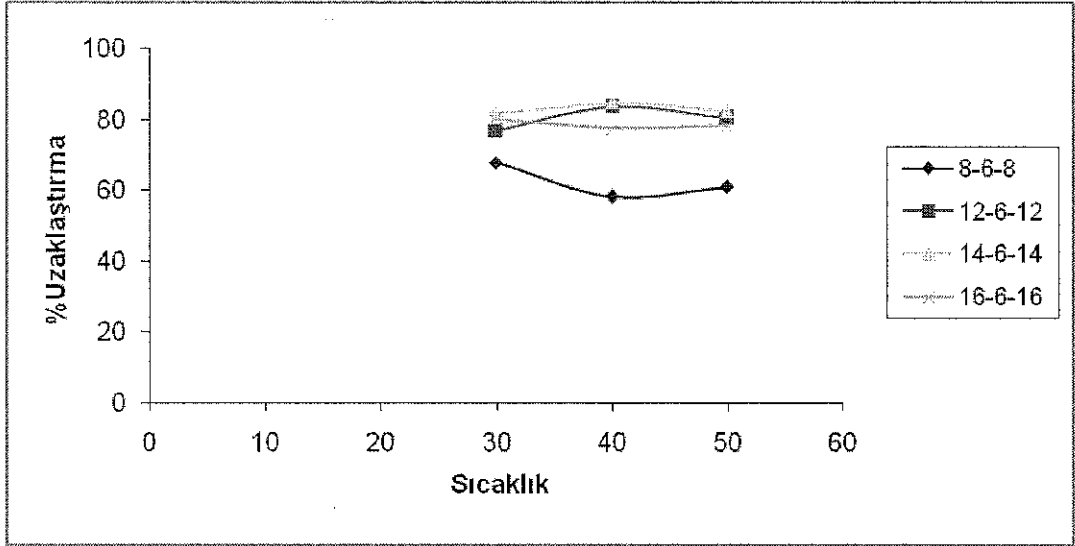
Organobentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	30	57,48	13,32	76,82
	40	57,48	9,49	83,49
	50	57,48	11,27	80,39

Çizelge 3.46 14-6-14 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	30	57,48	10,41	81,89
	40	57,48	8,81	84,67
	50	57,48	10,15	82,34

Çizelge 3.47 16-6-16 organobentonit ile Sirius Blue'nun gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	30	57,48	11,43	80,11
	40	57,48	12,92	77,52
	50	57,48	12,50	78,26



Şekil 3.17 Sirius blue'nun modifiye bentonite tutunması üzerine sıcaklık çalışmasının etkisi

- **İndigo Karmin**

Çizelge 3.48 8-6-8 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
8-6-8	30	50,67	28,71	43,34
	40	50,67	30,33	40,15
	50	50,67	28,08	44,59

Çizelge 3.49 12-6-12 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

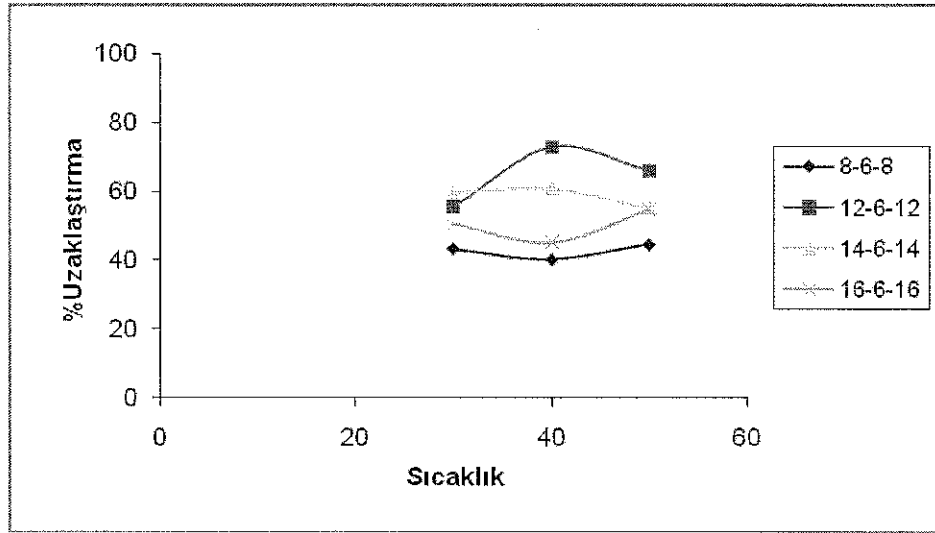
Organobentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
12-6-12	30	50,67	22,59	55,42
	40	50,67	13,81	72,74
	50	50,67	17,21	66,03

