



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu

Ahmet Fatih TASMAKIRAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz-2010
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

A.Fatih TASMAKIRAN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZİRAİ YAN ÜRÜNLERİN MODİFİYE EDİLEREK YENİ ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI VE BOYALARIN ADSORPSİYONU

Ahmet Fatih TASMAKIRAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2010, 74 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

Bu çalışmada, zirai yan ürün olan ön işlem görmüş Malatya yöresi kayısı çekirdeği kabukları ve tartarik asit ile modifiye edilmiş kayısı çekirdekleri kabukları; metilen mavisi, metil viyole, malahit yeşil ve metil oranj'ın sulu çözeltiden adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kullanılmıştır. Biyosorpsiyon üzerine, temas süresi, çözelti konsantrasyonu, pH ve adsorban miktarı gibi değişik parametlerin etkisi araştırılmıştır. Adsorplanan maksimum boyar madde miktarının 120. dakika civarında meydana geldiği görülmüştür. Ve bu nedenle 120. dakika biyosorpsiyon dengesi olarak kabul edilmiştir. Her dört boyar madde için artan konsantrasyonla adsorplanan boyar madde miktarı artarken, sorpsiyonlarının azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca metilen mavisi, metil viyole, malahit yeşil için artan pH ile biyosorpsiyon artarken, methyl orange için ise artan pH ile azalma gözlenmiştir. Ayrıca artan adsorban miktarı ile belli bir plato değerine ulaşılmış ve dengede kaldığı gözlemlenmiştir.

Termodinamik incelemeler neticesinde, her dört boya içinde biyosorpsiyon izoterm incelemelerinin bir sonucu olarak ise Langmuir izoterm modellerine uygun sonuçlar alındığı gözlenmiştir. Yeni adsorban olarak hazırlanan tartarik asitle modifiye edilmiş kabuklar boyar madde adsorplama kapasitesinin arttırılmasını sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Boyar madde, Metilen mavisi, Metil viyole, Malahit yeşil, Metil oranj

ABSTRACT

MS THESIS

PREPERATION NEW ADSORBANTS BY MODIFIYING AGRICULTURAL BY-PRODUCTS AND ADSORPTION OF DYES

Ahmet Fatih TASMAKIRAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2010, 74 Pages

Jury
Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

In this study, new agricultural by-product has been used as adsorbent for the removal of methylene blue, methyl violet, malachite green and methyl orange from aqueous solution by adsorption technique. Batch adsorption studies have been made by measuring effects of pH, amount of adsorbent, contact time, concentration of the adsorbate solution. And therefore, about 120. minute has been accepted as adsorption equilibrium. For each four dyes, while the amount of dye adsorbed increases with increasing concentration of these dyes.But sorption of each four dyes decreasing with increasing the concentration. Also, while biosorption increase with increasing pH for methylene blue, methyl violet, and malachite green, it has been seen that biosorption decreases with increasing pH for methyl orange.

As the result of isotherm investigations, it has been seen that biosorption is consistent with well Langmuir isotherm model. New adsorbents which is modifiying with tartaric acid has been increases the adsorption capacity of the dyes.

Keywords: Adsorption, Dyes, Methyl violet, Methylene blue, Methyl orange, Malachite green

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmam boyunca sağladıkları bilimsel katkı, titizlik, sabır ve anlayışları için tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a;

Yüksek Lisans çalışmam boyunca çalışmalarımı titizlikle inceleyen ve katkılarda bulunan Deteks Kimya Sanayi A.Ş Genel Müdürü Sayın O.Şahit KANUNİ ve çalışanlarına;

Laboratuar çalışmaları ve tez yazımı sırasında yardımlarını esirgemediği ve çalışmalarım süresince her zaman özverili ve anlayışlı olduğu için sevgili arkadaşım Sayın Fatma KIRBIŞ'a;

Maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme, Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ahmet FatihTASMAKIRAN
KONYA-2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Boyar Maddeler 3
1.2. Boyar Maddelerin Çevreye Etkileri 7
1.2.1. Boyar maddelerin toksik etkileri 8
1.3. Bazı Boyalar 9
1.3.1. Metilen mavisi 9
1.3.2. Metil viyole 10
1.3.3. Malahit yeşili 11
1.3.4. Metil oranj 12
1.4. Suyun Kalite Kriterleri ve Atık Su Standartları 12
1.5. Boyar Maddeler İçeren Atık Suların Kimyasal Arıtım Yöntemleri 15
1.5.1. Oksidatif prosesler 15
1.5.2. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi 17
1.6. Boyar Maddeler İçeren Atık Suların Fiziksel Arıtım Yöntemleri 17
1.6.1. Membran filtrasyon 17
1.6.2. İyon değişimi 18
1.6.3. Radyasyon 18
1.6.4. Adsorpsiyon 18
1.7. Adsorpsiyon 19
1.7.1. Adsorban maddeler 23
1.7.2. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanması 24
1.7.3. Adsorpsiyon izotermleri 24
1.7.4. Langmuir izoterm denklemi 25
1.7.5. Freundlich izoterm denklemi 26
1.7.6. Adsorpsiyon hızı 28
1.7.7. Adsorpsiyon özelliklerini etkileyen parametreler 28
1.7.8. Adsorpsiyon termodinamiği 28
1.8. Boyar Madde Adsorpsiyonuda Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbanlar 29

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **31**

2.1. Literatür Özetleri 31
2.2. Çalışmanın Amacı 36

3. MATERYAL VE METOT **37**

3.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı 37
3.1.1. Adsorban maddeler 37
3.1.2. Tartarik asit modifikasyonu ile kabukların(KÇK) modifiye edilmesi 39

3.1.3. Adsorban olarak kullanılan tartarik asit ile modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuklarının fiziksel ve kimyasal yapı analizleri 43
3.1.4. Kullanılan kimyasal maddeler 45
3.2. Kullanılan Aletler 45
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması 45
3.4. Adsorbanlarla Boyar Madde Adsorpsiyon Çalışmaları 46
3.4.1. Boyar madde sorpsiyonuna pH'ın etkisi 46
3.4.2. Boyar madde sorpsiyonuna temas süresinin etkisi 46
3.4.3. Boyar madde sorpsiyonuna boyar madde konsantrasyonunun etkisi 46
3.4.4. Boyar madde sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi 47
3.5. UV-Visible Spektrofotometre ile Çalışma Dalga Boyları 47

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 48

4.1. Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi 48
4.1.1. Ham adsorbanlar (KÇK) ile Metilen mavisi(MM), Malahit Yeşil(MY), Metil Viyole(MV), Metil Oranj(MO) boyar madde adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi 48
4.1.2. Tartarik asit modifiye edilmiş kabukların MM, MV, MY ve MO boyar madde adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi 50
4.2. Adsorpsiyon Üzerine Temas Süresi Etkisinin İncelenmesi 52
4.3. Adsorpsiyon Üzerine Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi 55
4.4. Adsorpsiyon Üzerine Sorbent Miktarının Etkisinin İncelenmesi 60

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 63

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 63

KAYNAKLAR 67

ÖZGEÇMİŞ 74

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Tekstil Fabrikası İş Akış Şeması.....**1**

Şekil 1.2. Reaktif boyar maddelerin karakteristik yapısı.....**6**

Şekil 1.3. Metilen Mavi boyar maddesinin açık formülü.....**9**

Şekil 1.4. Metil viyole boyar maddesinin açık formülü.....**10**

Şekil 1.5. Malahit Yeşili boyar maddesinin açık formülü.....**11**

Şekil 1.6. Methyl Oranj boyar maddesinin açık formülü….....**12**

Şekil 3.1. Ham haldeki KÇK'nun FTIR spektrumu.....**39**

Şekil 3.2. Kabukların tartarik asit modifikasyonu için işlem sırası.....**40**

Şekil 3.3. Kabukların tartarik asit modifikasyonu için ileri sürülen reaksiyonu.....**40**

Şekil 3.4. Tartarik asitle modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğunun FTIR spektrumu……..……..……**44**

Şekil 4.1. Kayısı çekirdeği Kabuklarında boyar maddelerin pH'a karşı % Sorpsiyon değişimi **49**

Şekil 4.2. Tartarik asit modifiye edilmiş kabuklarda boyar maddelerin pH'a karşı % Sorpsiyon değişimi **51**

Şekil 4.3. Kabuklarda boyar maddelerin zamanla sorpsiyonu….....**53**

Şekil 4.4. Tartarik asit modifiye edilmiş kabuklarda boyar maddelerin zamanla sorpsiyonu……**54**

Şekil 4.5. Boyar maddelerin kayısı çekirdeği kabuğunda: KÇK, adsorpsiyonu……**56**

Şekil 4.6. Boyar maddelerin tartarik asit modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğunda: TA-KÇK, adsorpsiyonu.....**57**

Şekil 4.7. Kayısı çekirdeği kabukların adsorban miktarına karşı boyar madde sorpsiyonu……**62**

Şekil 4.8. Modifiye Edilmiş Kabukların adsorban miktarına karşı boyar madde sorpsiyonu ……...**62**

ÇİZELGELER

Çizelge 1.1. Boyar maddelerde bulunan Kromofor gruplar…….....…….....**4**

Çizelge 1.2. Metilen Mavisi'nin fiziksel özellikleri…..……..…….**9**

Çizelge 1.3. Methyl viyole'nin fiziksel özellikleri.....**10**

Çizelge 1.4. Malahit Green'in fiziksel özellikleri.....**11**

Çizelge 1.5. Metil Oranj'nin fiziksel özellikleri.....**12**

Çizelge 1.6: Sektör: Kimya Sanayii atık su deşarj standartları(Boya Üretimi ve Benzerleri)……...**14**

Çizelge 1.7: Sektör: Kimya Sanayii atık su deşarj standartları (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri)……**14**

Çizelge 1.8: Sektör: Tekstil Sanayii atık su deşarj standartları (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)……..…….**14**

Çizelge 1.9: Sektör: Tekstil Sanayii atıksu deşarj standartları (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) ……....**15**

Çizelge 1.10. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri.....**21**

Çizelge 3.1. KÇK'nun fiziksel ve kimyasal özellikleri……..……..**37**

Çizelge 3.2. Kayısı çekirdeği kabuğu-tartarik asit reaksiyonuna sıcaklığın etkisi……**42**

Çizelge 3.3. Kayısı çekirdeği kabuğu-tartarik asit reaksiyonuna 120^{o}C'de reaksiyon zamanının etkisi…….……...….**42**

Çizelge 3.4. Kayısı çekirdeği kabuğu tartarik asit reaksiyonuna 120^{o}C'de ağırlıkça tartarik asit/kayısı çekirdeği kabuğu oranının etkisi……...…..…...**42**

Çizelge 3.5. Tartarik asit ile modifiye edilmiş kabukların fiziksel ve kimyasal özellikleri……...….……**43**

Çizelge 4.1. KÇK'nun MG, MB, MV, ve MO boyar madde sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri……...…….**58**

Çizelge 4.2. TA-KÇK'nun MG, MB, MV, ve MO boyar madde sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri……...…...**58**

Çizelge 4.3. Langmuir İzotermine Göre Adsorbanların (KÇK ve TA-KÇK) MG, MB, MV ve MO boyar maddeleri için adsorpsiyon kapasiteleri……...…….**60**

Çizelge 5.1. Kabuklar (KÇK, TA-KÇK) üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonunda verilen deney şartlarında % sorpsiyon değerler……...……...**64**

Simgeler

q_e **:** Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan /g adsorban)

x **:** Tutulan boyar madde miktarı (mmol)

m **:** Adsorban miktarı (g)

q_e **:** Adsorbanın dengede adsorpladığı madde miktarı (mmol adsorplanan/g adsorban)

C_e **:** Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mmol/L)

k **:** Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği)

n **:** Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi)

K_c **:** Denge sabiti

C_e **:** Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L)

C_{Ae} **:** Dengedeki katı faz konsantrasyonu (mg/L)

ΔG° **:** Serbest enerji

ΔH° **:** Entalpi

ΔS° **:** Entropi

μ **:** Mikr**o**

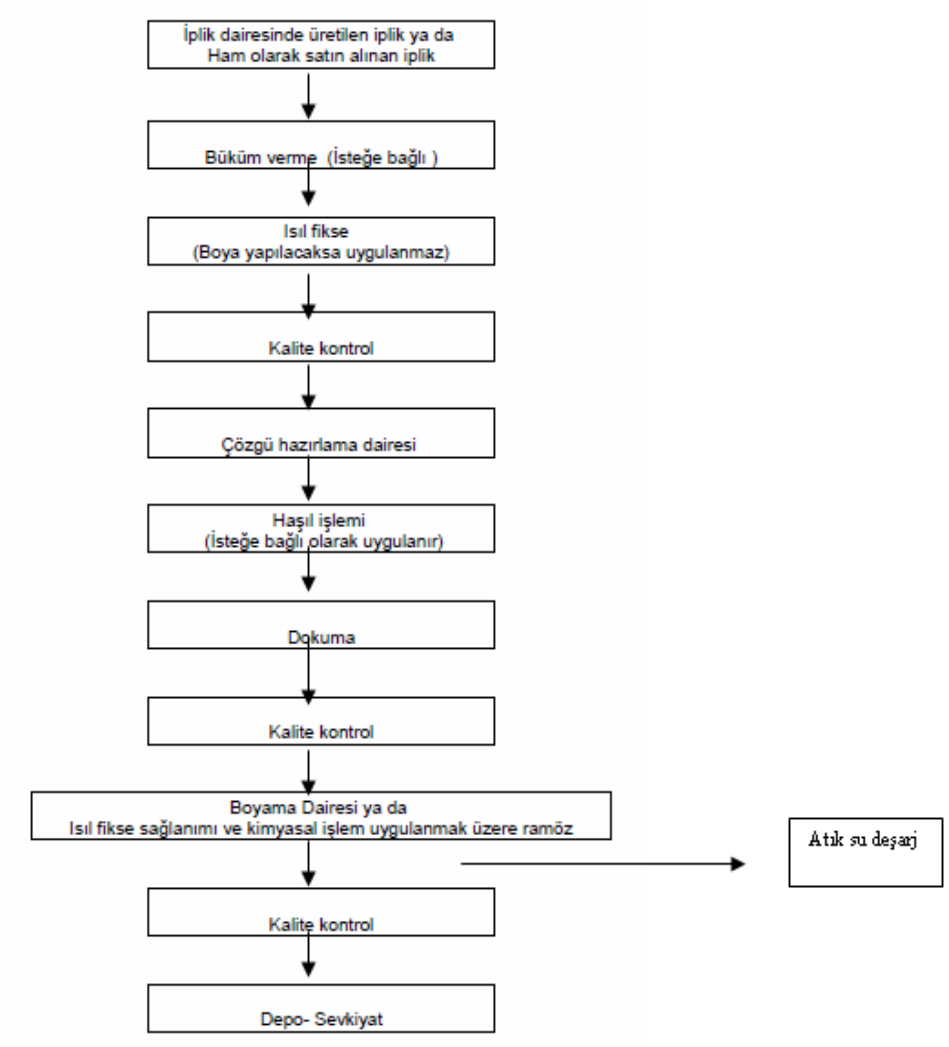
λmax**:** Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalgaboyu

Kısaltmalar

BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KÇK	Kayısı Çekirdeği Kabuğu
TA-KÇK	Tartarik Asitle modifiye edilmiş Kayısı Çekirdeği Kabuğu
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
MV	Metil Viyole
MY	Malahit Yeşili
MM	Metilen Mavisi
MO	Metil Oranj
Ads	Adsorpsiyon
dk	Dakika
L	Litre
g	Gram
mg	Miligram
rpm	Dakikadaki karıştırma hızı
M	Molarite

1. GİRİŞ

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular atık su olarak tanımlanabilir. (Anonim, 2004; Tünay, 1996a; Tünay, 1996b). Şekil 1.1.'de bir endüstriyel sistem ve bu sistemden en genel halde kaynaklanan atık türleri verilmiştir. Bu tür atık sular bir takım fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir. Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı suyun en önemli fiziksel parametreleridir (Uslu ve ark., 1987).



Şekil 1.1. Tekstil Fabrikası İş Akış Şeması (Anonim)

Yaklaşık olarak 10.000 farklı ticari boyar madde ve pigment mevcut olup, dünya çapında $7x10^5$ ton/yıl üzerinde boyar madde ve pigment üretilmektedir. Bu boyar maddelerin yaklaşık %10-15'nin atık sulara bırakıldığı tahmin edilmektedir (Papić ve ark., 2004). Bu renkli atıklar, akarsu, göl ve denizlere özellikle de yüzey sularında yer altı su sistemlerine karışarak içme sularını kirletebilir. Temas edilmesi halinde ise deride tahriş, kanser, mutasyon ve bazı alerjik durumların meydana gelmesine neden olur (Acemioğlu, 2004a). Bu nedenle endüstriyel atıklardan ve bu tür boyarmaddelerin kirliliklerinin uzaklaştırılması oldukça önemlidir.

Ticari boyar maddeler anyonik (direk, asit, reaktif boyar maddeler), katyonik (bazik boyar maddeler) ve non-iyonik (dispers boyar maddeler) olarak sınıflandırılmaktadır (Fu ve Viraraghavan, 2001). Anyonik ve non-iyonik boyar maddelerdeki kromofor yapılar genellikle azo ya da antrakinon gruplardır.Antrakinon boyar maddelerin, karbonil boyar maddelerin temel yapısına sahip antrakinon türevleri oldukları belirtilmiştir (Başer ve İnanıcı, 1990). Antrakinon boyar maddeleri birleşik aromatik yapılarından dolayı, parçalanmaya karşı daha dirençlidirler ve dolayısıyla atıksuda daha uzun süre renkli olarak kalabilmektedirler (Mishra ve Tripathy, 1993). Reaktif boyar maddeler, taşıdıkları reaktif grupların tekstil liflerine kovalent bağ oluşturarak bağlanabildiğinden tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaktif gruplar boyar maddenin lif ile etkileşimini kolaylaştırdığından boyama işlemi için daha az enerji gerekeceği belirtilmektedir (Gemeay ve ark., 2006).

Atıksudaki renk, gözle görülebilir olduğundan sucul ortamlarda olumsuz bir görünüm yarattığı, suyun geçirgenliğini ve gaz çözünürlüğünü etkilediği belirtilmektedir. Alıcı ortamlarda boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak nehirlerdeki rengin giderek artması nedeniyle nehirlerin ışık geçirgenliği azalmaktadır. Çünkü boyar maddeler 400–700 nm arasında görünür ışığı absorbe ederek alıcı su ortamlarındaki primer üreticilerin fotosentezini engellemekte ve primer üreticilerin yok olmasına neden olmaktadırlar. Bunun sonucunda nehirlerdeki ekosistem ciddi şekilde etkilenmektedir (Banat ve ark., 1996). Literatürde karsinojenik ve toksik etkilerinden dolayı da canlılar üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu vurgulanmaktadır (Papic ve ark., 2000; Doğan ve ark., 2006).

Biyolojik parçalanabilirlikleri düşük olduğundan boyar madde içeren atıksuların arıtımında geleneksel biyolojik arıtım prosesleri yetersiz kalmaktadır. Boyalı atıksular genellikle fiziksel yada kimyasal arıtım prosesleri ile arıtılabilmektedir (Banat ve ark., 1996). Ancak bu yöntemlerin, küçük hacimli atıksularda etkili olabildiği belirtilmektedir (Robinson ve ark., 2001). Adsorpsiyon, atıksulardan renk gideriminde etkili bir işlem olarak görülmektedir. Aktif karbon ile adsorpsiyonun Amerika Çevre Koruma Ajansı (US Environmental Protection Agency) tarafından mevcut en iyi kontrol teknolojilerinden biri olarak belirtildiği rapor edilmiştir (Crini, 2006). Aktif karbon ile etkin renk giderimi sağlanabilmesine rağmen oldukça pahalı olduğundan, boyar madde gideriminde alternatif, yeni, ekonomik, kolay bulunabilen ve etkili adsorbenlerin bulunması gerekmektedir.

1.1. Boyar Maddeler

Boyar maddeler 400-700 nm arasında görünür ışığı absorbe edebilme yetenekleriyle karakterize edilirler ve ışığı absorbe ederek renkli görünürler. Çok değişik yapıda olan ve değişik amaçlarla kullanılan bu bileşiklerin çeşitli sınıflandırmaları mevcuttur. Renklendiriciler iki büyük gruba ayrılırlar (Zollinger, 1991).

i- İnorganik boyar maddeler
ii- Organik boyar maddeler

Renklendiriciler ya boyar maddeler ya da pigmentlerdir. Pigmentler su ortamında çözünmemeleriyle karakterize edilirler. Diğer taraftan su ortamında tümüyle çözünebilen boyar maddeler saç, tırnak, deri ve tekstil materyalleri gibi çeşitli maddelere uygulanırlar. Boyar maddelerin pigmentlerden farkı, boyaların maddelere özgün ilgi göstermeleridir (Zollinger, 1991).

Normalde bütün hidrokarbonlar renksizdirler. Ancak bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar bağlanırsa renkli görünürler. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlara ise “kromojen” adı verilmektedir. Kromofor renk verici anlamındadır ve kimyasal yapılarına göre 7 gruba ayrılırlar (Zollinger, 1991);

Çizelge1.1. Boyar maddelerde bulunan Kromofor gruplar

Kimyasal yapı grupları	İçerdikleri bağlar
Nitroso grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro grubu	- NO_2 (veya =NO·OH)
Azo grubu	-N=N-
Etilen grubu	=C=C=
Karbonil grubu	=C=O
Karbon-azot grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt grubu	=C=S ve ≡C-S-S-

Basit aromatik yapıya renk veren kromofor gruplar yer değiştirebilir ve görünür spektrumda absorpsiyon bantlarının gözlenmesini sağlarlar. Kromoforlar boyaların sınıflandırılmasında oldukça önemlidir. Kromofor gruplar redüksiyona uğrayabilirler. Eğer redüksiyona uğrarlarsa elektron rezoransının kaybolmasından ötürü renk kaybolabilir (Zollinger, 1991).

Kromojenlerin tam olarak boyar madde özelliği kazanabilmesi için "oksokrom" adı verilen ikinci seri grup moleküllerin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak hem renk şiddeti hem de renk derinliğini arttırmaktadır. Bunlar genellikle amino hidroksil (-OH) gibi tuz oluşturan gruplar veya bunların türevi çözünebilir radikaller karboksil (-COOH) veya sülfon (-SO_3H)'dır. Bu oksokromlar, kromoforlar, kromojenler boyaların sınıflandırılmasında rol oynarlar, fakat -OH, - NH_2, -SO_3H, -COOH gibi yardımcı gruplar boyaların kimyasal sınıflandırılmasından çok liflerin direk boyanmasından sorumludurlar (Shreve ve Brink, 1993). Boyar maddeler boyama özelliklerine göre Bazik (katyonik), Asit (anyonik), Direkt, Mordan, Küpe, İnkişaf, Metal, Dispersiyon, Pigment ve Reaktif boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadırlar. Bazik (katyonik) boyar maddeler; organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N (azot) veya S (kükürt) atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olduklarından anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Direkt boyar maddeler (Substantif Boyar Maddeler); genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit

boyar maddeler arasında kesin bir sınır bulunmamaktadır. Mordan boyarmaddeleri asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Mordan sözcüğü, boyar maddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyar madde bu sınıfa girmektedirler. Küpe boyar maddeleri; karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde elyafa çektirilirler (Başer, ve İnanıcı 1990).

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyar maddeler İnkişaf boyar maddeleridir. Azoik boyar maddeler de denilen Naftol—AS boyar maddeleri ile fitalosiyanin boyar maddeleri bu sınıfa girmektedirler. Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturduğu boyar maddeler, metal kompleks boyar maddeleridir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cu ve Ni iyonları kullanılmaktadır (Acemioğlu ve ark., 2004)

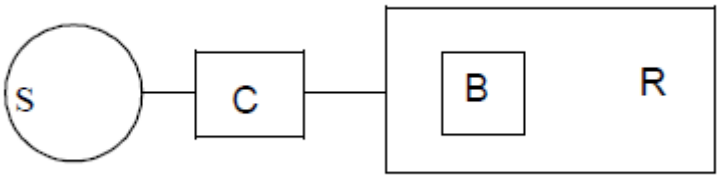
Dispersiyon boyar maddeleri suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedirler. Pigment boyar maddeler, bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanan boyar maddelerdir (Başer, ve İnanıcı 1990).

Reaktif boyar maddeler, selüloz liflerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Boyalar ilk olarak selüloz üzerinde adsorbe olur ve daha sonra liflerle reaksiyona girerler. Reaksiyon, boya molekülü ile lif arasında dayanıklı bir kovalent bağ oluşumu ile gerçekleşir (Al-Degs ve ark., 2000). Reaktif boyaların en önemli özelliği yapılarında kovalent bağ oluşturabilen bir veya iki grup bulunmasıdır (Zollinger, 1991). Bu boyaların reaktif sistemleri selüloz substratı üzerindeki iyonize olmuş hidroksil grupları ile ilişkilidir. Bununla birlikte alkali boyama şartlarında boya banyosunda bulunan hidroksil iyonları selüloz substratı ile birlikte lifle kolayca reaksiyona giremeyen hidrolize olmuş boyalar oluşturabilir. Böylece, başlangıç boya yükünün % 10-15'lik kısmı boya banyolarından atık sulara verilerek oldukça renkli atık suların oluşumuna yol açabilirler. Bu boyalar, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı nedeniyle biyolojik indirgenmeye dayanıklıdırlar. Alıcı ortamlarda kolayca

biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyalar tekstil atık sularında problem yaratan bileşikler olarak tanımlanırlar (Al-Degs ve ark., 2000).

Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyar madde grubudur. Ayrıca yaygın olmamakla beraber yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadırlar. Reaktif boyar maddeler geniş bir renk serisine sahiptir ve renkleri oldukça parlaktır (Özcan, 1978).

Bütün reaktif boyar maddelerin ortak özellikleri, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında, bir reaktif bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Kromoforu taşıyan moleküller çoğunlukla azo, antrakinon ve fitalosiyanin türevleridir. Boyar maddenin reaksiyon yeteneğini ve reaksiyon hızını tayin etmesi nedeniyle boyama tekniğinden sorumlu olan grup reaktif gruptur (Özcan, 1978). Bir reaktif boyar maddenin karakteristik yapısı şematik olarak Şekil 1.2 deki gibi gösterilebilmektedir (Başer ve İnanıcı 1990).



Şekil 1.2. Reaktif boyar maddelerin karakteristik yapısı.

S: (Suda çözünebilen grup) Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyar maddelerde 1-4 adet sülfonik asid grubu bulunur. Bu özel gruplar moleküle çözünürlük sağlarlar.

C: (Moleküle renk veren grup) Reaktif boyarmaddenin molekülünde renk verici grup olarak her türlü sınıfa (azo, antrakinon ve fitalosiyanin türevleri) rastlamak mümkün olmaktadır.

B: (Köprü bağları) Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan; -NH-, -CO-, -SO_2- gibi gruplardır.

R: (Reaktif grup) Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur (Başer, ve İnanıcı 1990).

Renkli organik bileşikler atık suyun organik yük bakımından genellikle az bir miktarını oluşturmasına rağmen ortama renk vermeleri bunları estetik olarak kabul edilmez kılmaktadır. Tekstil ve boyar madde üretim endüstrilerinden atık su arıtım tesislerine ve alıcı ortama deşarj edilen atık sular önemli sağlık ve çevre kirliliği problemlerine sebep olmaktadır. Bu nedenle renk giderimi son yıllarda önemli bir bilimsel ilgi alanı oluşturmuştur (Banat ve ark., 1996).

1.2. Boyar Maddelerin Çevreye Etkileri

Tekstil ve boyar madde üretim endüstrilerinden çıkan ve boyar madde içeren atık sular, arıtılması en güç atık sulardan biri olduğu belirtilmekte; bunun sebebi boyar maddelerin genellikle sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıya sahip olmaları ve bu yapıların boyar maddeleri daha kararlı ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli hale getirmesi olarak açıklanmakadır (Fu ve Viraraghavan, 2001). Tekstil ve boyama endüstrilerinde sentetik boyaların kullanımı bu boyaların sentezinin kolay ve ucuz olması, oldukça dayanıklı ve doğal boyalarla karşılaştırıldığında renklerinin oldukça çeşitli olmaları nedeniyle giderek artmaktadır (Wong ve Yuen, 1996). Ticari boyar maddelerin renkleri, içerdikleri kompleks kromofor sisteminden kaynaklanmaktadır. Bu boyar maddelerin, güneş ışığına ve yıkama proseslerine oldukça dayanıklı oldukları ve ayrıca mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç gösterdikleri belirtilmektedir (Pagga ve Brown, 1986). Her yıl dünyada 10 000 farklı boyar madde üretilmekte ve boyar madde ve matbaacılık endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyar maddelerin yaklaşık %10'unun endüstriyel atık sularla atıldığı belirtilmiştir (Rodriguez ve ark., 1999). Buda hiç kuşku yok ki çevreye ve insan sağlığına karşı büyük tehditler oluşturmaktadır.

1.2.1. Boyar maddelerin toksik etkileri

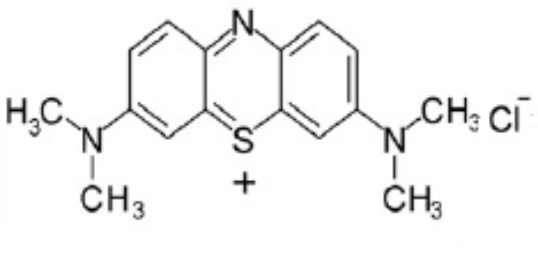
En çok su kullanan endüstriyel sektörler arasında yer alan tekstil atık suları miktar ve bileşim yönünden çok değişken olup, kompleks bir yapıya sahiptirler (Apohan ve ark., 2005-Robinson ve ark., 2001). Tekstil endüstrisi atık suları yüksek konsantrasyonda boyar madde, BOİ (Biyolojik Oksijen ihtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen ihtiyacı) ve AKM (Askıda katı madde) ihtiva eden atık sulardır (Crini, 2006). Bu yüksek oranda KOİ ve renk verici maddeler atık suyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atık suyun arıtımını güçleştirmektedir (Maurya ve ark., 2006). Atık suya bakıldığında belirlenen ilk kontaminant renktir ve su yataklarına verilmeden önce uzaklaştırılması gerekmektedir (Zollinger, 1991). Atık sudan nehirlere geçen rengin günışığını filtrelemesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır (Shreve ve Brink, 1993;Al-Degs ve ark., 2000). Ayrıca bu atıklar akut solunum yetmezliği gibi bir çok sağlık probleminin oluşmasını da sağlamaktadırlar (Özcan, 1978).

Tekstil endüstrisi üretiminde kullanılan boyalar, biyolojik arıtmaya dirençli toksik ve refrakte maddeler olup, birçoğu oldukça karışık polimer yapılara sahiptir. Tekstil atıksularındaki azo boyaları, parçalanmaya uğramasına rağmen, oluşan ara ürünler (aromatik aminler) ekosistemi ciddi bir şekilde tehdit edebilmektedir(Spadaro ve ark., 1994- Young ve ark., 1997).

1.3. Bazı Boyalar

1.3.1. Metilen mavisi

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}N_3SCl$)'nin kimyasal formülü Şekil 1.3.'de ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.2.'de gösterilmiştir.



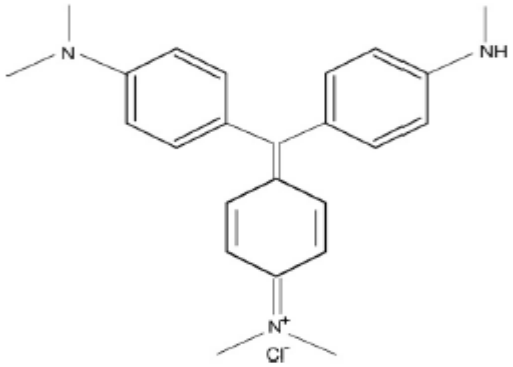
Şekil 1.3. Metilen mavisi boyar maddesinin açık formülü (Anonim)

Çizelge 1.2. Metilen mavisi'nin fiziksel özellikleri(Anonim)

Sınıflandırma numarası	52015
Suda çözünürlük	%3.55
Alkolde çözünürlük	%1,48
λmax	664 nm
Molekül ağırlığı	319,9 g/mol
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

1.3.2. Metil viyole

Metil viyole ($C_{24}H_{28}N_3Cl$)'nin kimyasal formülü Şekil 1.4.'te ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.3.'te gösterilmiştir.



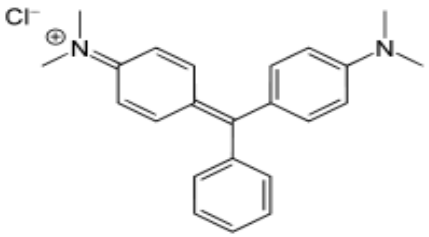
Şekil 1.4. Metil viyole boyar maddesinin açık formülü (ANONİM)

Çizelge 1.3. Metil viyole'in fiziksel özellikleri(Anonim).

Sınıflandırma numarası	42555
Suda çözünürlük	%1,68
Alkolde çözünürlük	%13,87
λmax	579
Molekül ağırlığı	393 g/mol
Boya grubu	Trietilmetan
İyonizasyon	Asidik

1.3.3. Malahit yeşili

Malahit yeşili $[C_6H_5C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]Cl$)'nin kimyasal formülü Şekil 1.5.'te ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.4.'de gösterilmiştir.



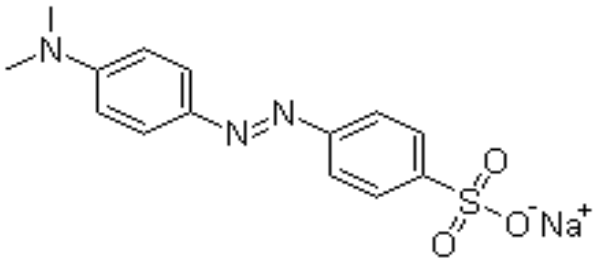
Şekil 1.5. Malahit yeşili boyar maddesinin açık formülü (ANONİM)

Çizelge 1.4. Malahit yeşili'nin fiziksel özellikleri(Anonim)

Sınıflandırma numarası	42000
Suda çözünürlük	Çok iyi
Alkolde çözünürlük	Çok iyi
λmax	617
Molekül ağırlığı	364,9 g/mol
Boya grubu	Triarilmetan
İyonizasyon	Asidik

1.3.4. Metil oranj

Metil oranj ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$)'nin kimyasal formülü Şekil 1.6.'da ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Metil oranj boyar maddesinin açık formülü (ANONİM)

Çizelge 1.5. Metil oranj'ın fiziksel özellikleri(Anonim)

Sınıflandırma numarası	13025
Suda çözünürlük	Çok iyi
Alkolde çözünürlük	Çözünmez
λmax	463
Molekül ağırlığı	327,33 g/mol
Boya grubu	Azo
İyonizasyon	Bazik

1.4. Suyun Kalite Kriterleri ve Atık Su Standartları

Toplumun içme ve kullanma (yemek, temizlik v.b.) ihtiyaçları için kullandığı hijyenik sulara içme suları denir. Doğadaki bütün suların ve su rezervlerinin kaynağı havanın su buharı, bulutlarıdır. Su bulut halinde iken saf su niteliğinde ve temizdir. Fakat yağmur halinde yere düşerken havanın çeşitli gazlarını, tozlarını v.b. maddeleri bünyesine alarak safiyetini kaybeder ve yeryüzü ile temasa geçtiğinde yeryüzünün çeşitli maddelerini eritip bünyesine alarak sürüklenir, yeraltına geçer. İnsan ve hayvanlar için gerekli içme suyunun kalitesinde bozukluğa yol açar.

Yeryüzünde ve yeraltında bulunan sular çeşitli amaçlar için kullanılmakta sulamada ve endüstride yararlanılmaktadır. Çeşitli amaçlar için kullanılan bu sulara doğada üç şekilde rastlanır;

1-) Meteor Suları : Yağmur, kar v.b.

2-) Yeraltı Suları : Kaynak, kuyu, artezyen.

3-) Yeryüzü Suları: Nehir, göl, baraj, deniz suları.

Doğada bulunan suların gerekli işlerde kullanılması için;

a-) Fiziksel

b-) Kimyasal

c-) Bakteriyolojik,

özelliklerinin bilinmesi ve kullanmada her bir iş için bu özelliklerin belli sınırları aşmaması gerekir. Bundan dolayı suların kullanılacakları yerlere ve işlere göre standartları yapılmış veya yapılmaktadır. Bu özellikler uygun görüldükten sonra, miktar, maliyet ve diğer faktörlerin analizleri yapılır.

Suların içinde bulunan erimiş maddeler, kimyasal bileşikler ve bakteriler bunların geldikleri yerler, bölgenin genel jeolojisi, hareket ve akış yönleri, geçtikleri yollar ve çevrenin nitelikleri hakkında bilgi verir.

Suların kalitesi, çeşitli açılardan önemlidir. Her suyun ayrı önemi ve her kullanılışında ayrı spesifikasyonları vardır. İçme, sulama, endüstrinin çeşitli dalları için istenilen su kalitesi değişik değişiktir. Bundan dolayı, su teknolojisinde amaca göre çalışma ve analizler yapılarak her iş için (içme suyu, sulama suyu ve endüstri suyu) standartlar hazırlanmıştır. Suların rengi, içinde erimiş halde bulunan maddelerden oluşan "Hakiki Renk" veya su içindeki çökebilen veya kolloidal, asılı (suspended) halde bulunan maddelerden ileri gelen "Görünür Renk" olabilir.

Renk, içme ve kullanmaya her zaman engel olmazsa da yine de istenen bir özellik değildir. Endüstriyel atıklardan oluşan renkler istenmemelerinin yanısıra zararlı etkiler de yapabilir.(Çolakoğlu, 2008). Su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre bazı sektörler için atık su deşarj standartları aşağıdaki tablolarda belirtilmiştir. Kimya sanayi atık suların alıcı ortama deşarj standartları aşağıda belirtilmiştir.