Çizelge 3.50 14-6-14 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
14-6-14	30	50,67	20,53	59,49
	40	50,67	19,88	60,77
	50	50,67	22,76	55,08

Çizelge 3.51 16-6-16 organobentonit ile İndigo Karmin'in gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)	Boya uzaklaştırma (%)
16-6-16	30	50,67	25,05	50,57
	40	50,67	27,86	45,02
	50	50,67	22,91	54,78



Şekil 3.18 İndigo Karmin'in modifiye bentonite tutunması üzerine sıcaklık çalışmasının etkisi

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tekstil endüstrisine bağlı olarak birlikte veya ayrı şekilde çalışan kumaş boyama kuruluşlarının atıksuları çevresel açıdan oldukça önemli sorunlara yol açarlar. Çok çeşitli organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar, renk, bulanıklık ve pH'larda atıksularını dış ortama vermeleri birinci derecede arıtma ihtiyacı duyulan atıklardır. Boyamada kullanılan organik kimyasal maddelerin (boyalar) formülleri tam olarak açıklanmayıp genelde ticari kullanım adları ile anılmaktadır. Ayrıca boya moleküllerine kumaşın türüne ve boyama işleminin özelliğine göre çeşitli katkı maddelerinin ilave edilmesi, bunların arıtılma işlemlerini daha da güçleştirmektedir. Çok çeşitli türde olan bu maddeler genelde uzun birden fazla aromatik halka, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyon grupları taşımaları nedeniyle biyolojik ayrışabilirlikleri az olan, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Özellikle tekstil atıksularının yüksek oranda sentetik boya içermelerinden dolayı, bu boyaların ışık geçirimini azaltması sonucu sucul yaşamdaki fotosentetik aktivite de olumsuz yönde etkilemekte, bu durum canlı topluluklarına oldukça toksik etki yapmaktadır.

Sirius Blue ve İndigo Karmin tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerdir. Bu çalışmada, Sirius Blue ve İndigo Karmin boyalarının yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş killere adsorpsiyonu incelenmiştir ve adsorpsiyona etki edebilecek çözeltinin pH'ı, çözelti derişimi, adsorban miktarı, karıştırma süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir.

4.1 Modifiye Bentonit ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

4.1.1 pH'ın Etkisi

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden oldukça önemlidir.

Şekil 3.7 de verildiği gibi pH değişiminin adsorpsiyona etkisini görebilmek için 1'den 9'a kadar değişik pH değerlerinde çalışılmıştır ve boyar maddelerin modifiye bentonit üzerindeki pH değişimleri incelendiğinde, Sirius Blue pH:2'de modifiye bentonite daha iyi tutunma göstermiştir. Sirius Blue artan pH değerlerinde tutunma yüzdesinde bir miktar düşüş olduğu gözlemlenmiş fakat pH:1-2 haricindeki diğer pH'lar da birbirine yakın tutunma özelliği gösterdiği görülmüştür. Düşük pH değerlerinde karbon yüzeyi ortamdaki hidrojen iyonları nedeniyle pozitif yüklendiğinden negatif yüklü anyonik boya moleküllerinin adsorpsiyonunda adsorban ve boya molekülleri arasında yüksek elektrostatik çekim nedeniyle bir artış görülür. pH değerindeki artışla ortamdaki hidroksil derişimi ve dolayısıyla karbon yüzeyinin negatif yükü artar. Böylece negatif yüklü boyar madde moleküllerinin adsorpsiyonu azalır.