Çizelge 1.6: Sektör: Kimya Sanayii atık su deşarj standartları(Boya Üretimi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2SAATLİK(MAX)	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK(MAX)
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	200	150
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	60	40
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	3	-
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 1.7: Sektör: Kimya Sanayii atık su deşarj standartları (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	200	150
KROM (Cr^{+6})	(mg/L)	0.5	0.3
KADMİYUM (Cd)	(mg/L)	-	0. 2
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	4	3
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
KURŞUN (Pb)	(mg/L)	2	1
DEMİR (Fe)	(mg/L)	30	
TOPLAM SİYANÜR (CN^-)	(mg/L)	2	1
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	6	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 1.8: Sektör: Tekstil Sanayii atık su deşarj standartları (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	350	240
AMONYUM AZOTU (NH_4-N)	(mg/L)	5	
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S^{-2})	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 1.9: Sektör: Tekstil Sanayii atıksu deşarj standartları (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	140	100
AMONYUM AZOTU (NH_4-N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S^{-2})	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

1.5. Boyar Maddeler İçeren Atık Suların Kimyasal Arıtım Yöntemleri

1.5.1. Oksidatif prosesler

Bu işlem, kimyasal maddeler kullanılarak renk gideriminin sağlandığı bir metottur. Kullanımın kolaylığından dolayı çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemde kullanılan temel oksitleyici ajan hidrojen peroksit (H_2O_2)'dir. Bu ajanın aktive olabilmesi için bazı şartlar gereklidir. Kimyasal renk gideriminde kullanılan birçok metot H_2O_2'nin aktive olmasına bağlıdır (Slokar ve ark., 1997). Kimyasal oksidasyon, boya molekülünün aromatik halka kırılmasıyla sonuçlanan oksidasyonuyla boyar madde içeren atık sularda boyayı gidermektedir.

a) *Fenton ayıracı (H_2O_2/Fe(II) tuzları):* Fenton ayıracı biyolojik arıtıma dirençli veya canlıya zararlı olan atık suların arıtımında kullanılmaktadır (Slokar ve ark., 1997). Bu işlemde atık suda bulunan, suda çözünebilen veya çözünemeyen boyar maddeleri birbirine bağlar ve çökmesine neden olur (Pak ve Chang, 1999). Bu yöntemin temel dezavantajlarından birisi, sistemde oluşan çamurdur. Konsantre kimyasal ve boyar madde içeren bu çamurun gideriminde de yeni işlemler gerekmektedir. Bunun yanında sistemin performansı flok oluşumuna ve çökelebilme kalitesine bağlıdır. Asit, direkt, vat, mordan ve reaktif boyar madde içeren atık sulara uygulandıklarında boyar maddeler çökebilmektedir, ancak oluşan floklar zayıftır ve iyi bir çökme sağlanamamaktadır (Raghavacharya, 1997). Fe(II)/ H_2O_2 uygulamasında U.V. kullanıldığında boyar madde giderim verimi artmaktadır (Balcioğlu ve ark., 2001).

b) *Ozonlama:* Ozonlama aromatik hidrokarbonlar, pestisitler, fenoller ve klorlu hidrokarbonların gideriminde (Lin ve Lin, 1993, Xu ve Lebrun,1999), boyar madde ve KOİ gideriminde kullanılmaktadır (Xu ve Lebrun,1999). Boyar madde içeren atık suya uygulanacak olan ozon dozajı toplam renge ve KOİ'ye bağlıdır. Bu uygulamada çamur oluşumu gözlenmemektedir (Ince ve Gonenç, 1997) ve toksik metabolitler oluşmamaktadır (Gahr ve ark., 1994). Bu metot özellikle çift bağlı boyar madde gideriminde etkilidir (Slokar ve ark., 1997). Boyar maddedeki kromofor gruplar genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bunların kırılmasıyla daha küçük moleküller oluşur ve boyar madde renksiz hale gelmektedir (Peralto-Zamora ve ark., 1999). Temel dezavantajı gaz halde uygulanması ve uygulamada atık suyun hacminin arttırılamamasıdır. Ayrıca yarılanma ömrünün kısa olması (20 dakika), ortamın pH'sından, sıcaklığından, tuz konsantrasyonundan etkilenmesi ve maliyetinin yüksek olması diğer dezavantajlarıdır (Xu ve Lebrun,1999). Alkali ortamlarda ozon hızla parçalandığından, ortam pH'sının sürekli izlenmesi gerekmektedir. (Slokar ve ark., 1997).

c) *Fotokimyasal işlemler*: Bu metotla boyar madde H_2O_2 varlığında U.V. ile birlikte karbondioksit ve suya parçalanmaktadır (Peralto-Zamora ve ark., 1999, Yang ve ark., 1998). Parçalanma sonucu yüksek konsantrasyonda hidroksil radikalleri üretilmektedir. U.V. H_2O_2 gibi aktif molekülleri kullanır ve boyar madde giderim hızı U.V. ışınının yoğunluğuna, ortamın pH'sına ve boyar maddenin yapısına bağlıdır (Slokar ve ark., 1997). Renk giderimi işleminin süresi ortamda bulunan metallere, inorganik asitlere, organik aldehitlere ve organik asitlere bağlıdır (Yang ve ark., 1998).

d) *Sodyum hipoklorit (NaOCl):* Bu metotta; kullanılan kimyasaldaki klor boyar maddedeki amino gruplarına saldırmaktadır. Reaksiyon başladığında azo bağlarının kırılması hızlanmaktadır. Bu metot dispers boyar maddeler için uygun değildir. Renk giderimindeki artış ortamdaki klor konsantrasyonuna bağlıdır. Yöntemde klorun kullanılmasından ve fazla klorun atık suda kalmasından dolayı çok sık kullanılan bir yöntem değildir (Slokar ve ark., 1997). Ayrıca reaksiyon sonucu karsinojenik ve toksik aromatik aminlerin oluşumu, yöntemin kullanışını sınırlamaktadır.

e) *Elektrokimyasal işlemler:* Boyar madde gideriminde alternatif bir yöntem olarak gelişmektedir. Yapılan çalışmalar, kimyasal maddenin çok az yada hiç harcanmadığını ve çamurun oluşmadığını göstermektedir. Parçalanma sonrasında herhangibir toksik madde oluşmamaktadır. Bu metodun kullanılması ile ekonomik olarak boyar madde giderimi yanında rekalsitrant kirleticilerin parçalanabildiği bildirilmiştir (Pelegrini ve ark., 1999).

1.5.2. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi

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

1.6. Boyar Maddeler İçeren Atık Suların Fiziksel Arıtım Yöntemleri

1.6.1. Membran filtrasyon

Bu metot atıkların arıtımında, konsantre edilmesinde, en önemlisi sürekli şekilde boyar maddeleri atık sudan ayırabilmesi ile karakterizedir (Misra ve Tripathy, 1993). En büyük dezavantajı oldukça yüksek yatırım maliyetinin olmasıdır. Sistemde atık suyun membrandan dışarı çıkabilmesi için kimyasal potansiyel, basınç, elektrik gibi zorlayıcı kuvvetler uygulanmaktadır (Lopez ve ark., 2002).

Ayrıca sistemin atıksudan KOİ gideriminde de etkili olduğu rapor edilmiştir (Ckhakraborty ve ark., 2002).

1.6.2. İyon değişimi

Boyar madde içeren atık suların arıtımında, boyar maddelerin çok farklı kimyasal yapıya sahip olmalarından dolayı bu teknik yaygın olarak kullanılamamaktadır (Slokar ve ark., 1997). Hem katyonik hem de anyonik boyar maddeleri içeren atıksularda kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajı rejenerasyon ve geri kazanımda adsorban kaybının olmamasıdır. Temel dezavantajı ise maliyetidir. Rejenerasyonda kullanılan organik soventlerin pahalı oluşu ve dispers boyar maddelerin gideriminde etkisiz oluşu bu metodun kullanımını sınırlamaktadır (Misra ve Tripathy, 1993).

1.6.3. Radyasyon

Radyasyonla etkili bir şekilde organik maddelerin giderilebilmesi için uygun miktarda çözünmüş oksijen gereklidir. İşlem esnasında çözünmüş oksijen hızla tüketilir ve ortama yeniden oksijen sağlanması gereklidir. Bazı boyar maddelerin ve fenolik bileşiklerin oksitlenebilmesini sağlayan bu yöntem yalnızca laboratuvar ölçeğinde etkili olabilmektedir (Hosono ve ark. 1993).

1.6.4. Adsorpsiyon

Literatür bilgilerine göre, uygun tasarlanmış adsorpsiyon prosesi yüksek kalitede arıtım sağladığından, sıvı faz adsorpsiyonu atıksulardan kirletici gideriminde en yagın kullanılan yöntemlerden biri olduğu; özellikle adsorbentin maliyeti düşükse ve ön işlem uygulamaya gerek olmadığı zaman atıksu arıtımında kullanılabilecek önemli bir alternatif olduğu belirtilmektedir (Crini, 2006). Adsorpsiyon, iyi bilinen bir denge ayırma prosesi olup, atıklardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin bir yöntem olarak tanımlanmaktadır (Dabrowski, 2001). Özellikle geleneksel biyolojik arıtım proseslerine karşı dirençli kimyasal kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında katı adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon tekniklerinin yaygın olarak uygulandığı belirtilmektedir(Crini, 2006). Odun cipsi, asit boyar maddelerin gideriminde oldukça

etkili olmasına rağmen kullanımındaki güçlükler ve uzun bekleme sürelerine ihtiyaç duyulması adsorbentin dezavantajı olarak belirtilmektedir (Nigam ve ark., 2000). İşlemden sonra boyar madde içeren odun cipsleri yakılarak enerji eldesinde kullanılabildikleri belirtilmektedir (Robinson ve ark., 2001). Uçucu kül ile sağlanan adsorbsiyon hızı, uçucu kül konsantrasyonunun dolayısıyla adsorbsiyon için uygun olan yüzey alanının artması ile ya da kömür ile birlikte kullanıldığında adsorbsiyon hızının arttığı bilinmektedir (Gupta ve ark., 1990). Aktif karbonun atıksulardan kimyasal kirleticilerin uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan adsorbent olduğu belirtilmektedir (Babel ve Kurniawan, 2003). Ticari aktif karbon farklı yapılardaki boyar maddelerin giderimini sağladığından, diğer pahalı arıtım tekniklerine ideal bir alternatif olarak görülmektedir (Ramakrishna ve Viraraghavan, 1997). Aktif karbon, yapısal karakterleri ve porlu tekstüründen dolayı geniş yüzey alanına sahip olduğundan ve kimyasal ön işlemlerle kolaylıkla modifiye edilerek özellikleri artırılabildiğinden, boyar madde adsorpsiyonunda en etkili adsorbent olduğu belirtilmektedir. Boyar maddenin yapısına bağlı olarak verimin değişmesi, dispers ve vat boyaların gideriminde etkisiz olması, çok pahalı bir adsorbent olması, rejenerasyonunun da çok pahalı olması ve rejenerasyon sırasında adsorbent kaybı olması, literatürde aktif karbonun önemli dezavantajları olarak vurgulanmaktadır (Babel ve Kurniawan, 2003). Aktif karbonun çok pahalı olması nedeniyle araştırmacılar, daha ekonomik adsorbent arayışına girmişlerdir. Ortam sıcaklığı, pH, adsorplayıcının özellikleri, adsorplanan madde, çözücü özellikleri ve polarite, adsorpsiyonu etkileyen faktörler olarak belirtilmektedir (Akkaya, 2005).

1.7. Adsorpsiyon

Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan maddeye adsorplayan, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan denir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir.

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa buna sorpsiyon terimi kullanılır. Adsorpsiyonun tersi olan olaya desorpsiyon denir. Çözünen madde katının yüzeyine bağlı kaldığında, çözünen madde ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon yada van der Waals adsorpsiyonu), kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme

var ise bu tip adsorpsiyona da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir (Sarıkaya, 1997; Atkins, 2001; Cooney, 1999; Durmaz F., 2008).

Adsorpsiyonda temel mekanizma adsorbe olacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına değil bunun kimyasal tabiatına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere (asitle yıkama, fırınlama v.b.) de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri çok fazladır (Berkem ve ark., 1994).

Adsorplanacak maddenin çözücüden katı yüzeye adsorpsiyonu, genellikle katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak dört tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Akkaya, 2005):

a) *Fiziksel adsorpsiyon*: Adsorplanan boyar madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorpsiyon sonucu, yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar ve aktivasyon enerjisi düşüktür. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyondan sonra adsorbentin rejenerasyonu kolaydır.

b) *Kimyasal adsorpsiyon*: Adsorplanan madde ile katı arasındaki kimyasal etkileşimin sonucudur. Kimyasal adsorpsiyondaki adesif kuvvet fiziksel adsorpsiyondakinden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, kimyasal reaksiyon ısısı derecesindedir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve - tersinmezdir. Kemisorpsiyonun tek tabakadan sonra etkisini yitirmesi, molekülleri yüzeyde tutan değerlik kuvvetlerinin uzaklıkla azalmasından kaynaklandığı belirtilmektedir (Özer, 1994).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbiriyle karşılaştırılması Çizelge 1.10.'da verilmiştir (Güzel, 1991; Durmaz, 2008).

Bir mol gazın fiziksel olarak adsorplanmış olması için gerekli ısı, genellikle 20 kJ'den daha azdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise bir mol molekülün adsorpsiyonu için

gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100-500 kJ). Adsorpsiyon ısısı yüksek olduğundan yüksek sıcaklık gerektirir ve adsorpsiyon bir bağ oluşumu seviyesindedir. Kemisorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirir ve bu sebeple yavaş bir prosestir. Bundan dolayı kemisorpsiyon, aktiflenmiş adsorpsiyon olarak da adlandırılır. Oysa van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kemisorpsiyondan daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek bir tabakadır. Ayrıca birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir (Durmaz, 2008; Çay, 2003).

c) *İyonik adsorpsiyon*: Seçmeli olarak bir iyonun katı yüzeyinde tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. Adsorpsiyon ile iyon değişimi arasındaki temel fark şudur; adsorpsiyonun tersine iyon değişimi stokiyometrik bir işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleri ile yer değiştirmeksizin tutulur.

Çizelge 1.10. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri (Güzel, 1991; Durmaz, 2008)

Karşılaştırma Kriteri	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığının altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cerayan eder	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cerayan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır	Yüksek sıcaklıklarda cerayan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar
Etkin olan kuvvetler	van der Waals kuvvetleri etkindir	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktifleme enerjisi eşliğinde yürür	Kemisorpsiyon hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler
Yüzey örtünmesi	Tek tabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir
Adsorpsiyon entalpisi	5-40 kj/mol	40-800 kj/mol
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve desorpsiyon zor değildir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur.

d) *Biyolojik adsorpsiyon*: Biyosorpsiyon, metal, boya ve koku sorunu yaratan maddelerin canlı ya da ölü biyokütle ya da biyokütle türevleri ile giderilmesi olarak tanımlanmakta; biyokütlenin bakteri, fungus, alg, atıksu arıtım tesislerinden sağlanan çamur ya da fermentasyon endüstrilerinin yan ürünleri olabileceği belirtilmektedir (Maurya ve ark., 2006). Bazı araştırmacılar (Aksu, 2006), biyosorpsiyon terimini, kirleticilerin büyümeyen (çoğalmayan) ya da canlı olmayan mikrobiyal kütle tarafından pasif alımı olarak açıklamasına rağmen, bazı araştırmacılar büyüme sırasında boyar maddenin fungal hücreler tarafından alımını da biyosorpsiyon olarak tanımlamaktadır (Yang ve ark., 2003). Biyosorpsiyon terimi, aerobik ya da anaerobik metabolizma ile oksidasyon (biyodegradasyon) yerine hücre duvarında meydana gelen çeşitli metabolizmaya bağımlı olmayan prosesler (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi, kompleks oluşturma, şelat oluşturma ve mikropresipitasyon) için kullanılmaktadır. Biyosorpsiyonda, adsorbent olarak biyolojik materyaller kullanıldığı ve giderim mekanizmasının "sorpsiyon" olduğu belirtilmektedir (Maurya ve ark., 2006). Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajının ucuz biyosorbentler kullanılarak boya derişiminin düşük seviyelere kadar azaltılabilmesi olduğu belirtilmektedir (Crini,2006). Boyar maddelerin renklerinin gideriminde çeşitli biyolojik mekanizmalar arasında biyoadsorpsiyon ve biyolojik geri kazanımın endüstriyel uygulamalar için daha büyük bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir(Sumathi ve Manju 2000).

Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

i. pH: Çözeltinin pH'ı adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Reaktif boyar maddelerle yapılmış bir çok çalışmada çözeltinin pH'nın artmasıyla adsorpsiyon denge kapasitesinin azaldığı görülmüştür (Gulnaz ve ark., 2004; Aksu ve Tezer,2000). Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir.

ii. Sıcaklık: Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından

difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir (Wang ve Li, 2005). Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasaladsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olduğu bilinmektedir.

iii. Adsorbatın yapısı ve konsantrasyonu: Çözünenin adsorpsiyonu onun çözücüdeki çözünmesiyle ters orantılıdır. Daha fazla çözünürlük, yani daha fazla çözünen-çözücü bağı, adsorpsiyonun daha az olması demektir. Çözünenin konsantrasyonu arttıkça ise adsorpsiyon oranı artar.

iv. Adsorbatın molekül büyüklüğü: Adsorbe edilecek türler ne kadar küçük olursa reaksiyon genellikle daha hızlı ilerler.

v. Adsorbanın yapısı: Adsorbanın fizikokimyasal doğası ve yapılan ön işlemler adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Fındık kabuğu, fıstık kabuğu, meyve çekirdeklerinin kabukları, kurumuş bitkiler vb, ham maddeler ham halleriyle iyi adsorban olmalarına rağmen, çeşitli yollarla aktifleştirildikleri zaman daha iyi performansa sahip oldukları yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir.

vi. Adsorbanın Miktarı: Sabit adsorbat içeren çözelti konsantrasyonunda adsorban miktarı arttıkça adsorplama yüzdesi artar ve bir süre sonra dengeye gelir.

vii. Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırır (Humphrey ve Milis, 1973; Aksu, 1988; Durmaz F., 2008).

1.7.1. Adsorban maddeler

Su arıtımında, adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; doğal kabuklar (ceviz kabuğu, fındık kabuğu, badem kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, şeftali çekirdeği

kabuğu, yer fıstığı kabuğu, Antep fıstığı kabuğu, ağaç kabukları vb.), diğer tarımsal atıklar (arpa sapı, buğday sapı, çavdar sapı, yulaf sapı, talaşlar, çay artığı, meyve kabukları, ağaç yaprakları vb.), kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanırlar. Makroporöz reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genellikle gözenek adı verilir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Yanık, 2004).

1.7.2. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanması

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve çözeltide kalan adsorplanan derişimi ile katı yüzeye tutulan adsorplanan derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşıncaya kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplanmanın katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır.

1.7.3. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, çözelti denge derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir, ama izotermlerden adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlama açısından adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılır. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Genellikle

tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve sonuç, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan boyar madde miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge konsantrasyonuyla (C_e) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermleri en bilinen izoterm modelleridir ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılırlar (Ünlü, 2004).

1.7.4. Langmuir izoterm denklemi

Langmuir adsorpsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemi her konsantrasyon aralığında kullanılabilir, aşağıdaki gibi deneysel olarak ifade edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{A_s} + \frac{1}{A_s K_b} \qquad (1)$$

Denklemde;

q_e: Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan /g adsorban),

C_e: Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mmol adsorplanan /L çözelti),

A_s: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan /g adsorban),

K_b: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir.

C_e/q_e'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/A_s.K_b$, eğimi $1/A_s$'yi verir. A_s ve K_b'nin büyüklüğü adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. K_b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır, adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi demektir. A_s büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyük ise K_b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise A_s büyüktür. Aynı durum Freundlich izotermindeki k ve n sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denkleminde A_s terimi n'ye, K_b ise k'ya karşılık olmaktadır (Cooney, 1999, Atkins, 1998; Durmaz, 2008).

Langmuir izoterm denklemi, hepsi aynı enerjiye sahip olan, adsorban yüzey üzerinde bulunabilen sabit bir sayıda alanlar ve adsorpsiyonun tersinir olduğu

varsayımları temeli üzerine geliştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır. Adsorpsiyonun ilerleme hızı, belli bir konsantrasyonda adsorbe olabilecek miktar ve adsorbe olmuş miktar arasındaki fark olan ve adsorplanacak madde hareketini oluşturan kuvvetle orantılıdır. Şöyle ifade edecek olursak:

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.

2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.

3. Belli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır.

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fiziksel sorpsiyonu ve kimyasal sorpsiyonu yansıtır. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir; Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu. Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.

1.7.5. Freundlich izoterm denklemi

Çoğu sistem, Langmuir denkleminden sapmalar gösterir. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. İdeal olmayan sistemler bazı amprik izotermlere uyabilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Genel olarak, van der Waals adsorpsiyonunda denel sonuçların çoğunluğu, orta konsantrasyon aralığında Freundlich denklemi yardımıyla ifade edilebilir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\left(\frac{x}{m}\right) = kC_e^{1/n} \tag{2}$$

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n}\log C_e \tag{3}$$

Denklemde;

x: Tutulan boyar madde miktarı (mmol),

m: Adsorban miktarı (g),

x/m: q_e: Adsorbanın dengede adsorpladığı madde miktarı (mmol adsorplanan/g adsorban)

C_e: Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mmol/L),

k: Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),

n: Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi).

Denklemdeki sabitler *x*/*m*'e karşı C_e'nin logaritmik grafiğin eğiminden 1/*n*, y eksenini kesim noktasından log *k* bulunur. *k*'nın büyük olması, adsorpsiyon izoterminin daha yüksekten seyretmesi ile *n*'nin büyük olması ise izotermin düşük denge konsantrasyonunda keskin köşe yapması ile sonuçlanır. *k* ve *n* değerlerinin büyük olması, adsorbanın, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Pekin, 1996; Sarıkaya, 1997; Humphrey ve Milis, 1973; Cooney, 1999).

Freundlich izotermine göre düşük konsantrasyonlarda adsorplanmış miktar, konsantrasyonun birinci kuvveti ile orantılı olup (n=1) Henry kanunu ile özdeşleşir. Yüksek konsantrasyonlarda adsorplanmış miktar konsantrasyona bağlı olmayıp (n=∞) sabit bir *k* değerine eşittir. Orta konsantrasyonlarda ise adsorpsiyon konsantrasyon ile birden küçük sıfırdan büyük bir kuvveti ile orantılıdır (∞>n>1).

Adsorpsiyon için denge sabiti aşağıdaki formülle hesaplanır. Hesaplanan denge sabiti kullanılarak termodinamik sabitler hesaplanabilir.

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \tag{4}$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_c \tag{5}$$

$$\log K_c = \frac{\Delta S^o}{2.303R} - \frac{\Delta H^o}{2.303RT} \tag{6}$$

Denklemde;

K_c : Denge sabiti,

C_e : Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L),

C_{Ae} : Dengedeki katı faz konsantrasyonu (mg/L)'dur.

$\Delta G°$, $\Delta H°$ and $\Delta S°$: Sırasıyla serbest enerji, entalpi ve entropidir.

log K_c karşı $1/T$ doğru grafiğinden Van't Hoff denkleminden (6) ΔH°, ΔS° ve ΔG° hesaplanabilir.

1.7.6. Adsorpsiyon hızı

Adsorpsiyon işlemi 2 basamakta incelenebilir; birinci basamak adsorplanacak moleküllerin adsorban etrafındaki film tabakasına doğru taşınımı ve ikinci basamak adsorban gözenekli bir yapıya sahipse moleküllerin gözeneklere difüzyonu şeklindedir.

Adsorpsiyon hızı çözelti içine hareket eden veya yayılan moleküllerin hızına veya film tabakası ve gözenekteki kullanılabilir alanlara ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır.

1.7.7. Adsorpsiyon özelliklerini etkileyen parametreler

Kapasite, kinetik parametreler, yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, parçacık büyüklüğü, sıcaklık, adsorbanın miktarı, pH, temas süresi gibi parametreler adsorpsiyon işlemlerini etkilerler.

1.7.8. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon işlemi genellikle sabit basınçta gerçekleşir. Bu nedenle sabit basınçta yürüyen adsorpsiyon işleminin kararlı olup olmadığına karar verebilmek için Gibbs enerjisindeki değişim kullanılır. Reaksiyonun zamanla değişimi veya adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken Gibs serbest enerjisi G'nin azalması veya artmasına göre reaksiyonun istemliliği tayin edilmektedir. Yapılan adsorpsiyon işlemlerinde; standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c \quad (8)$$

Adsorpsiyon denge sabiti tayin edilerek, (8) bağıntısı ile adsorpsiyon serbest enerji değişimi ve adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir (Sarıkaya, 1997;

Şengül ve Küçükgül, 1997; Gürses ve Bayrakçeken, 1996; Cooney, 1999; Ersöz ve ark., 1995; uow.edu.au, Gübbük, 2006).

ΔH° değerinin pozitif olması, adsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiğini gösterir. ΔG° değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelen bir reaksiyonla gerçekleştiğini gösterir. ΔS° 'nin pozitif değer alması adsorpsiyonla birlikte çözelti-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorplanan maddeyle yer değiştiren katı yüzeyinde adsorplanmış su molekülleri adsorplanan iyonların kaybettiği geçiş enerjisinden daha fazla geçiş enerjisi kazandığından sistemdeki düzensizlik artar. Buna bağlı olarak da ΔS° değeri pozitif değer alır. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin artmasını gözenek boyutunun sıcaklıkla artmasına ve adsorban yüzeyinin sıcaklıkla aktive olmasına bağlamak mümkündür (Gübbük, 2006).

1.8. Boyar Madde Adsorpsiyonuda Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbanlar

Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan atıklar ucuz adsorban olarak görülebilir. Bunlar, bol miktarda bulunan genellikle verimli ve etkili bir şekilde değerlendirilmeyen atıklardır. Maliyet, adsorban maddelerin tercihi için önemli bir parametredir. Bununla beraber, genellikle farklı endüstri kollarından ortaya çıkan atık maddeler, yan ürünler ve ayrıca doğada bol miktarlarda bulunan maddeler düşük maliyetli adsorbanlar olarak kabul edilebilir. Sorpsiyon kapasitesindeki gelişmeler bu işlemlerden kaynaklanan ek işletme maliyetlerini karşılayabilir.

Adsorban seçimi yapılırken göz önünde tutulması gereken bazı özellikler bulunmaktadır. Öncelikle, kolay bulunabilmeli ve ucuz olmalıdır. Bunun dışında önemli olan diğer unsurlar, çözelti içerisinde istenilmeyen bir etkileşim meydana getirmemesi, yüksek oranda adsorplama yeteneğine sahip olması, adsorpsiyon işlemi sonrasında tekrar kullanılabilmesi ve adsorpsiyon prosesinde kullanılması için fazla sayıda ön işleme ihtiyaç duymaması sayılabilir. Önemli olan, prosesin türüne ve arıtılmak istenen parametreye uygun özellikte malzemenin tercih edilmiş olmasıdır (Apak ve ark., 1996).

Ağaç kabukları, ağaç yaprakları, bıçkı tozları, tahıl kabukları ve sapları (buğday, arpa, çavdar vb), pirinç kabuğu atıkları, kuruyemiş kabukları (ceviz, fındık, badem, Antep fıstığı, ay çekirdeği, yerfıstığı), soya fasulyesi kabuğu, hindistan cevizi kabuğu,

meyve kabukları (muz, portakal, elma), kahve ve çay atıkları, yünler gibi adsorbanlar tarımsal ve hayvansal atık kaynaklı adsorbanlardır.

Bitkilerin hücre duvarı 4:3:3 oranında selüloz-hemiselüloz ve lignin yapı birimlerinden oluşmaktadır (Gök ve Kolankaya, 1987). Tarımsal faaliyetler sonucu oluşan selülozlu tarımsal atıkların doğada parçalanabilirlikleri çok az olduğu için selülozlu atıklar çoğu kez bir kirlilik kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Oysa büyük miktarlarda ortaya çıkan ve çoğu zaman giderilmesi problem olan bu tür atıklar, kullanılabilir bir hammadde olarak değerlendirmek gerekir. Bu tür tarımsal yan ürünlerin veya atıkların direk adsorban olarak kullanılması ve ayrıca modifiye edilerek kullanılması metal giderimi için iyi yaklaşımlardır. Tarımsal yan ürünlerin adsorban olarak kullanılması başlıca iki amaca hizmet eder. Bunlardan ilki, bu atıkların atıksu arıtım işlemi gibi faydalı bir amaç için kullanılıyor olması, ikincisi ise giderimi problem olan atıklara bu yolla ekonomik değer kazandırılmış olmasıdır. Örneğin pirinç fabrikalarının bir yan ürünü olan ve pirincin yaklaşık %20'si olduğu ifade edilen pirinç kabuğunun, adsorbant olarak kullanımı üzerine yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Genç, 2005).

Adsorban olarak kullanılan diğer maddeler ise çitin, çitosan, ölü biyokütle atıkları, yosunlar, algler killer, turba, aktif karbon, kil, şist, pişmiş kil, antrasit, cüruf, kum, bazalt, puzolan gibi adsorbanlardır.

Odunun kimyasal yapısı ile tarımsal atıklardan olan kabukların (arpa ve yulaf kabuğu gibi) kimyasal yapıları benzerlik göstermektedir.

Deneysel çalışmalarımızda kayısı çekirdeği kabuğu kullanarak bazı boyar maddelerin sentetik sulardan giderilmesini gerçekleştirdik.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Son yıllardaki çalışmalar, tarımsal yan ürünlerin atık sulardan boyar madde adsorpsiyonunda iyi adsorban olabileceği yönündeki çalışmalar artırmıştır. Tarımsal atıklar içerikleri itibari ile yapılarında birçok fonksiyonel grup bulundururlar. Fonksiyonel gruplar da boyar madde adsorpsiyonuna katkı sağlayacak birimlerdir. Bitkilerin hücre duvarı 4:3:3 oranında selüloz-hemiselüloz ve lignin yapı birimlerinden oluşmaktadır (Gök ve Kolankaya, 1987). Tarımsal faaliyetler sonucu oluşan selülozlu tarımsal atıkların doğada parçalanabilirlikleri çok düşük olduğu için selülozlu atıklar çoğu kez bir kirlilik kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Oysa büyük miktarlarda ortaya çıkan ve çoğu zaman giderilmesi problem olan bu tür atıkları değerlendirmek gerekir. Bu tür tarımsal atıkların adsorban olarak ham şekilde ya da özelliklerini geliştirmek için modifiye edilerek kullanılması faydalı yaklaşımlardandır. Tarımsal atıkların adsorban olarak kullanılması başlıca iki amaca hizmet eder. Bunlardan ilki, bu atıkların atıksu arıtım işlemi gibi faydalı bir amaç için kullanılıyor olması, ikincisi ise giderimi problem olan atıklara bu yolla ekonomik değer kazandırılmış olmasıdır. Örneğin pirinç fabrikalarının bir yan ürünü olan ve pirincin yaklaşık %20'si olduğu ifade edilen pirinç kabuğunun, adsorban olarak kullanımı üzerine yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Gong ve ark., 2008).

Bulut ve Aydın (2006), Buğday kabuğu kullanılarak Metilen mavinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için, farklı etkileşim zamanı, sıcaklık, pH, adsorbent miktarı ile başlangıç boya konsantrasyonu araştırmışlardır. Adsorpsiyon izotermlerini Langmuir ve Freundlich izotermleri ile açıklamışlardır. Langmuir izoterminin, Freundlich izoteminden daha uygun olduğu kanısına varmışlardır. Buğday kabuğunun diğer adsorbentlere göre ekonomik olduğu ve adsorbent yeteneği olarak sulu çözeltilerden metilen mavisinin uzaklaştırılması için diğer adsorbentlerden daha iyi olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Özcan ve Öncü (2006), Acid Blue 193'ün dodesiletildimetilamonyum(DEDMA)-Sepiyolit üzerine adsorbsiyonunu, etkileşim zamanı, pH ve sıcaklık parametlerini gözeterek sulu çözeltilerde ve kesikli sistemde

araştırmışlardır. DEDMA-Sepiyolit yüzey modifikasyonunu FT-IR tekniği ile incelemişlerdir. Birinci derece ve ikinci derece kinetik modeller ve parçacıklar arası difüzyon modeli kullanılarak kinetik veriler ve sabitlerin oranını hesaplamışlardır. DEDMA-sepiolitin iki kat civarında doğal sepiolitten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermişlerdir. Denge izotermleri tanımlamak için Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon modellerini uygulamışlar ve izoterm sabitlerini tespit etmişlerdir.

Garg ve ark., (2003), Formaldehit ve sülfürük asitle işlem görmüş bıçkı tozlarının değişik boya konsantrasyonu, pH, adsorbent miktarı kullanılarak malachite green'in adsorblanmasını incelemişlerdir. Benzer deneyleri aktif karbon ile sonuçları karşılaştırmak için yapmışlar ve yapılan çalışmalarda sülfürik asitle muamele edilmiş bıçkı tozunun adsorpsiyon verimliliğini formaldehitle muamele edilmiş bıçkı tozundan daha fazla arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Robinson ve ark., (2002), ön işlem görmüş üç zirai yan atıklarının; Mısır koçanı, buğday sapı ve arpa Kabuğu'nun boya adsorplama üzerine etkisi karşılaştırmışlar ve Cibacron Sarı C-2R, Cibacron Kırmızı C-2G, Cibacron Mavi CR, Remazol Siyah B ve Remazol Kırmızı RB' boyar maddelerini çözeltiden uzaklaştırmışlardır. Bu üç adsorbenti ön işlem ile öğüterek adsorbent yüzeyi artırmışlar ve daha fazla boyar madde adsorpsiyonu için çeşitli işlemlerden geçirmişlerdir. Buğday saplarının, adsorbent yeteneği ve maliyet olarak daha iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir.

Bulut ve ark., (2007), Buğday kabuğu ile sulu çözeltilerden Blue 97'nin adsorpsiyonun denge ve kinetiğini incelemişlerdir. Buğday kabuğu yüzey alanı Taramalı elektron mikroskobu ve Bohem titrasyonu ile bulmuşlardır. Sulu çözeltilerden Blue 97'nin uzaklaştırılması, başlangıç konsantrasyonu, adsorbent miktarı, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi parametreler kullanılarak araştırmışlardır. Deneysel verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile analiz etmişler ve Langmuir eşitligine daha uygun olduğunu bulmuşlardır. Sulu çözeltilerden blue 97 uzaklaştırılması için bu adsorbentlerin diğer adsorbentlerden daha düşük maliyetli alternatif adsorbent olduğu sonucuna varılmışlardır.

Liu ve Huang, (2006), Küresel sülfonik lignin adsorbent olarak kullanarak sulu çözeltilerden, Katyonik Kırmızı GTL, Katyonik Turkuaz GB ve Katyonik Sarı X-5GL gibi katyonik boyaların uzaklatırılması ve geri kazanılması için çalışmışlardır. Yapılan çalışmalar Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmış ve adsorpsiyon kapasitelerini elde etmişlerdir. Adsorpsiyon için Asidik katyon değiştirici reçine R722 ve toz aktif karbon kullanmışlardır. Geri kazanım yüzde olarak, Kırmızı GTL, Katyonik Turkuaz GB ve Katyonik Sarı X-5GL 'nin sırasıyla % 93.2, 97.1, ve 96.5% bulmuşlardır. Yıkama çözeltisi ile yapılan desorpsiyon GTL, GB, ve X-5GL için sırasıyla maksimum değer olarak % 6.3, 5.0, ve 4.6 olarak bulmuşlardır.

Crini, (2006) yaygın olarak kullanılan adsorbsiyon tekniklerinin sularla gelen bir çok kirletici sınıfın temizlenmesinde yardımcı olduğunu, bunların özelikle biyolojik olarak kolay parçalanabilen maddeler olmadığını, boyaların sorunlu bir grubu temsil ettiğini, şu anda biyolojik arıtma ve aktif karbon ile adsorbsiyon tekniğinin bir arada kullanılarak atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanıldığını ve aktif karbon kullanımı yüksek maliyet nedeniyle kısıtlı olduğunu, boyaların atık sulardan arındırılması için alternatif ve daha ucuz adsorbanların kullanılmasına yönelik bir çok adsorbanı ekonomik olarak karşılaştıran çalışmalar yapmıştır.

Gong ve arkadaşları (2008) sulu çözeltilerden temel boyar maddelerin uzaklaştırılması için karboksil grup taşıyan pirinç sapının hazırlanması ve kullanılması çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Kimyasal olarak pirinç sapını okzalik asitle esterleştirerek ve daha sonra da esterleştirilen pirinç sapının katyonik adsorpsiyon kapasitesini yükseltmek için sodyum iyonları yüklenerek temel boyalar için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir tür potansiyel biyolojik katyonik sorbent hazırlanmışlardır. Temel mavi 9 (BB9) ve temel yeşil 4 (BG4) boyalarının modifiye edilmiş pirinç sapı üzerine sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonu araştırmışlar ve çeşitli deneysel parametrelerin etkileri (pH, adsorbent miktarı, boya konsantrasyonu, iyon şiddeti, temas süresi) incelemişler ve optimum deneysel koşulları belirlemişlerdir. Bu araştırma ile, okzalik asit ile modifiye edilmiş pirinç sapının mükemmel bir temel boya adsorbenti olduğunu göstermişlerdir.

Bir başka çalışmada Mahramanlıoglu ve Arkan, linyit kömürü kullanılarak elde edilen adsorbent ile bir boyar madde olan Acid Orange adsorpsiyonu incelemişlerdir. Deneyleri; zamanın, başlangıç konsantrasyonunun, adsorbent konsantrasyonunun, pH 'nın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak gerçekleştirmişler ve dengeye gelme sürelerini çeşitli konsantrasyonlar için incelemişler ve kinetik model geliştirmişlerdir. Denge değerlerini Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulamışlar ve denklemler için katsayıları bulmuşlardır. Uzaklaştırma yüzdesinin pH arttıkça azaldığını gözlemlemişlerdir. $\Delta G°$ değerlerini baz alarak Acid Orange adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermişlerdir. (Mahramanlıoglu ve Arkan., 2002).

Hameed, (2008), zirai yan ürün olan ayçiçeği tohum kabuğu ile yaptığı çalışmada metil violet boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için deneyler yapmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametreleri araştırmış ve uygun izotermler ve denklemleri bu yaptığı çalışmada göstermiştir.

Özer ve ark., (2007), zirai yan ürün olan fıstık kabuğunu sülfürik asit ile dehidrate ederek Methylene Blue boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırma çalışmalarını tamalanmışlardır.

Robinson ve ark.,(2002), mısır koçanı ve arpa kabuğu gibi tarımsal atıkları, yapay tekstil boya atıklarının uzaklaştırılması amacıyla kullanmıştır. Deneyler 5 tekstil boyasının eşit karışımından oluşan sentetik atıkların 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 mg/L boya konsantrasyonlarında yapılmıştır. Deneylerde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi, biyosorbent partikül büyüklüğünün ve biyosorbent miktarının adsorpsiyona etkisi test edilmiştir. 100 ml de 1gr 600 μm'den küçük mısır koçanları 48 saatte %92 oranında, 1gr 1.4 mm arpa kabuğunun da 48 saatte %92 adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği bulunmuştur. Sonuç olarak bu tarımsal atıkların tekstil atık sularından boya uzaklaştırmak için etkili biyosorbentler olarak kullanılabileceğini bu çalışmada belirtmişlerdir.

Mittal ve ark. (2005), toksik bir boya olan Malahit yeşilinin giderimi için düşük maliyetli bir adsorbent olarak yağı alınmış soya kullanmış ve pH, adsorbent dozu, adsorbent partikül büyüklüğü, zaman, sıcaklık ve boya konsantrasyonunun, renk giderim üzerine etkisini araştırmışlardır. Adsorbent dozunun 0.01 g'dan 1.0

g'a çıkarılması ve partikül büyüklüğünün 0.3 mm'den 0.6 mm'ye çıkarılması ile renk gideriminin arttığını raporlamışlardır. pH'nın 2.0'den 5.0'e çıkarılmasıyla renk giderimin arttığını fakat 5.0'in üstünde giderimin değişmediği gözlemlemişlerdir. Renk gideriminin sıcaklık değişiminden (30, 40 ve 50°C) etkilenmediği ve zamana bağlı (20-160 dk. arası) artış gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Annadurai ve ark.,(2002) tarafından yapılan çalışmada düşük maliyetli adsorbentler olarak muz ve portakal kabuğu kullanılarak, Metil turuncu, Metilen mavisi, Rodamin B, Kongo kırmızı, Metil menekşe ve Amido siyah 10B boyalarının giderimi 10-120 mg/L ve 30°C'de çalışmışlardır. Boya gideriminin, en iyi alkali pH'da gerçekleştiği ve muz kabuğunun portakal kabuğuna göre daha iyi bir adsorbent olduğu rapor etmişlerdir.