Şekil 3.8 de görüldüğü üzere, İndigo Karmin için yapılan pH çalışmasında; İndigo Karminin modifiye kil ile adsorpsiyonunda pH'ın önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

4.1.2 Konsantrasyonun Etkisi

25 ile 250 mg/L arasında Sirius Blue ve İndigo Karmin içeren farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve bu değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla 0,2 g organobentonitte adsorplanan boyar maddelerin miktarındaki değişim incelenmiştir.

Şekil 3.9 da verildiği gibi çözeltinin derişimi arttıkça Sirius Blue'nun adsorban üzerine tutunma yüzdesinde hep bir azalma olduğu görülmüştür. Düşük konsantrasyonlarda ise yüksek tutunma özelliği olduğu görülmüştür.

Şekil 3.10 da görüldüğü üzere, İndigo Karmin'de Sirius Blue'da olduğu gibi artan derişimlerde tutunma yüzdesinde azalma görülmüştür. Ortamda boya konsantrasyonu arttıkça adsorban üzerindeki gözenekler dolduğundan tutunma yüzdelерinde düşüş

meydana gelmektedir. Bu yüzden yüksek konsantrasyonlarda çalışılmamıştır. Optimum değer olarak 50 mg/L seçilmiştir.

4.1.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmesine engel olmakta, gerekenden fazla olması ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu nedenle modifiye bentonit üzerine Sirius Blue ve İndigo Karminin tutunması işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla 0,1, 0,2 ve 0,5g miktarlarında modifiye bentonit kullanılmıştır. Sirius Blue ve İndigo Karmin uzaklaştırılmasında adsorban miktarının etkili olduğu görülmüştür. Şekil 3.11 ve Şekil 3.12 de görüldüğü üzere, adsorban miktarı arttıkça Sirius Blue ve İndigo Karmin uzaklaştırma yüdeleri de artış göstermiştir. Fakat aşırı adsorban kullanımından kaçınmak için 0,2 g adsorban miktarı optimum koşul olarak seçilmiştir

4.1.4 Karıştırma Süresi

Boya ile adsorbanın etkileşim süresinin yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmesine engel olmakta, gerekenden fazla olması ise zaman kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle en uygun etkileşim süresi belirlenmiştir. Bu amaçla 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika boya ile adsorbanlar karıştırılmıştır. Şekil 3.13 ve Şekil 3.14 de verildiği gibi, karıştırma süresi arttıkça tutunma yüzdelerinde artış olduğu fakat belli bir süreden sonra sabit kaldığı görülmüştür. Zaman kaybını önlemek için 30 dakika optimum koşul olarak seçilmiştir.

4.1.5 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisini gözlemlemek için 30, 40 ve 50 °C' da çalışmalar yapılmıştır. Bu sıcaklıklarda Sirius Blue ve İndigo Karminin tutunma yüzdelerinde fazla bir değişiklik görülmemiştir. Bu nedenle sıcaklığın Sirius Blue ve İndigo Karminin modifiye bentonit ile adsorpsiyonunda önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür.

4.1.6 Kinetik Çalışması

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan modifiye bentonitten 0,2' şer gramlık tartım alınarak 300 mL, 25 mg/L'lik Sirius Blue ve İndigo Karmin çözeltileriyle 3 saat süreyle oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında karıştırma yapılmış ve belli aralıklarla örnek alınıp analiz edilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda zamanla uzaklaştırma yüzdelerinin

her kilde belli bir zamana kadar artış gösterdiği daha sonra sabit kaldığı görülmüştür. Buna göre adsorban, Sirius Blue ve İndigo Karmin çözeltileriyle ne kadar fazla muamele edilirse edilsin bir noktaya kadar artış göstermekte fakat belli bir değerden sonra karıştırma süresi artıkça gözenekler dolduğu için tutunan miktarın değişmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak;

Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda bulunan değerler incelendiğinde modifiye edilmiş bentonitin Sirius Blue ve İndigo Karmin uzaklaştırılmasında uygun bir adsorban olarak kullanılabileceği gözlenmiştir. Deneysel çalışmalarda incelenen parametrelerde Sirius Blue için en uygun modifiye bentonitin 12-6-12 olduğu, İndigo Karmin için ise 14-6-14 ve 12-6-12 olduğu bulunmuştur. Optimum koşullar olarak; pH:5, konsantrasyon; 50 mg/L, adsorban miktarı; 0,2 g, karıştırma süresi; 30 dakika olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Kırdar, E., (1998). Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ. Fen Bilimleri Ens., İstanbul.
- [2] Shen, Y.H., (2002). "Phenol Sorption by Organoclays Having Different Chargecharacteristics", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 232: 143-149.
- [3] Robinson, T., McMullan. G., Marchant. R. ve Nigam, P., (2001). "Remediation of Dyes in Textile Effluent, A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative", Bioresource Technology, 77: 247-255.
- [4] Jiang, J.Q. ve Zeng, Z., (2003). "Comparison of Modified Montmorillonite Adsorbents. Part II: The Effects of the Type of Raw Clays and Modification Conditions on the Adsorption Performance", Chemosphere, 53(1): 53-62.
- [5] Bors, J., Dultz, S. ve Gomy, A., (1998). "Sorption of Iodide, Cesium and Strontium on Organophilic Bentonite", Radiochim. Acta, 82: 269-274.
- [6] Lothenbach, B., Furrer, G. ve Schulin, R., (1997). "Immobilization of Heavy Metals by Polynuclear Aluminium and Montmorillonite Compounds", Environ. Sci. Technol., 31(5): 1452-1462.
- [7] Jaynes, W.F. ve Vance, G.F., (1999). "Sorption of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) Compounds by Hectorite Clays Exchanged with Aromatic Organic Cations", Clay Clay Miner., 47(3): 358-365.
- [8] Park, S.J., Seo, D.I. ve Lee, J.R., (2002). "Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites", J. Colloid Interface Sci., 251: 160-165.
- [9] Polubesva, T., Epstein, M., Yariv S., Lapides, I. ve Nir, S., (2004). "Adsorption of Alizarinate-Micelle Complexes on Na-montmorillonite", Applied Clay Science, 24: 177- 183.
- [10] Özcan A., Erdem B. ve Özcan S., (2004). "Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite", J. Colloidal and Interface Science, 280: 44-54.

- [11] Alkan M., Demirbaş Ö., Çelikçapa S. ve Doğan M., (2004). " Sorption of Acid Red 57 from Aqueous Solution onto Sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, B116: 135-145.
- [12] Özcan A. ve Özcan S., (2004). "Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid Activated Bentonite", *J. Colloidal and Interface Science*, 276: 39-46.
- [13] Naseem, R. ve Tahir, S.S., (2001). "Removal of the Pb(II) from Aqueous Acidic Solution by Using Bentonite as an Adsorbent", *Water Research*, 35: 3982–3986.
- [14] Gürses A., Doğan Ç., Yalçın M., Açıkyıldız M., Bayrak R. ve Karaca S., (2006). "The Adsorption Kinetics of the Cationic Dye, Methylene Blue, Onto Clay", *Journal of Hazardous Materials*, 131(1-3): 217-218.
- [15] Bouberka, Z., Khenifi, A., Benderdouche, N. ve Derriche, Z., (2005). "Removal of Supranol Yellow 4GL by Adsorption onto Intercalated Montmorillonite", *Journal of Hazardous Materials*, 162: 378-385.
- [16] Mittal, A., (2006). "Adsorption Kinetics of Removal of a Toxic Dye, Malachite Green, from Wastewater by Using Hen Feathers", *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3): 196-202.
- [17] Sivanesan, S., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elanga, D. ve Ramamurthi, V., (2006). "Adsorption Acid Dye onto Organobentonite, *Journal of Hazardous Materials*", B128: 138-144.
- [18] Bulut, E., Özacar, M. ve Şengil, İ. A., (2008). "Equilibrium and Kinetic Data and Process Design For Adsorption of Congo Red onto Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3): 613-622.
- [19] Chaves K.O. ve Monteiro C.R.L., (2008). "Adsorption of Indigo Carmine on Dead Biomass of *Aspergillus Niger*", *Eng. Sanit. Ambient.*, 13: 351-355.
- [20] Hamdaouie, O., Saoudia, F., Chiha, M. ve Naffrechoux, E., (2008). "Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling", *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3): 73-83.
- [21] Jovic-Jovicic, N., Bankovic P., Milutinovic-Nikolic A. ve Jovanovic D., (2008). "Electrooxidation of Penol on Different Organo Bentonite-Based electrodes", *Applied Clay Science*, 53: 331-335
- [22] Lian, L., Guo, L. ve Guo, C., (2009). "Adsorption of Congo Red from Aqueous Solutions onto Ca-Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 161(1): 126-131.
- [23] Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K. ve Saint, C., (2009). "Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials", *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3): 354-364.
- [24] Gutierrez-Seguraa E., Solache-Riosb M. ve Colin-Cruza A., (2009). "Sorption of Indigo Carmine by a Fe-zeolitic Tuff and Carbonaceous Material from Pyrolyzed Sewage Sludge", *Journal of Hazardous Materials*, 170: 1227-1235
- [25] Wawrzekiewicz, M. ve Hubicki, Z., (2009). "Kinetic Studies of Dyes Sorption From Aqueous Solutions onto the Strongly Basic Anion-Exchanger Lewatit Monoplus M-600", *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3): 509-515.