Argun (2007), çalışmalarında ağaç materyallerini kullanmıştır. Kullanılan ağaç materyalleri (çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı) ormancılık ve mobilya endüstrisinin bir atığı olarak büyük miktarlarda açığa çıkmaktadır. Ağaç materyallerinin maliyeti 0,11-0,15 \$ kg^{-1} civarındadır ve modifikasyonla birlikte maliyeti 8-70 \$ kg^{-1} civarlarına çıkmaktadır. Bu çalışmada bazı modifikasyon metotları kullanarak, çeşitli ağaçlardan elde edilen adsorbanların suya renk veren bileşenlerinin giderilmesi ve bu materyallerin adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması sağlanmıştır. Kullanılan adsorbanlar için adsorpsiyon işlemleri sonucunda kinetik ve termodinamik parametreler de bulunmuştur.

Nigam ve ark.,(2000) tarafından yapılan çalışmada, buğday samanı, odun talaşı, mısır koçanı parçalarının tek ve karışık boyaları adsorplama yeteneği araştırılmış ve sonuçta elde edilen boya adsorplamış atıklar, Phanerochaete chrysosporium ve Coriolus versicolor gibi iki beyaz çürükçül fungusun katı fermentasyonu için substrat olarak kullanılmıştır. Mısır koçanı parçaları ve buğday samanı kullanarak, oda sıcaklığında 500 ppm boya solüsyonunda bile %75 oranında boya giderimi olduğu gözlemlenmiştir.Boya endüstrisi atıklarının 10-50 mg/L boya içerdiği düşünülürse bu atıkların, boya atıklarını kolayca giderebileceği anlaşılmaktadır. Yine aynı çalışmada yüksek sıcaklığın, bu tarımsal atıkların boya tutma kapasitesini de etkilemediği görülmüştür.

2.2. Çalışmanın Amacı

Çevre kirlenmesi, canlıların sağlığı ve taşıdıkları teknolojik önem göz önüne alındığında, boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması gerekmektedir. Atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında birçok yöntem kullanılmakta olmasına rağmen, bu metotlardan tabii maddelerin kullanıldığı adsorpsiyon metodu uygun ve ucuz metotlardan birisidir. Kayısı çekirdeği kabukları tartarik asit ile modifiye edilerek elde edilen modifiye edilmiş kabuklar ile sentetik sulu çözeltilerde bulunan boyar maddelerin tutulması gerçekleştirilmiştir. Kullanılan adsorbanlar infrared spektroskopisi (IR), elementel analiz karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucunda kabukların tartarik asit ile modifikasyonunun gerçekleştiği ve kullanılan adorbanın boyar madde adsorpsiyonu için uygun olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilen kesikli kap adsorpsiyon çalışmalarında methyl oranj, metilen mavi, metil viyole ve malahit yeşili gibi boyar maddelerin adsorpsiyonu, pH, temas süresi, konsantrasyon ve adsorban madde miktarı gibi parametreler değiştirilerek çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara Freundlich, Langmuir izoterm modelleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon termodinamiği incelenmiş ve termodinamik fonksiyonların değerleri hesaplanmıştır. Adsorbanlar ile tutulan boyar madde miktarları UV-Visible Spektrometre ile ölçülmüştür. Kurutulmuş ve öğütülmüş kabuklara tartarik asit gibi fonksiyonlu grup bağlanarak boya bağlama kapasitesi arttırılmıştır. Bu düşünce ile bu projenin amacı; yeni absorbanlar geliştirmek ve sulu çözeltilerden boyaları uzaklaştırmaktır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı

3.1.1. Adsorban maddeler

Bu çalışmada; Kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ve bu kabuklardan tartarik asit ile modifiye edilerek elde edilen modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabukları (TA-KÇK) adsorban madde olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada; KÇK ve bunun tartarik asitle modifiye edilmiş hali, adsorban madde olarak kullanılmıştır. Kabuklar eski tip taş değirmende öğütülmüş ve daha sonra 75 μm fraksiyonu kalacak şekilde Retsch marka elek ile elenmiştir.

Çalışmamızda, kullanılan KÇK'nun fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilerek Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. KÇK'nun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikleri	Kayısı Çekirdeği Kabuğu (KÇK)
C (%)[x]	45,372
H (%)[x]	5,711
O (%)[x]	42,526
O / C (Atomik) (%)[x]	0,703
IR spektrum (cm^{-1})	3400, 2927, 1743, 1638, 1508, 1459, 1425, 1380, 1333, 1248, 1050, , 608, 576

[x] Su- ve kül- süz (900°C)

İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarında yapılan elementel analizlerine bakıldığında bu kabukların element yüzdeleri belirlenmiştir.

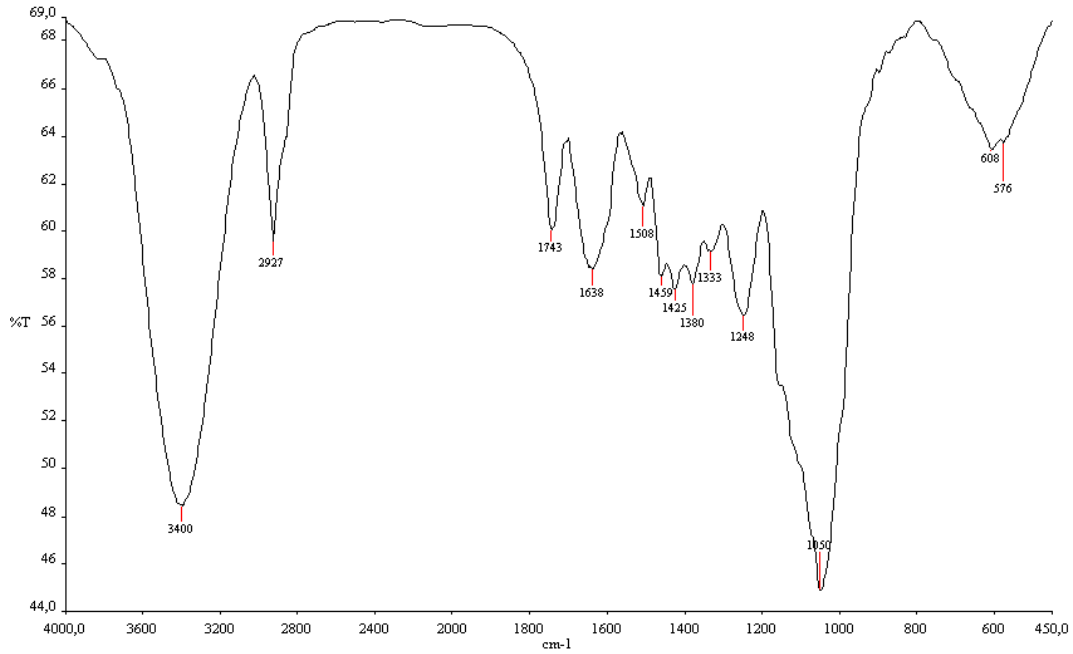
Adsorbanın IR spektrumları 0,0125 g KBr ve 0,002 g numune tartılıp, KBr ile adsorbanlar tablet haline getirilerek analiz edilmiştir. Analizler 4000–450 cm^{-1} aralığında yapılmıştır.

En yüksek dalga boylarında bant veren OH ve C-O fonksiyonel grupları genellikle selülozlardan kaynaklanırken (3600–3000 cm^{-1}), hemiselülozlar daha yüksek oranda C=O titreşimlerinde bant vermektedirler (1700 cm^{-1}). Bunlara kıyasla fenolik OH, metoksil-0-CH_3, C-O-C ve C=C (aromatik halka) gruplarını içeren lignin

bileşikleri daha düşük dalga boylarında (1830-730 cm^{-1}) bantlar vermektedirler (Yang ve ark. 2007).

IR bantlarına göre odunsu yapıların bileşenleri başlıca polisakkaritlerin OH gruplarından (selüloz), fenolik ve polifenolik OH grupları (tanen ve lignin), karbonil ve aromatik C=C gruplarından (lignin), ketonlardan ve alkil gruplarından (hemiselüloz, reçineler) oluşmaktadır (Viera ve ark. 2007)

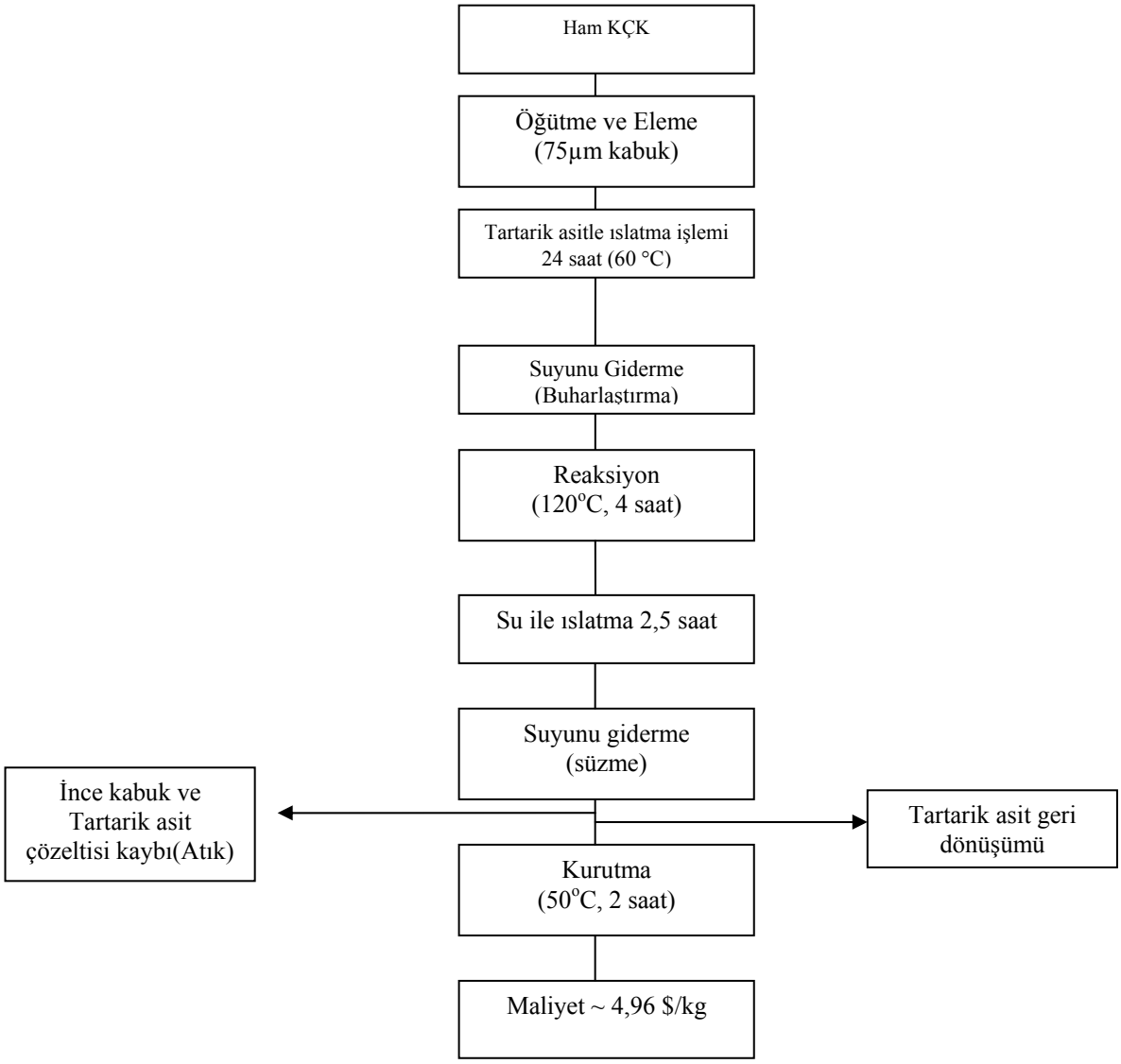
Kabukların Şekil 3.1.'deki IR-spektrumu incelendiğinde, 3400–3440 cm^{-1} arasında olan geniş bantlar kabukların yüzeyindeki O-H gruplarının gerilme titreşimlerine, 2925 cm^{-1} civarında alifatik CH_n gerilmesine, O-H bandı oldukça kuvvetli ve genişken görünmesine rağmen 2927 cm^{-1}'deki bant orta derecede kuvvetlidir. Pektin içeren karboksilik aside ait C=O gerilmesine ait keskin bant 1730-1750 cm^{-1} arasında, karboksilik aside ait COOH gerilme titreşimlerinin kuvvetli bantlar 1640-1622 cm^{-1} ve aromatik iskeletteki C=C titreşimine ait bantlar 1508 cm^{-1}'de bulunmaktadır (Vaghetti ve ark., 2009; Jacques ve ark., 2007). 2004'da 1500-1800 cm^{-1} arasındaki bölgenin çift bağ bölgesi olabileceğini Min ve ark, göstermişler, 1610-1500 cm^{-1} arasındaki bölgenin de aromatik halkadaki C=C gerilmesine ait olduğu (Martínez ve ark., 2006) belirtmişlerdir. 1458 cm^{-1} civarında aromatik halkadaki O-CH_3 bantlarına (Yang ve ark., 2007), 1375 cm^{-1}'lerde -CH_2 ve –CH_3 deformasyon ve eğilme titreşimlerine, 1260-1240 cm^{-1} arasında aril alkil eter gurubunda bulunan C-O-C gerilme titreşimine ait olan bantlara ve 1050-1030 cm^{-1} civarında zincirdeki C-O-C gerilme titreşimine ve deformasyonuna ait bantlara rastlanmaktadır (Ardejani ve ark., 2008; Yang ve ark., 2007). Aromatik C-H ve C-C bağları orta ve zayıf olarak 900-400 cm^{-1} arasındaki bölgede görülmektedir (Ricordel ve ark., 2001; Villaescusa ve ark. 2004).



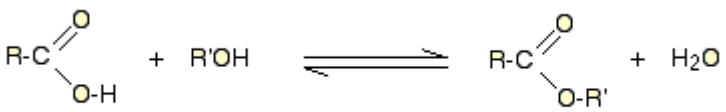
Şekil 3.1. Ham haldeki KÇK'nun FTIR spektrumu.

3.1.2. Tartarik asit modifikasyonu ile kabukların(KÇK) modifiye edilmesi

Modifikasyon işleminden önce kabuklar bazı yıkama işlemlerinden geçirilmiştir. Elenmiş kabuklar modifikasyondan önce aşağıdaki yıkama muamelelerinden birine tabi tutuldu. 10 g tartarik asit 50 mL suda çözüldü. Tartarik asit çözeltisi, yıkama işleminden geçmiş 10 g gram ham kabuk (KÇK) ile karıştırıldı. Bu karışım 60^{o}C'de 24 saat muamele edildi. Fırın sıcaklığı 110–130 ^{o}C arasında istenilen seviyeye yükseltildi ve 1/1 ağırlık oranındaki karışımların farklı sıcaklıklarda reaksiyona 24 saat girmesi sağlandı. Optimum sıcaklık 120 ^{o}C olarak bulundu. Reaksiyon sıcaklığı 120 ^{o}C seçilerek 1/1 ağırlık oranındaki karışımların 2–24 saat zaman aralığında reaksiyona girmesi sağlandı ve reaksiyon için yeterli zamanın 2 saat olabileceği düşünüldü. Ağırlıkca 1/1 ve 0,5/1 sitrik asit/kabuk oranı seçilerek karışımlar 120 ^{o}C'de 24 saat reaksiyona tabi tutuldu ve optimum ağırlıkça tartarik asit/kabuk oranı 1/1 olarak bulundu. Esterleşme reaksiyonu adsorbanın fonksiyonel grubu olan –OH grupları ile tartarik asidin –COOH grubunun etkileşimi ile gerçekleşmektedir. Kabuklar ile tartarik asit arasındaki reaksiyon kabuk yapısındaki –OH fonksiyonel grubu ile tartarik asitteki 1. karbona bağlı karboksil grubu veya 1.ve 4. karbona bağlı karboksil grubu arasında gerçekleşmektedir. Tartarik asit gıda endüstrisinde de kullanılan ucuz bir kimyasaldır ve kabukları tartarik asitle modifiye etmek oldukça ucuz bir yöntemdir.



Şekil 3.2. Kabukların tartarik asit modifikasyonu için işlem sırası



Şekil 3.3. Kabukların tartarik asit modifikasyonu için ileri sürülen reaksiyonu

Serbest karboksil grubu tayini:

0,25 g adsorban alındı ve saf su içinde bulamaç haline getirildi. Üzerine ayarlanmış 25 mL 0,1 M NaOH ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ayarlanmış 0,1 M HCl ile fenolftaleynin dönüm noktasına kadar geri titre edildi. Dönüşüm katsayısı 0,1 M saf tartarik asit çözeltisi kullanılarak tayin edildi. Tartarik asit muamele edilmemiş kabuklar kontrol için kullanılmıştır.

Reaksiyon etkinliği hesabı:

$$\textit{Reaksiyon Etkinliği: } [(TA_{\textit{ilave edilen}} - TA_{\textit{ayrılan}})/ TA_{\textit{ilave edilen}}] \; x100$$

Modifikasyon işleminden sonra yıkanan adsorbanların süzüntüleri biriktirilerek, üzerine ayarlanmış 0,1 M NaOH'den ilave edildi, ve –COOH grubu ile reaksiyona girmeden ortamda kalan NaOH, 0,1 M HCl ile titre edildi. Ortamdaki reaksiyona girmeyen –COOH grubundan da reaksiyona girmeyen tartarik asit miktarı ve reaksiyon etkinliği hesaplandı.

Kabuk-Tartarik asit reaksiyonunun parametrelerinin hepsi için reaksiyon etkinliği, –COOH (mmol/g) ve Methylene blue adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanarak optimum değerler bulunmuştur. Hesaplanan veriler; tartarik asitle kayısı çekirdeği kabuğu modifikasyonu için Çizelge 3.2., Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de; verilmiştir. Böylece tartarik asit modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu (TA-KÇK) hazırlanmış oldu.

Çizelge 3.2. incelendiği zaman, tartarik asit-kayısı çekirdeği kabuğu, modifikasyon reaksiyonlarına reaksiyon sıcaklığının etkisi görülmektedir. Sıcaklık arttıkça bağlanma arttığı için serbest karboksil grubu azalmıştır. Serbest –COOH grubunun azalmasının sonucu olarak da adsorbanın boya adsorplama kapasitesi azalmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak 120 ^{o}C, hem adsorbanın kararlılığı, hem de adsorplama özellikleri açısından tercih edilmiştir.

Çizelge 3.4. tartarik asit-kayısı çekirdeği kabuğu reaksiyonları için, ağırlıkça tartarik asit/kabuk oranının reaksiyona etkisini göstermektedir. Ağırlıkça tartarik asit/kabuk oranı 1/1'den 0,5/1'de değiştiği, yani tartarik asit miktarı azaldığı zaman tüm

kabuklar için reaksiyon etkinliği, serbest karboksil miktarı ve methylene blue adsorplama kapasitesi düşmektedir. Yani hem bağ sayısı, hem de adsorplama özelliklerinde azalma görülmektedir. Bu nedenle ağırlıkça tartarik asit/kabuk oranı 1/1 olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.2. Kayısı çekirdeği kabuğu-tartarik asit reaksiyonuna sıcaklığın etkisi

Adsorban	Sıcak. (^oC)	Reak. Zamanı (saat)	TA/KÇK oranı (g/g)	Reaksiyon Etkinliği (%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)	Boyar madde adsrp.Kapasitesi (mmol/g)
KÇK	-	-	-	-	4,5	1,07
TA-KÇK	110	24	1/1	87,12	6,985	2,52
TA-KÇK	120	24	1/1	87,63	6,572	2,34
TA-KÇK	130	24	1/1	88,29	6,692	2,29

Çizelge 3.3. Kayısı çekirdeği kabuğu-tartarik asit reaksiyonuna 120^{o}C'de reaksiyon zamanının etkisi

Adsorban	Reak. Zamanı (saat)	TA/KÇK oranı (g/g)	Sıcak. (^oC)	Reaksiyon Etkinliği (%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)	Boyar madde adsrp.Kapasitesi (mmol/g)
KÇK	-	-	-	-	4,5	1,07
TA-KÇK	2	1/1	120	81,15	6,651	2,49
TA-KÇK	4	1/1	120	90,04	7,153	2,47
TA-KÇK	6	1/1	120	94,82	6,977	2,42
TA-KÇK	12	1/1	120	96,39	6,618	2,39
TA-KÇK	24	1/1	120	87,63	6,572	2,34

Çizelge 3.4. Kayısı çekirdeği kabuğu tartarik asit reaksiyonuna 120^{o}C'de ağırlıkça tartarik asit/kayısı çekirdeği kabuğu oranının etkisi

Adsorban	TA/KÇK oranı (g/g)	Reak. Zamanı (saat)	Sıcaklık (^oC)	Reaksiyon Etkinliği(%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)	Boyar madde adsorp.Kapasitesi (mmol/g)
KÇK	-	-	-	-	4,5	1,07
TA-KÇK	1/1	24	120	96,39	6,618	2,38
TA-KÇK	0,5/1	24	120	97,43	5,78	2,26

3.1.3. Adsorban olarak kullanılan tartarik asit ile modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuklarının fiziksel ve kimyasal yapı analizleri

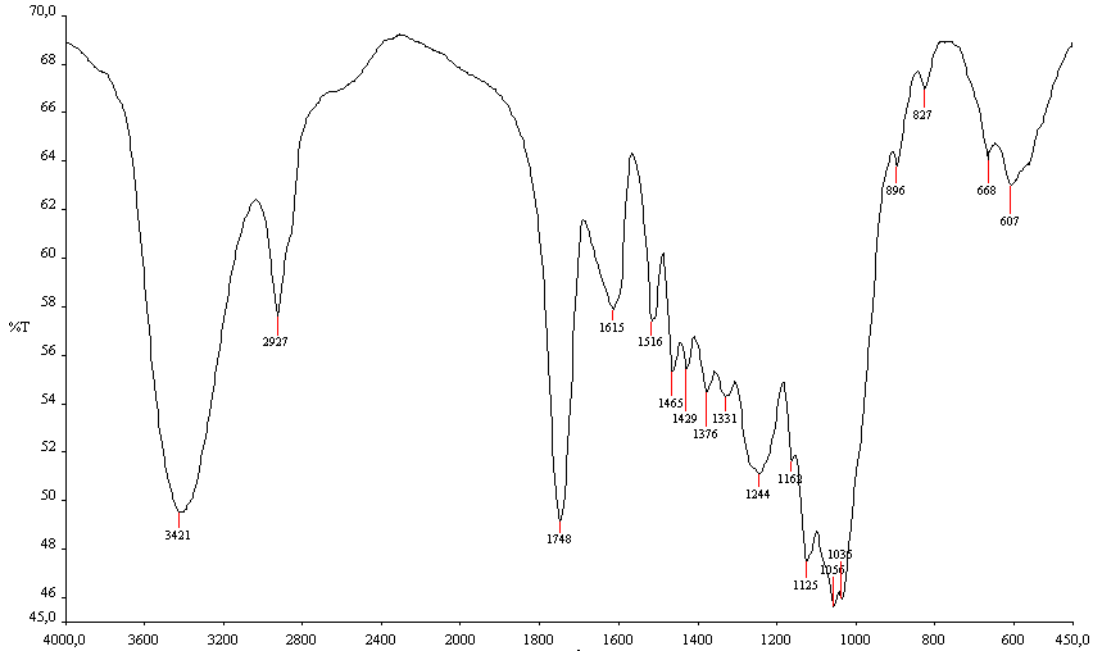
TA-KÇK'nun fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilerek Çizelge 3.5.'de verilmiştir. Tartarik asit ile modifiye edilen kabukların elementel analiz sonuçları, ham kabukların analiz sonuçları ile karşılaştırıldığı zaman, modifikasyon işleminden sonra % O oranlarının arttığı görülmektedir. Ham kabuk için % O oranı 43,22 iken modifiye edilmiş kabuk için 43,61'tir. Literatürde de benzer sonuçlar görülmüştür (Leyva-Ramos ve ark., 2005). Bu sonuçlar, yapılan modifikasyon işlemlerinin gerçekleştiğini göstermektedir. Böylece, adsorbanlardaki karboksil gruplarının miktarı artırılmıştır.

Çizelge 3.5. Tartarik asit ile modifiye edilmiş kabukların fiziksel ve kimyasal özellikleri

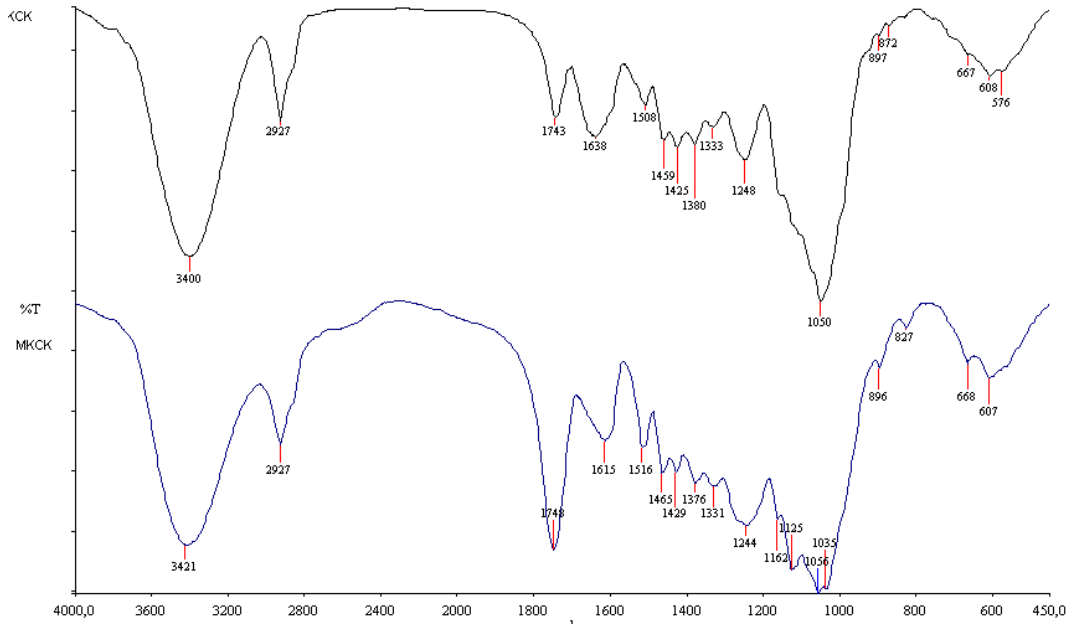
Özellikleri	KÇK	TA-KÇK
C (%)[x]	45,37	44,65
H (%)[x]	6,37	5,71
O (%)[x]	43,22	43,61
O / C (Atomik) (%)[x]	0,703	0,729
IR spektrum (cm^{-1})	3400, 2927, 1743, 1638, 1508, 1459, 1425, 1380, 1333, 1248, 1050, , 608, 576	3421, 2927, 1748, 1615, 1516, 1465, 1429, 1376, 1331, 1244, 1162, , 1125, 1056, 896, 827, 668 ,607

[x] Su- ve kül- süz (900°C)

Yapılan tartarik asit muamelesi sonucunda kabuklarda meydana gelen değişiklikler Şekil 3.4.'deki IR-spektrumları yoluyla incelendiğinde; ham kabuklar için 1730–1750 cm^{-1} arasında esterlere ait C=O ve COO gerilmesi bantları, TA-KÇK için sırasıyla 1748, $cm^{-1'}$ de görülmektedir ve oldukça büyümüştür. Büyüyen bant da tartarik asit ile kabuklar arasında esterleşme reaksiyonunun olduğunu göstermektedir 3400 $cm^{-1'}$ lerde olan O-H gruplarının gerilme titreşimlerine ait geniş bantlar hafif küçülme ve kayma gözlenmiş, aynı şekilde TA-KÇK için 1059 $cm^{-1'}$de görülen C-O-C gerilme titreşimine ait bantlar da kabukların ham haliyle kıyasladığımız zaman küçüldükleri görülmektedir. Literatürde de benzer şekilde ester bağı oluşmuş ve benzer IR spektrumları görülmüştür (McSweeny ve ark, 2006; Gong ve ark, 2008; Zhu ve ark., 2008).



(a)



(b)

Şekil 3.4. Tartarik asitle modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğunun FTIR spektrumu, (a) TA-KÇK, (b)Ham ve Tartarik asitle modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğunun FTIR spektrumu

3.1.4. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından alınmıştır. Çalışmalarda NaOH, H_2SO_4, HNO_3, HCl, H_3PO_4, Metil viyole, Metilen mavisi, Malahit yeşili, Metil oranj, tartarik asit, KBr, benzen, etanol, $BaCl_2$, kimyasalları kullanılmıştır. Tüm çözelti hazırlamalarında iki kez distillenmiş saf su kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

S.Ü. Müh. Mim. Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü'ne ait Retsch RM 75 model elek, GFL 3033 model shaker, IKAMAG-RO15 model magnetik karıştırıcı, pH metre (Orion 900S2), analitik terazi, elekler, etüv (Nüve) ve kül fırını (Nüve) kullanılmıştır. Kayısı çekirdeği kabuklarını öğütmede eski tip taş değirmen kullanılmıştır.

S.Ü. Müh. Mim. Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü'ne ait (Shimadzu UV-visible Spectrofotometer) ve Deteks Kimya Sanayi A.Ş. ye ait (Shimadzu UV-visible Spectrofotometer) kullanılmıştır.

Sorbentler için yapılan analizlerde; İstanbul Üniversitesi ileri analizler labaratuarında bulunan elementel analiz (Elementar Analysensysteme GmbH varioMICRO CHNS), cihazı da kullanılmıştır.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

100 mg/L'lik çözeltiler Metilen mavisi, Malahit Yeşil, Metil Viyole, Metil Oranj'dan hazırlanmıştır. Konsantrasyonları 20; 25; 30; 35; 40; 50; mg/L'lik olan boyar madde çözeltileri 100 mg/L'lik stok çözeltilerden gerekli oranlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır.

3.4. Adsorbanlarla Boyar Madde Adsorpsiyon Çalışmaları

3.4.1. Boyar madde sorpsiyonuna pH'ın etkisi

0,1 gram tartılan KÇK ham adsorbanları ve 0,1 gram tartılan modifiye edilmiş kabuklar olan TA-KÇK adsorbanları üzerine konulacak boyar madde çözeltisinin pH'ı 0,1 M HNO_3 ve 0,1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; civarında ayarlandı ve 20 mg/L'lik konsantrasyonda boyar madde çözeltisinden 100 mL konuldu ve magnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Dengeye ulaşıldıktan sonra boyar madde içeriği pipet ile numuneler alınarak UV-Visible spektrofotometre ile ölçümler yapılarak belirlendi. Sonuçlar Bölüm 4.1.'de görülmektedir.

3.4.2. Boyar madde sorpsiyonuna temas süresinin etkisi

0,1 gram tartılan KÇK ham adsorbanları ve 0,1 gram tartılan modifiye edilmiş kabuklar olan TA-KÇK adsorbanları üzerine MO için pH 2 ve MY, MM, MV için pH 4'e ayarlanmış 20 mg/L'lik konsantrasyonda boyar madde çözeltisinden 100 mL ilave edildi. Belli zaman aralıklarında (10, 20, 45, 60, 120, 240 dakika) 200 devir/dk karıştırıldı ve boyar madde içerikleri ölçüldü. Sonuçlar Bölüm 4.2.'de görülmektedir.

3.4.3. Boyar madde sorpsiyonuna boyar madde konsantrasyonunun etkisi

Konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisini araştırmak için, stok boyar madde çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, 0,1 gram tartılan KÇK ham adsorbanları ve 0,1 gram tartılan modifiye edilmiş kabuklar olan TA-KÇK adsorbanları üzerine MO için pH 2 ve MY, MM, MV için pH 4'e ayarlanmış çözeltilerden 100 mL ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında iki saat boyunca karıştırıldı. Boyar madde çözeltilerinin konsantrasyonları 20; 25; 30; 35; 40; 50; mg/L olarak hazırlandı. Dengeye gelen boyar madde-adsorban karışımı mikropipet ile numuneler alınarak UV-Visible spektrofotometre ile ölçümler yapılarak belirlendi.

Boyar maddelerin adsorpsiyon miktarları Freundlich, Langmuir izotermlerinden faydalanılarak hesaplandı. İzoterm sabitleri, grafiklerin doğru denklemleri ve eğimlerinden hesaplanarak, dengede; çözelti fazında kalan boyar madde

konsantrasyonuna karşı 0,1 gr adsorbanın tutmuş olduğu boyar madde miktarı grafiklendirilmiş ve sonuçlar Bölüm 4.3.'de görülmektedir.

3.4.4. Boyar madde sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi

MO için pH 2 ve MY, MM, MV için pH 4'e ayarlanmış 20 mg/L boyar madde çözeltilerinden 100'er mL alınarak 0,025;0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,30 gram tartılan KÇK ham adsorbanları üzerine ayrı ayrı ilave edilerek sorbent miktarının etkisi incelendi. Bu adsorban miktarları modifiye edilmiş kabuklar olan TA-KÇK adsorbanları için 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,30 gram olarak alınmıştır. Sonuçlar Bölüm 4.4.'de görülmektedir.

3.5. UV-Visible Spektrofotometre ile Çalışma Dalga Boyları

UV-Visible spektrometresinde, Metil Viyole: 579; Metilen Mavisi: 664 ve Malahit Yeşil: 617; Metil oranj: 463 nm dalga boylarında ölçülmüştür.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi

Metilen mavisi, Malahit Yeşil, Metil Viyole, Metil Oranj'ın sulu çözeltilerden sorpsiyonunda, pH çalışma deneylerinde çözeltinin başlangıç pH'sı 2,0-8,0 arasında değiştirilmiştir. Ham kabuklar ve modifiye edilmiş kabuklar bünyelerinde bulunan karboksilik –COOH ve fenolik –OH, -O-CH_3, -C=O gibi grupları bulundurmaktadırlar. Kullandığımız adsorbanların boyar madde tutma miktarı ortamın pH'sından çok etkilenmektedir.

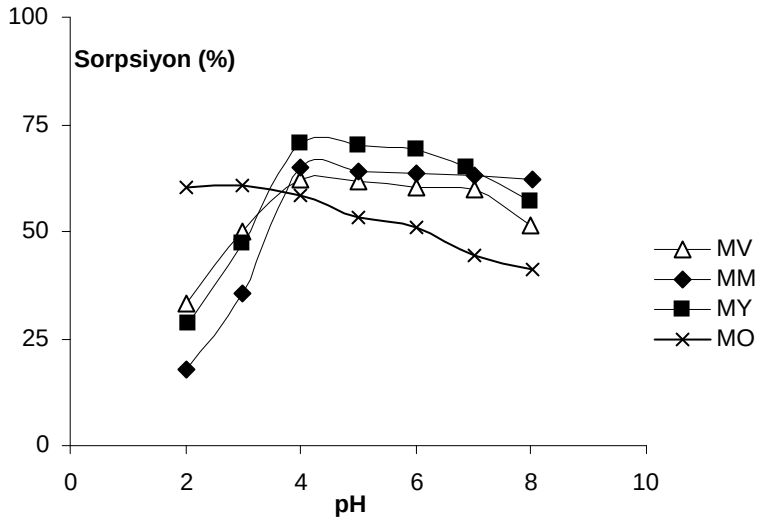
Adsorpsiyon işlemleri sırasında ortamın pH değeri, denge olaylarının yönünün belirlenmesinde oldukça önemlidir. Çünkü pH adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkiler.

Bizim çalışmalarımızda sulu çözeltilerdeki boyar maddelerin; ham kabuklar, tartarik asitle modifiye edilmiş ham kabuklar üzerindeki % sorpsiyonu ölçülmüştür. Şekil 4.1.'de ham kabuklar üzerine Metilen mavisi, Malahit Yeşil, Metil Viyole, Metil Oranj boyar maddelerin tutulmasında pH değişiminin etkisi görülmektedir. Şekil 4.2.'de ham kabukların tartarik asitle modifiye edilerek hazırlanan kabuklar üzerine Metilen mavisi, Malahit Yeşil, Metil Viyole, Metil Oranj tutulmasında pH değişiminin etkisi görülmektedir.

4.1.1. Ham adsorbanlar (KÇK) ile Metilen mavisi(MM), Malahit Yeşil(MY), Metil Viyole(MV), Metil Oranj(MO) boyar madde adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

Ham adsorbanlar üzerindeki adsorplanan Metilen mavisi, Malahit Yeşil, Metil Viyole, Metil Oranj miktarı pH'ın bir fonksiyonudur. Tüm ham adsorbanlar 0,1 g alınarak pH deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.1.'de görülen, ham adsorbanlar KÇK ve Metilen mavisi, Malahit Yeşil, Metil Viyole, Metil Oranj ile boyar madde adsorpsiyonunda, MM, MV, MY için çözelti ortamının pH'sı 4,0'den küçükse adsorpsiyon çok düşük, 2,0-6,0 arası ise adsorpsiyon artmakta ve pH 6,0-8,0 aralığında olduğu zaman azalma eğilimindedir. pH arttıkça boyar maddelerin ham kabuklara sorpsiyonunun arttığı, MM, MV, MY boyar maddelerinin sorpsiyonunda pH 4,0-5,0 civarında optimuma ulaşıldığı, daha sonra ise pH'ın artışı ile sorpsiyonda önemli bir

değişmenin olmadığı görülmüştür (Xue ve ark., 2008). MO boyar maddesi için , pH arttıkça % sorpsiyonun azaldığı ve pH 2,0'de maksimum sorpsiyonun olduğu bulunmuştur. Bilindiği gibi pH adorpsiyona etki eden önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle Methyl Orange adsorpsiyonu değişik pH değerleri için incelenmiştir. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi pH artıkça MO sorpsiyonu azalmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilinir. Düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyi pozitif olarak yüklenmektedir. Bundan dolayı negatif yüklü boya taneciklerini elektrostatik kuvvetlerle çekmektedir. pH değeri artıkça H* konsantrasyonu azalmakta bazik bölgede ise ortamda OH" iyonları bulunmakta ve adsorbenti negatif olarak yüklemektedir ve negatif yüklenen boyarmadde tanecikleri negatif yüklü yüzey tarafından itilmekte ve adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır(Mahramanlıoğlı ve Arkan, 2002).



Şekil 4.1. Kayısı çekirdeği Kabuklarında boyar maddelerin pH'a karşı % Sorpsiyon değişimi
(Sorpsiyon Şartları: Başlangıç boyar madde kons.:20 mg/L-100 mL; 0,1 g adsorban;sıcaklık: 25±1 °C; 120 dakika; pH: 2-8).

Ortamın pH'ının etkisi biyosorpsiyon çalışmalarında çok önemli bir faktördür. Farklı adsorbanlarda sorplanan farklı adsorbatlar için adsorpsiyon işleminde farklı aralıklardaki optimum pH bölgeleri bulunacaktır. Biyosorban yüzeyindeki aktif bölgeler için hidrojen iyonları ile katyonik yüklü boyar maddeler rekabet edeceğinden ortamın asitliği boyar madde tutunmasına etki etmektedir. Adsorbanla boyar maddelerin ayrılmasında maksimum etkinliği sağlamak için çözeltinin pH'ını ayarlamak çalışmaya yardımcı olur. Kullandığımız adsorbanlar ile boyar madde biyosorpsiyon kapasitesine başlangıç pH'ının etkileri pH 2-8 aralığında değerlendirilmiştir. Biyosorpsiyon MM, MV, MY için pH 2-4 aralığında artmıştır. MO için ise pH 2-8 aralığında azalmıştır.