- [26] Akkaya, G., Uzun, İ. ve Güzel, F., (2009). "Adsorption of Some Highly Toxic Dyestuffs From Aqueous Solution by Chitin and its Synthesized Derivatives", *Desalination*, 249(3): 1115-1123.
- [27] Brito, S. M. O., Andrade, H. M. C., Soares, L. F. ve Azevedo, R. P., (2010). "Brazil Nut Shells as a New Biosorbent to Remove Methylene Blue and Indigo Carmine From Aqueous Solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3): 84-92.
- [28] Diwaniyan, S., Kharb, D., Raghukumar, C. ve Kuhad, R.C., (2010). "Decolorization of Synthetic Dyes and Textile Effluents by Basidiomycetous Fungi", *Water, Air and Soil Pollution*, 210(1-4): 409-419.
- [29] Baek, M.H., Ijagbemi, C.O., O, S. J. ve Kim, D. S., (2010). "Removal of Malachite Green From Aqueous Solution Using Degreased Coffee Bean", *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3): 820-828.
- [30] Tilaki, R.D., (2010). "Removal of Textile Dye by Bentonite and Organo-Bentonite", *Asian Journal Of Chemistry*, 22(6): 4559-4566.
- [31] Kurniawan A. ve Sutiono H., (2011). "Utilization of Rarasaponin Natural Surfactant for Organo-Bentonite Preparation: Application for Methylene Blue Removal from Aqueous Effluent", *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(1): 184-193.
- [32] Rahardjo, A.K. ve Susanto, M.J.J., (2011). "Modified Ponrogobentonite for the Removal of Ampicillin from Wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3): 1001-1008.
- [33] Yu, H.Q. ve Yan, L.G., (2011). "Synthesis and Characterization of CTMAB and PDMDAAC Modified Organobentonite", *Article in Chinese*, 31(5):1393-1400.
- [34] Tilaki, R.D. ve Karimpoor, S., "Kinetic Study on Removal of Phenol from Water by Organo-Bentonite", *Asian Journal of Chemistry*, 22(6): 4703-4710.
- [35] Erden, E. ve Kaymaz, Y., (2011). "Biosorption Kinetics of a Direct Azo Dye Sirius Blue K-CFN by *Trametes Versicolor*", *Electronic Journal of Biotechnology*, 14(2): 8-12
- [36] Santos, S.C.R. ve Boaventura, R.A.R., (2008). "Adsorption Modelling of Textile Dyes by Sepiolite", *Applied Clay Science*, 42(1-2): 137-145.
- [37] Li, C.G. ve Zheng, B.,G., (2010). "Research on the Treatment of Methylene Blue Wastewater by Modified Bentonite Absorbent", *Conference on Environmental Pollution and Public Health*, 1-2: 849-852.
- [38] Lin, J.X. ve Wang, L., (2011). "Treatment of Textile Wastewater Using Organically Modified Bentonite", *Article Desalination and Water Treatment*, 25(1-3): 25-30.
- [39] Gok, O. ve Ozcan, A.S., (2011). "Adsorption Behavior of a Textile Dye of Reactive Blue 19 from Aqueous Solutions onto Modified Bentonite", *Applied Surface Science*, 256(17): 5439-5443.