Bundan önce yapılan çalışmalar pH'ın katyonik boyar madde adsorpsiyonunu etkileyen önemli faktörlerden biri olduğu belirtilmiştir. Pozitif yüklü asidik boyar maddeler düşük pH değerlerinde çözeltide fazla H^+ iyonu olacağından yüzeyin fazla protonlanması nedeniyle negatif yönde biyosorpsiyon göstererek, pH yükselmesi ile yüzey daha çok negatif yüklenerek bu boyar maddelerin daha fazla tutunmasına neden olacaktır. (Xue ve ark., 2008).

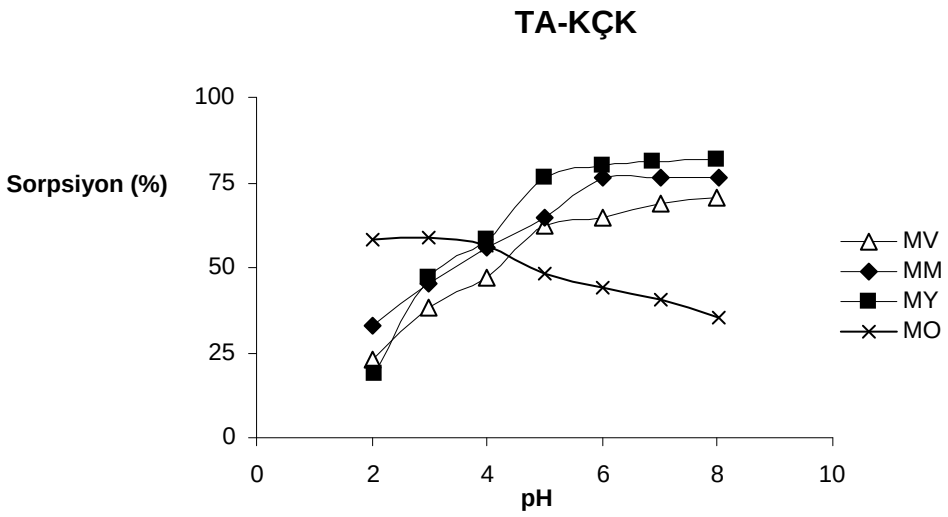
4.1.2. Tartarik asit modifiye edilmiş kabukların MM, MV, MY ve MO boyar madde adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

Şekil 4.2.'de verilen tartarik asit modifiye edilmiş kabuklar ile farklı pH değerlerindeki boyar madde tutulması deneyleri 0,1 g adsorban alınarak yapılmıştır. Tartarik asit ile modifiye edilmiş kabuklar ile boyar madde tutulması, pH 5,0-7,0 aralığında MM, MV, MY boyar maddeleri için daha fazla gerçekleşmiştir. Tartarik asit muamelesi ile fazlaca karboksil grupları yapıda olduğundan, H^+ iyonlarının boyar madde ile etkileşeceği açıktır. Böylece her boyar maddeler H^+ ile etkileşime geçer, pH düştükçe burada H^+ etkileşimi artar. Bu yüzden pH 2,0 civarı değişim az olmuş ve pH artışıyla sorpsiyonda düzenli bir artış gözlenmiştir. Bu üç boyar madde için pH 6,0 civarı maksimum tutma gözlenirken pH'nın biraz daha yükselmesiyle sorpsiyon biraz düşmektedir. MO boyar maddesi için tam tersi durum gözlenmiş ve yine pH 2-3 civarında maksimum sorpsiyon katsayısına ulaşılmıştır. TA-KÇK adsorbanlarına MM, MV, MY gibi katyonik boyar madde tutulmasında pH değeri 2.0-8.0 arasında değiştirildiğinde bu boyar maddelerin adsorpsiyonu genel olarak 6,0-7,0 pH değerinde maksimum olmaktadır. MO gibi bazik boyar madde adsorpsiyonu ise pH 2-3 civarında maksimum olurken pH 8'e kadar düşme eğilimindedir. TA-KÇK için maksimum adsorpsiyon MY boyar maddesi için gerçekleşmiştir. TA-KÇK için MY boyar maddesinin sırasıyla adsorplanma %'leri pH 5'de 76,25; pH 6'de 80,25 olarak bulunmuştur. TA-KÇK için minumum % adsorpsiyon ise pH 2 de MY için % 18,7 bulunmuştur. Modifiye kabuklarda (TA-KÇK) üç boyar maddede iyonlarını adsorplama miktarının arttırması ve MO boyar maddesini de etkilememesi adsorbanlara bağlanmış olan tartarik asitin –COOH fonksiyonel grubu nedeniyledir. Ham adsorbanların yapısında zaten var olan –COOH fonksiyonel grubu tartarik asit modifikasyonu ile artmıştır. Bu sonuç sulu çözeltilerden boyar madde uzaklaştırması için pirinç sapının

okzalik asitle modifiye ederek sulu çözeltilerden çeşitli boyar maddelerin gideriminde Gong ve ark., (2008)'ın çalışmaları ile de uyum içerisindedir.

Annadurai ve ark.,(2002) tarafından yapılan çalışmada düşük maliyetli adsorbentler olarak muz ve portakal kabuğu kullanılarak, Metil turuncu, Metilen mavisi, Rodamin B, Kongo kırmızı, Metil menekşe ve Amido siyah 10B boyalarının giderimi 10-120 mg/L ve 30°C'de çalışmışlardır. Boya gideriminin, en iyi alkali pH'da gerçekleştiği ve muz kabuğunun portakal kabuğuna göre daha iyi bir adsorbent olduğu rapor etmişlerdir

Ham kabukların adsorpsiyon çalışmaları adsorban miktarı 0,1 g tartılarak ve tartarik asit modifiye edilmiş kabukların adsorpsiyon çalışmaları ise 0,1 g adsorban tartılarak yapılmış ve tartarik asit modifikasyonu ile boyar maddelerin adsorpsiyonu artmıştır. Bu sonuç 4.3. bölümünde kullanılan adsorbanların hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri (Tablo 4.1.-4.8.) ile de uyum içerisindedir.



Şekil 4.2. Tartarik asit modifiye edilmiş kabuklarda boyar maddelerin pH'a karşı % Sorpsiyon değişimi TA-KÇK (Sorpsiyon Şartları: Başlangıç boyar madde kons.: 20 mg/L-100mL; 0,1 g adsorban; sıcaklık: 25±1 °C; 120 dakika; pH: 2-8).

Tabii adsorban olan ham kabuklar, bu kabuklardan elde edilen tartarik asit modifiye edilmiş kabuklar ile mukayese edildiği zaman, katyonik boyar maddeleri modifiye edilmiş kabukların ham kabuklardan daha kuvvetlice tuttuğu görülmektedir. Bu sonuç da tamamen tartarik asitle modifiye edilen adsorbanların yapılarındaki fonksiyonel grup miktarının artması ve buna bağlı olarak boyar madde iyonu adsorplama kapasitesinin artması ile ilgilidir. Kullandığımız adsorbanların hepsinde

boyar madde iyonlarının adsorpsiyonu tamamen ortam pH'ına bağlı olduğu görülmüştür. Bu da bizim yaptığımız deneylerin pH'a bağımlı olduğunu ve adsorpsiyon olayında baskın olan mekanizmanın iyon değişimi, kompleks oluşumu ve elektrostatik çekim olduğunu gösterir.

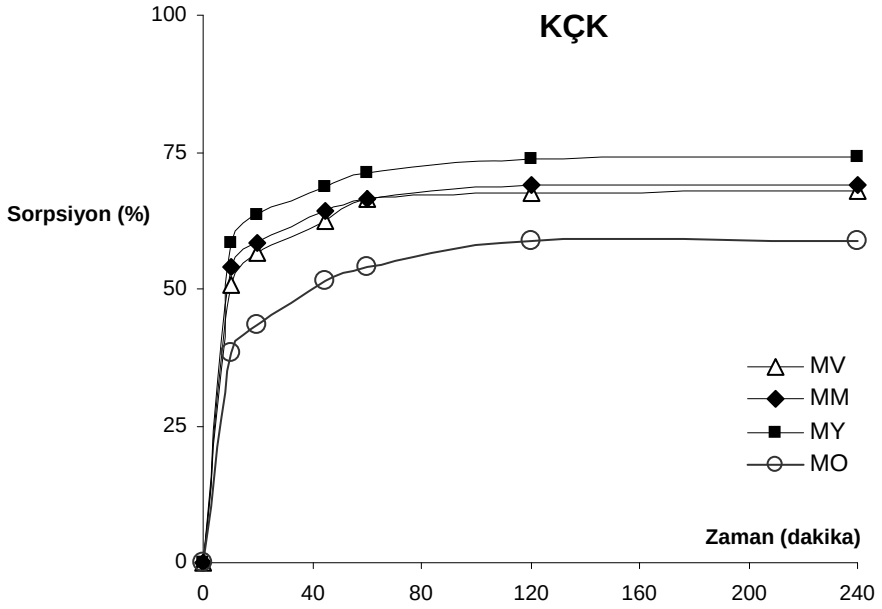
4.2. Adsorpsiyon Üzerine Temas Süresi Etkisinin İncelenmesi

Belli konsantrasyonlardaki boyar madde çözeltilerinden, sabit ağırlıkta tartılan adsorbanlar üzerine ilave edilerek 2 saat boyunca boyar madde tutma miktarları incelenmiştir. 10, 20, 45, 60, 120, 240 dakika zaman aralıklarında, 100 mL 20 mg/L boyar madde çözeltileri ile 25 ^{o}C'de adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. MY, MM, MV ve MO boyar madde iyonlarının zamana karşı adsorpsiyonlarındaki değişimi; Şekil 4.3. Ham kabuklar üzerinde, Şekil 4.4. tartarik asit modifiye edilmiş kabuklar üzerinde adsorpsiyonlardaki değişimi göstermektedir. Adsorbanlarla yapılan çalışmalardan, zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra sabit bir değere ulaştığı ve adsorpsiyonun sabit kaldığı görülmüştür.

Deneylerimizde Şekil 4.3. ve 4.4.'den görüleceği gibi adsorbanlarımızın toksik boyar maddeleri tutma özelliği kuvvetli olduğundan dengeye kısa sürede erişildiği görülmüştür. Adsorpsiyon süresi adsorbanın yapısına bağlıdır. Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi zamanın fonksiyonu olarak KÇK'nun MY, MM, MV ve MO adsorpsiyonu sırasıyla %52-70, %54-69, %51-68 , %47-59 ve TA-KÇK'nun MY, MM, MV ve MO adsorpsiyonu sırasıyla %62-83, %59-80, %56-77, %47-65 arasında değişmiştir. Adsorpsiyona temas süresinin etkisi Şekil 4.3. incelenecek olursa, KÇK ile boyar madde adsorpsiyonunda MY, MM, MV ve MO iyonları için dengeye gelme süresi 120 dakika olarak bulunmuştur. Aşağıda verilen literatürlerde de benzer sonuçlar bulunmuştur.

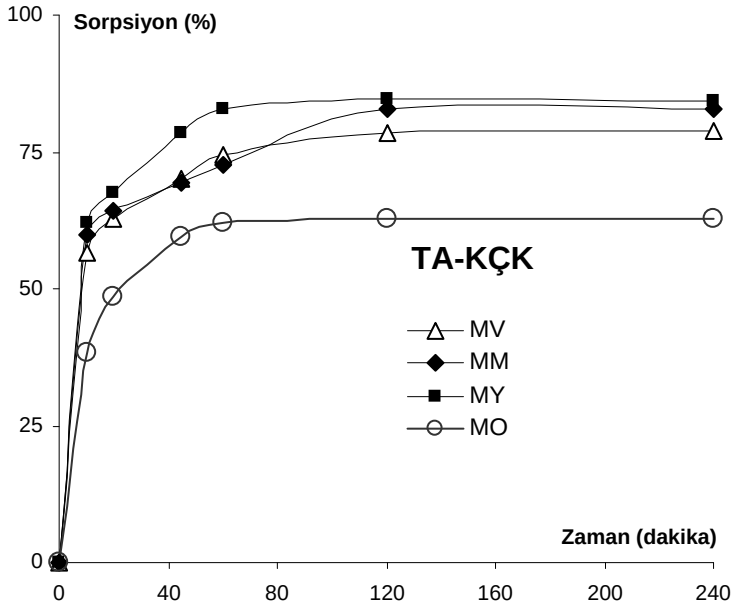
Mahramanlıoğlu ve Arkan, 2002 tarafından yapılan çalışmada, aktif karbon ile değişik konsantrasyondaki asit oranj adsorpsiyonuna zamanın etkisi incelenmiş ve dengeye gelme süresini 100 dakika olarak bulmuşlardır. MY ve MM ile yapılan çalışmalarda yine arpa ve pirinç sapı üzerine bu boyar maddelere zamanın etkisi incelenmiş ve benzer sonuçları elde etmişlerdir (Xue ve ark., 2008).Bir başka çalışmada MV için zamanın adsorpsiyona etkisi incelenmiş dengeye gelme süresi 120 dakika civarında bulunmuştur (Hameed, 2008). Garg ve ark., (2004), bir kereste endüstrisi atığı olan, Hindistan gül ağacı talaşını kullanarak, atık su benzeri ortamdan adsorbsiyon ile metilen mavisinin

uzaklaştırılmasını araştırmıştır. Formaldehit ve sülfirik asitle işlem gören gül ağacı talaşlarına, farklı sistemlerin etkisi, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi test edilmiştir. Adsorpsiyon miktarının 2-10 aralığındaki pH dan etkilenmediği, hem formaldehit hem sülfirik asitle muamele görmüş gül ağacı tozlarının maksimum boya adsorbsiyonunun deney başladıktan sonra 30 dakika içinde olduğu gözlemlemişlerdir.



Şekil 4.3. Kabuklarda boyar maddelerin zamanla sorpsiyonu, Sorpsiyon Şartları: Başlangıç boyar madde kons.: (20 mg/L-100 mL; 0,1 g adsorban; sıcaklık: 25±1°C; MO için pH:3 ve diğer boyar maddeler için pH: 4).

Şekil 4.4. TA-KÇK adsorbanı ile boyar madde sorpsiyonuna temas süresinin etkisini göstermektedir ve dengeye gelme temas süreleri bütün boyar maddeler için 120 dakika olarak bulunmuştur. Benzer sonuçlar modifiye edilmiş doğal adsorbanlarla ilgili olan aşağıda verilen literatürlerde de bulunmuştur.



Şekil 4.4. Tartarik asit modifiye edilmiş kabuklarda boyar maddelerin zamanla sorpsiyonu TA-KÇK, (Sorpsiyon Şartları: Başlangıç boyar madde kons.: 20 mg/L-100 mL; 0,1 g adsorban; sıcaklık: 25±1 °C; MO için pH: 3 ve diğer boyar maddeler için pH: 4).

Kullandığımız adsorbanların hepsinde tüm boyar maddeler için, reaksiyonun ilk 20-60 dakikasında boyar madde tutma hızla artmış ve sonraki sürelerde (60 ve 120 dakika) dengeye ulaşılmıştır. İlk baştaki hızlı adsorpsiyon, başlangıçta boyar madde adsorpsiyonu için adsorbanların geniş yüzey alanına sahip olmasından ve adsorpsiyon merkezlerinin serbest olması nedeniyle boyar madde iyonlarının bu merkezlerle kolayca etkileşebilmesindendir. Yüzey adsorpsiyon merkezleri doldukça, boyar madde iyonları adsorbanın dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru taşınmasıyla boyar madde tutma oranı kontrol altına alınır ve adsorpsiyon dengeye gelir. Başlangıç periyodundan sonraki yavaş adsorpsiyon, çözeltinin adsorban içine daha yavaş difüzyonu yüzünden olabilir (Demirbaş ve ark., 2008; Zhu ve ark., 2008). Sorpsiyon mekanizmasının ilk kısmı hızlı olduğu için adsorplanan boyar madde miktarı açısından önemlidir, fakat ikinci kısım yavaştır ve adsorplanan miktar açısından çok önemi yoktur. Bu aşama dengeye gelme aşamasıdır. Boyar maddeler için hızlı sorpsiyon, polimerik zincirde bulunan biyosorban yüzeyindeki fazlaca karboksil ve hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır.

Deneylerden bulunan sonuçlar, kullanılan adsorbanın doğası, adsorbanın değişebilen sorpsiyon merkezleri ve tutulan maddenin özelliğinin sorpsiyonun dengeye ulaşma süresine etkisinin büyük olduğunu göstermiştir. Boyar madde tutunmasına zamanın etkisi dengeye gelindikten sonra çok az olmuştur. Zamanın artışı ile önce sorpsiyon artmış ve belli bir süre sonra dengeye erişilerek boyar madde tutma hızı sabitlenmiştir. Sonuç olarak tüm adsorbanlarla boyar madde iyonlarının diğer sorpsiyon

çalışmalarında temas süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Genel olarak tartarik asitle modifiye edilmiş kabukların dengedeki temas süresinde, boyar madde iyonlarını adsorplama miktarları ham kabukların boyar madde iyonlarını adsorplama miktarlarından daha fazladır.

4.3. Adsorpsiyon Üzerine Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi

MY, MV, MM ve MO boyar madde iyonlarını ihtiva eden ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler, ham kabuklar (KÇK) ve tartarik asit modifiye edilmiş kabuklar (TA-KÇK) ile muamele edilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

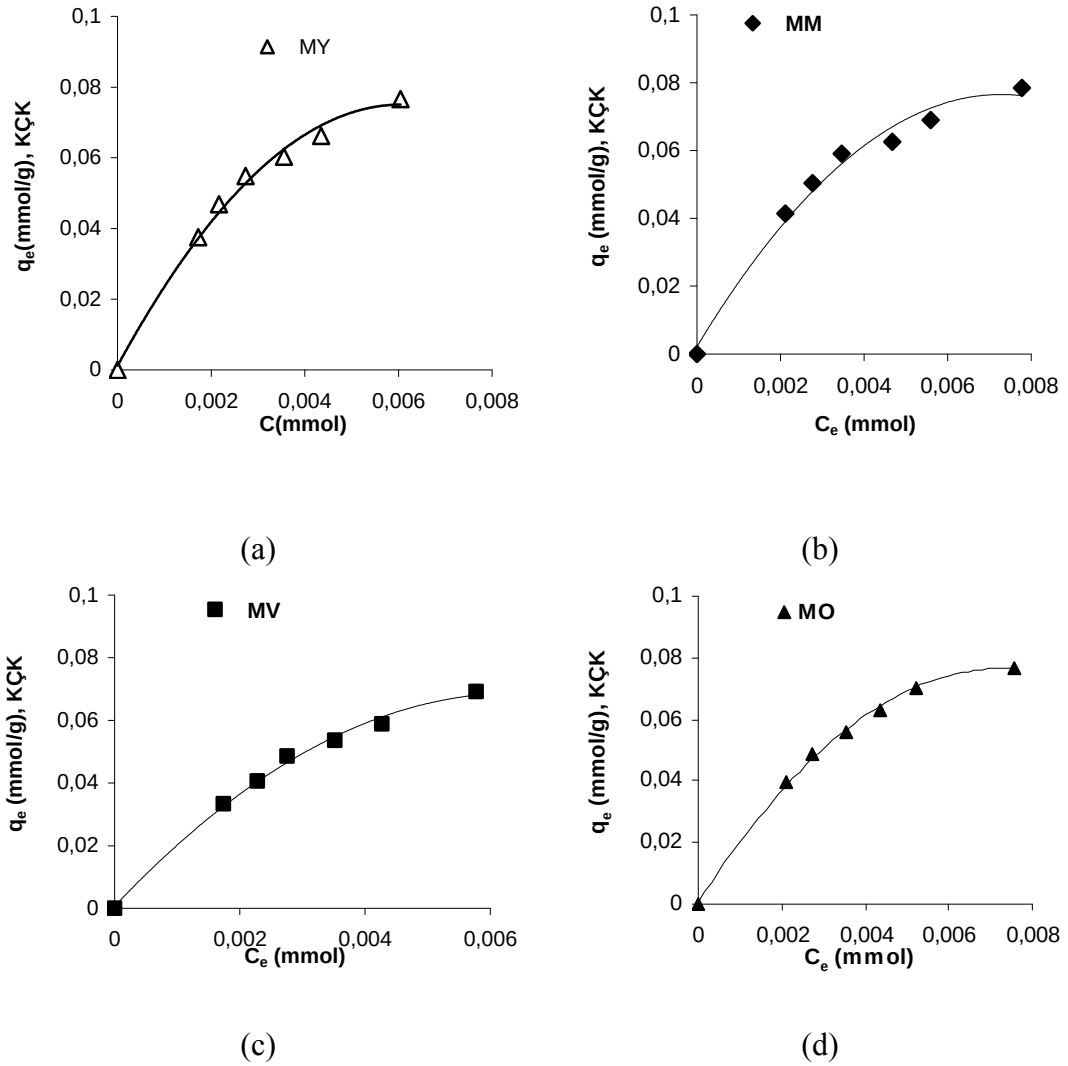
MY, MV, MM ve MO boyar madde iyonlarının sorbentler üzerindeki adsorpsiyonu için; Şekil 4.5. (KÇK), Şekil 4.6. (TA-KÇK) üzerine boyar maddelerin adsorpsiyon izotermlerini göstermektedir.