- [40] Akgün, S., (2006). Sanayileşme Sürecinde Çevre Kalitesine Verilen Önem: Firmaların Yaklaşımları, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [41] Berkes, F. ve Kışlalıoğlu, M., (1991). Ekoloji ve Çevre Bilimleri, Remzi Kitabevi, İstanbul.
- [42] Ertürk, H. (1998). Çevre Bilimlerine Giriş, Vipaş A.Ş., Bursa.
- [43] Gökdayı, İ., (1997). Çevrenin Geleceği Yaklaşımlar ve Politikalar, TÇV, Ankara.
- [44] Topbaş, M.T., Brohi, A.R. ve Karaman, R., (1998). Çevre Kirliliği, T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara.
- [45] Anonim, (2003). Türkiye'nin Çevre Sorunları, Türkiye Çevre Vakfı, Ankara.
- [46] Altuğ, F., (1990). Çevre Sorunları, Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yay., Bursa.
- [47] Şahan, E., (1994). Çevre ve Sorunları, Harp Akademileri Basımevi, İstanbul.
- [48] Güney, E., (1995). Çevresel Bozulma: Ortam Sorunları, Standart Dergisi Çevre Özel Sayısı, Ankara.
- [49] Fakı, A., (2007). Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyonu Yolu ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ. İstanbul.
- [50] Sentürk, E., (2004). Adsorption Kinetics for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on the Activated Carbons Prepared from Agricultural Wastes Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh., Kocaeli.
- [51] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R., (1999). "Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery", Catalysis Today, 53, 51-59
- [52] Sağlam, Ç.Ş., (2008). Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh., Kocaeli.
- [53] Gezergeren Asma, S., (1998). Tekstil Sanayi Atık Sularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh., Kocaeli.
- [54] Yang, X.Y. ve Al-D.B., (2001). "Application of Branched Pore Diffusion Model in the Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon", Chemical Engineering Journal, 83:15-23.
- [55] Seremet, Ö., (2003). Biyolojik Olarak Arıtılmış Tekstil Endüstrisi Atıksularının Ozonlama ve Granüler Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile İleri Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [56] Gaehr, F., Hermanuitz, F. ve Oppermann, W., (1994). "Ozonation-An Important Technique to Comply with New German Laws for Textile Wastewater Treatment", Wat.Sci.Tech., 30 (3): 255-263.
- [57] Kayar, M., (2003). Membran filtrasyon yöntemi ile atıksularda renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

- [58] Kocaer, O. ve Alkan, U., (2002). "Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri", Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7 (1): 47-55
- [59] Özkırım, İ., (2002). Dogal Zeolitlerde Azot Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [60] Toprak, R., (1999). Deri Sanayi Atıksularında Kromun Doğal Zeolit Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [61] Hızırıcıoğlu, N., (1999). Model Çözeltilerde Patulin Uzaklaştırılmasında Aktif Karbon Adsorpsiyonu Kinetiğinin Kesikli ve Sürekli Sistemlerde, İncelenmesi ve Matematiksel Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [62] Çalık, A., (1999). Atıksulardaki Demir(III) Siyanür Kompleks İyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris* ile Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [63] Berkem, A. ve Baykut, S., (1980). Fizikokimya (II), Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- [64] Yörükoğulları, E., (1997). Dogal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniv. Yayınları, Eskişehir.
- [65] Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., (1994). Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum.
- [66] Ömeroğlu, Ç., (2007). Reaktif Mavis Boyarmaddesinin İnorganik Killer Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [67] Nas, M.Z., (2006). Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [68] Holzeu, S. ve Hoffmann, H., (2002). "Adsorption Study of Cationic Dyes Having a Trimethylammonium Anchor Group on Hectorite Using Electrooptic and Spectroscopic Methods", J. Colloid Interface Sci., 245(1): 16-23.
- [69] Grim, R.E., (1968). Clay Mineralogy, Mc Graw Hill Company, 596 p., New York.
- [70] Lopez, G.D., Mitre, G.I., Fernandez, J.F., Merine, J.C. ve Pastor, J.M., (2005). "Influence of Clay Modification Process in PA6-layered Silicate Nanocomposite Properties", Polymer, 46: 2758-2765.
- [71] Seyhan, İ., (1972). Kaolin, Bentonit, Kil ve Tugla-Kiremit Toprakları Jeolojisi, MTA Yayınları, Ankara.
- [72] Jaynes, W.F. ve Vance, G.F., (1999). "Sorption of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) Compounds by Hectorite Clays Exchanged with Aromatic Organic Cations", Clay Clay Miner., 47(3): 358-365

- [73] Lee, J.F., Mortland, M.M., Chiou, C.T., Lkile, D.E. ve Boyd, S.A., (1990). "Adsorption of Benzene, Toluene and Xylene by Two Tetramethylammonium-Smectites Having Different Charge Densities", *Clay Clay Miner.*, 38:113-120.
- [74] Pal, O.R. ve Vanjara, A.K., (2001). "Removal of Malathion and Butachlor from Aqueous Solution by Clays and Organoclays", *Sep. Purif. Technol.*, 24: 167-172.
- [75] Wibulswas, R., White, D.A. and Rautiu, R., (1999). "Adsorption of Phenolic Compounds from Water by Surfactant-Modified Pillared Clays", *Environ. Protect.*, 77 (B2): 88-92
- [76] Montarges, E., Michot, L.J., Lhote, K., Fabien, T. ve Villieras, F., (1995). "Intercalation of Al-polyethyleneoxide Complexes into Montmorillonite Clay", *Clay Clay Miner.*, 43(4): 417-426.
- [77] Bergaoui, L., Mrad, I., Lambert, J.-F. ve Ghorbel, A., (1999). "A Comparative Study of the Acidity Toward the Aqueous Phase and Adsorptive Properties of Al-13-Pillared Montmorillonite and Al-13-Pillared Saponite", *J. Phys. Chem.*, 103(15): 2897-2902
- [78] Ito, A., Nii, S., Kawaizumi, F. ve Takahashi, K., (2003). "Separation of Clay Minerals Based on Phase Transition of Surfactant Followed by Cooling", *Sep. Purif. Technol.*, 30(2): 139-146.
- [79] Espantaleón, A.G., Nieto, J.A., Fernández, M. ve Marsal, A., (2003). "Use of Activated Clays in the Removal of Dyes and Surfactants from Tannery Wastewaters", *Appl. Clay Sci.*, 24(1-2): 105-110.
- [80] Turan, B., (2009). Atık Sulardaki Fenol ve 4-klorofenolün Modifiye Killer ile Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [81] Bagha, A.R.T., Bahrami H., Movassagh B., Arami M. Ve Menger F.M., (2007). "Interactions of Gemini Cationic Surfactants with Anionic Azo Dyes and Their Inhibited Effects on Dyeability of Cotton Fabric", *Dyes and Pigments.*, 72: 331-338.
- [82] Kuleyin A., (2007). "Removal of Phenol and 4-chlorophenol by Surfactant-modified Natural Zeolite", *Journal of Hazardous Materials.*, 144: 307-315

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ömer ÖZCAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 23/04/1987, Üsküdar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : omerozcanus@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Adnan Menderes Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Gediktaş Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı)	2004

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-	Acıbadem Gıda Kontrol Lab.	Laboratuvar Sorumlusu
2010	Şehit Hamit Sütmen İ.Ö.O (MEB)	Matematik öğretmeni