Adsorban fazında tutulan boyar madde konsantrasyonları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$q_e = (C_o - C)\mathrm{V} / \mathrm{W} \qquad (9)$$

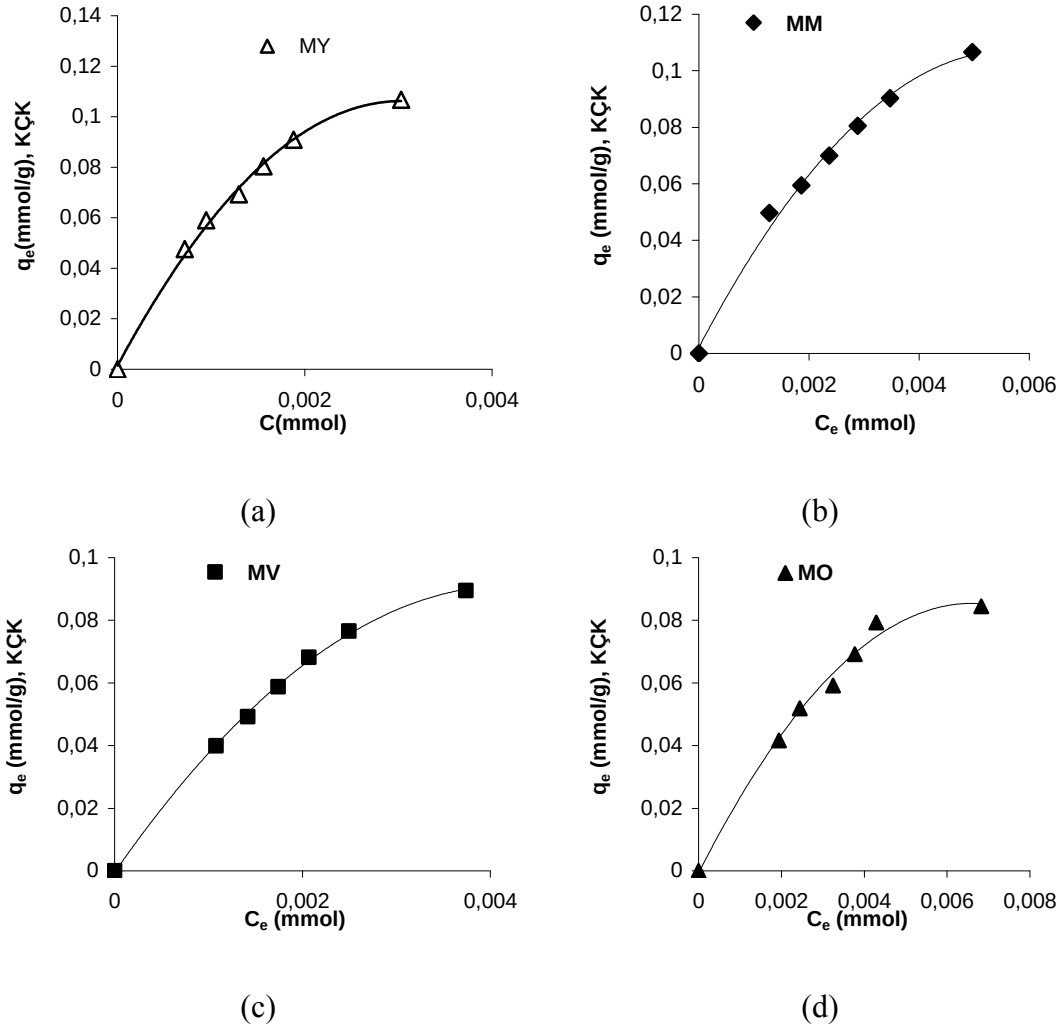
Bu denklemde C_0 ve C sırasıyla sulu fazdaki başlangıç ve denge konsantrasyonlarını göstermektedir. V sulu fazın hacmi, W ise kuru adsorbanın kütlesidir (Cooney, 1999; Ersöz ve ark., 1995; Humphery ve ark., 1973; Aksu, 1988; Göde, 2002; Güzel, 1991; Arslan G., 2004).

Adsorpsiyon izotermleri bir gram adsorban tarafından adsorplanan boyar madde miktarına karşı çözeltide kalan boyar madde miktarı grafiklendirilerek elde edilmiştir. Tablo 4.1.-4.2.'de Freundlich, Langmuir adsorpsiyon izotermlerinin hesaplanan sabitleri verilmiştir. Freundlich İzotermleri için, formül (3) kullanılarak k ve n parametreleri hesaplanmıştır. Langmuir İzotermleri için formül (1) kullanılarak A_s ve K_b parametreleri hesaplanmıştır (Shukla ve ark., 2002; Jones ve Bryan, 1998; Arslan G., 2004).



Şekil 4.5. Boyar maddelerin kayısı çekirdeği kabuğunda: KÇK, adsorpsiyonu; (a) MY, (b) MM, (c)MV, (d) MO
(Sorpsiyon Şartları: Başlangıç boyar madde kons.: 20-50 mg/L-100 mL; 0,1 g sorban; sıcaklık: 25±1 °C; MO için pH: 3 ve diğer boyar maddeler için pH: 4; 120 dakika).

Boyar maddelerin adsorbanlarla göstermiş oldukları izotermlerin hesaplanan parametreleri 4.1. ile 4.3. arasındaki Tablolarda gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Boyar maddelerin tartarik asit modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğunda: TA-KÇK, adsorpsiyonu; (a) MY, (b) MM, (c) MV, (d) MO
(Sorpsiyon Şartları: Başlangıç boyar madde kons.: 20-50 mg/L-100 mL; 0,1 g sorban; sıcaklık: 25±1 °C; MO için pH: 3 ve diğer boyar maddeler için pH: 4; 120 dakika).

Özer ve ark., (2007), zirai yan ürün olan fıstık kabuğunu sülfürik asit ile dehidrate ederek Methylene Blue boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırma çalışmalarını tamalanmışlardır.Farklı konsantrasyondaki deneysel parametleri inceleyerek Freundlich ve Langmuir izoterm parametrelerini bulmuşlardır.Yaptıkları çalışmada konsantrasyon artışıyla sorpsiyonun azaldığını fakat bununla ters orantılı olarak adsorpsiyon kapasitesininde arttığını gözlemlemişlerdir.

Çizelge 4.1. KÇK'nun MY, MM, MV, ve MO boyar madde sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

KÇK	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
Boyalar	k	n	R^2	K_b	A_s	R^2
MY	1,2606	1,846	0,971	4,137	0,123	0,973
MM	1,2743	2,132	0,968	3,643	0,113	0,961
MV	1,5420	1,674	0,981	3,348	0,124	0,972
MO	1,0382	1,919	0,966	3,571	0,120	0,960

Çizelge 4.2. TA-KÇK'nun MY, MM, MV, ve MO boyar madde sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

TA-KÇK	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
Boyalar	k	n	R^2	K_b	A_s	R^2
MY	3,0746	2,050	0,951	16,228	0,175	0,955
MM	2,4126	1,710	0,971	9,238	0,187	0,958
MV	4,003	1,496	0,994	9,055	0,183	0,984
MO	1,5427	1,7602	0,977	4,641	0,141	0,989

Freundlich izotermindeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n sabit bir değerdir. Langmuir izotermindeki A_s adsorpsiyon kapasitesi, K_b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Tablo 4.1.-4.2.'de görüldüğü boyar maddelerin çoğu, çalışılan tüm adsorbanlar için verilen adsorpsiyon izotermlerinin (genel olarak R^2>0,95) hepsine uyum sağlamıştır. Langmuir izotermi partikül yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu kabul eder. Buna karşılık Freundlich izoterminden hesaplanan R^2 değerleri de genel olarak >0,95'dir ve bu değer fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine de uyum göstermekte olan çalışmamızın bu durumu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendileri arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden ve adsorban yüzeyinin örtülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri geldiği düşünülmüştür (Gübbük, 2006). Bu veriler adsorpsiyon proseslerinin daha çok iyon değiştirme, kompleksleşme, elektrostatik etkilenme ve fiziksel adsorpsiyon üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

Bizim KÇK ve TA-KÇK ile yaptığımız boyar madde adsorpsiyonu deneylerinde, artan boyar madde konsantrasyonu ile % sorpsiyon azalmıştır. Boyar maddenin artmasıyla adsorplanan boyar madde miktarında önce hızlı bir artış görülmekte, sonra konsantrasyonun daha fazla artmasıyla belli bir plato değerinden sonra sabit kalmaktadır. Artan boyar madde konsantrasyonuyla ters orantılı olarak giderim verimi azalmıştır fakat buna rağmen adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Bu durumun iki muhtemel sebebi olabilir. Birincisi; her adsorbanın sınırlı sayıda aktif yüzeyi vardır ve sabit adsorban dozunda boya konsantrasyonu artarken adsorban yüzeyleri doygunluğa ulaşabilmektedir. Böylece sabit bir adsorban dozu için bazı konsantrasyonlarda maksimum adsorpsiyon gerçekleşir ve bundan sonra daha fazla boyar madde ilave etmek adsorpsiyonu arttırmaz, çünkü bütün aktif yüzeyler dolmuştur, ikinci muhtemel sebep olarak başlangıç boyar madde konsantrasyonu artarken adsorban yüzeyindeki bağ etkileşme oranının dereceli olarak azalması, buna karşılık boyar maddeleri tutmak için daha düşük bir yatkınlığa sahip olan elektrostatik etkileşme oranının artması gösterilebilir.

Çalışmalarımızda ham kabukları (KÇK) tartarik asitle modifiye ettiğimiz zaman, boyar madde adsorplama kapasitelerinin arttığını gördük. Çizelge 4.3.'da kullanılan tüm adsorbanlar için Langmuir İzoterminden hesaplanan MY, MM, MV ve MO boyar maddeleri için adsorplama kapasiteleri verilmiştir. Sonuç olarak, KÇK boyar maddeler için iyi birer adsorban olmakla birlikte, bu kabuklar tartarik asitle modifiye edilerek, boyar madde sorpsiyonu için daha etkin adsorbanlar olan TA-KÇK elde edilmiştir. Modifiye edilen kabukların boyar madde adsorpsiyon kapasitesi ham kabuklara göre %5 ile %25 arası artış gözlenmiştir. Çizelge 4.3.'den de görüldüğü gibi ham kayısı çekirdeği kabuğunun boyar madde adsorplama kapasitesi, tartarik asit ile modifiye edilmiş kabuklarla karşılaştırıldığında daha düşüktür.

Çizelge 4.3. Langmuir İzotermine Göre Adsorbanların (KÇK ve TA-KÇK) MY, MM, MV ve MO boyar maddeleri için adsorpsiyon kapasiteleri

	Adsorpsiyon Kapasiteleri(mg/g adsorban)			
	MY	**MM**	**MV**	**MO**
KÇK	44,882	36,148	48,732	39, 279
TA-KÇK	63,857	59,823	71,919	46,154

Singh ve ark., (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, yöresel bir bitki olan Neem talaşı kullanılarak, Kristal menekşe, Metilen mavisi, Malahit yeşili ve Rodamin B'nin renk giderimi üzerine farklı konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Neem talaşı ile Kristal menekşenin giderimi, boya konsantrasyonunun 6 mg/L'den 12 mg/L'ye çıkarılması ile %91.56'dan % 78.94'e düşmüştür. Diğer üç boya için de konsantrasyonun artırılması ile boya giderim oranının azaldığı gösterilmiştir.

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında KÇK ve TA-KÇK ile kesikli kap adsorpsiyon deneylerinde dengeye ulaşmak için minimum zaman, 2 saattir. Ayrıca çeşitli adsorbanlarla farklı sürelerde adsorpsiyon dengesine ulaşmak değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; sorbentin fiziksel yapısı (porozite, yüzey alanı gibi), sorbent miktarı, boyar madde özellikleri ve boyar madde türlerinin başlangıç konsantrasyonları, sterik etkiler, şelat oluşturma hızı ve aktif adsorpsiyon bölgeleri için boyar madde ilgisi gibi parametrelerdir (Bulut ve ark., 2006). Bu yüzden adsorpsiyon hızlarını diğer yayınlarda bulunanlarla karşılaştırmak çok güçtür.

4.4. Adsorpsiyon Üzerine Sorbent Miktarının Etkisinin İncelenmesi

Hazırlanan 20 mg/L'lik boyar madde çözeltileri, farklı miktarlarda tartılan adsorbanların her biri ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Şekil 4.7. Kabukların adsorban miktarına karşı MY, MM, MV ve MO boyar maddelerin sorpsiyonunu ve Şekil 4.8. tartarik asit ile modifiye edilmiş kabukların adsorban miktarına karşı MY, MM, MV ve MO sorpsiyonunu göstermektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta, bir plato değerine ulaşmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. Adsorbanlarla yapılan çalışmalarda görüleceği gibi ilk anda %'de tutunma hızındaki ani artış, adsorbanlardaki

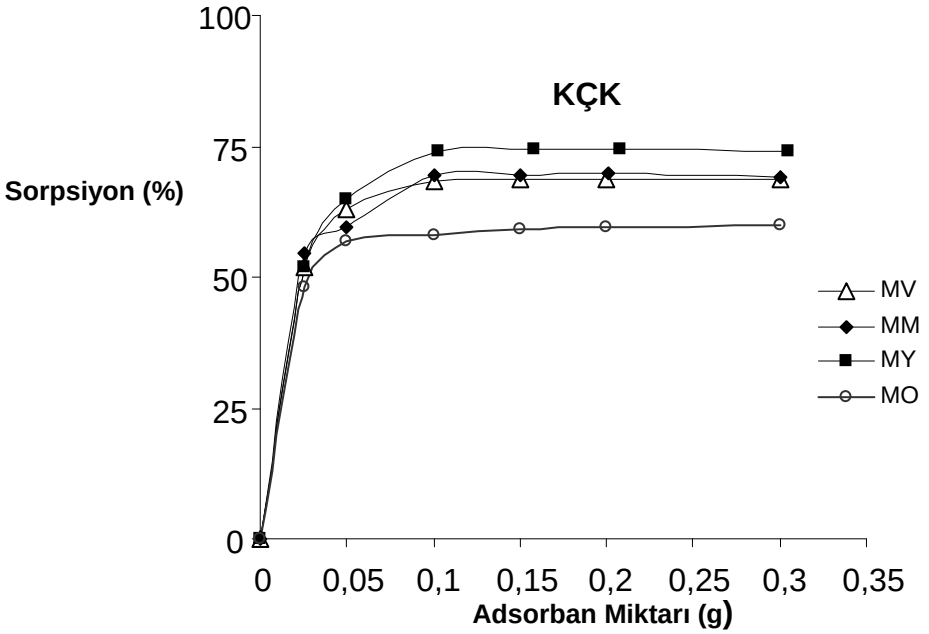
karboksil ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların değişebilir olması ve değiştirme için uygun ortamın olmasıyla açıklanabilir. Sorbent miktarı artırılırsa, daha fazla yüzey alanı oluşacağından tutunma artacaktır.

Bulut ve Aydın (2006), Buğday kabuğu kullanılarak Metilen mavinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorbent miktarı ile çalışmalar yapmıştır benzer sonuçları yani adsorbent miktarı arttıkça belli bir plato değerinden sonra sabit kaldığını göstermişlerdir. Garg ve ark., (2003), Formaldehit ve sülfürük asitle işlem görmüş bıçkı tozlarının değişik adsorbent miktarı kullanılarak malachite green'in adsorblanmasını incelemişlerdir. Adsorbent miktarı arttıkça belli bir değere kadar adsorpsiyonun arttığı ve belli bir değerden sonra sabit kaldığını gözlemlemişlerdir. Bir başka çalışmada Mahramanlıoglu ve Arkan, linyit kömürü kullanılarak elde edilen adsorbent ile bir boyar madde olan Acid Orange adsorpsiyonu incelemişlerdir (Mahramanlıoglu ve Arkan., 2002). Hameed, (2008), zirai yan ürün olan ayçiçeği tohum kabuğu ile yaptığı çalışmada methyl violet boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için deneyler yapmıştır. Adsorbent miktarının artmasıyla çözeltiden uzaklaştırılan methyl violetin dengeye gelme miktarını belirlemiştir.

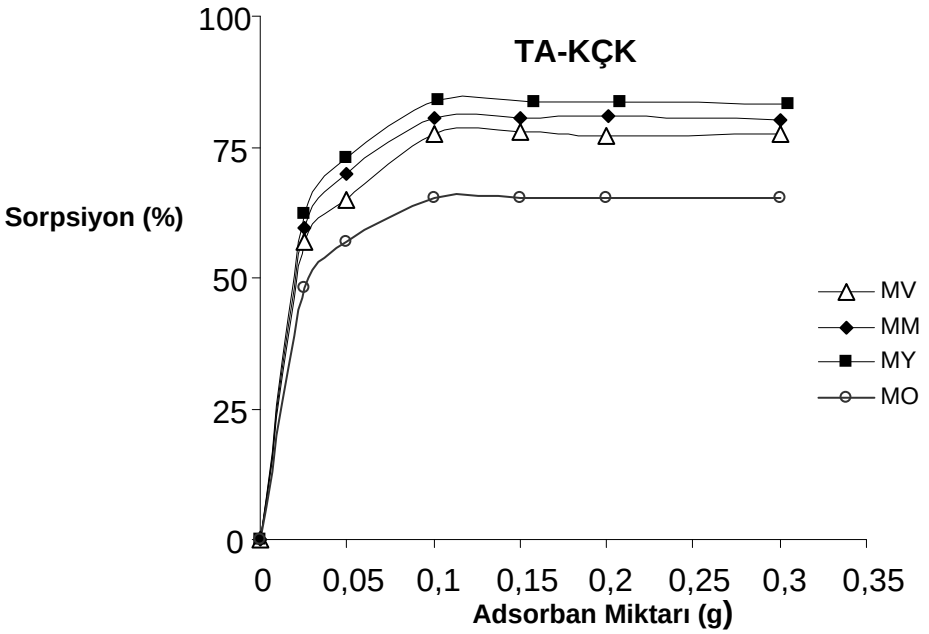
Mittal ve ark. (2005), toksik bir boya olan Malahit yeşilinin giderimi için düşük maliyetli bir adsorbent olarak yağı alınmış soya kullanmış ve pH, adsorbent dozu, adsorbent partikül büyüklüğü, zaman, sıcaklık ve boya konsantrasyonunun, renk giderim üzerine etkisini araştırmışlardır. Adsorbent dozunun 0.01 g'dan 1.0 g'a çıkarılması ile renk gideriminin arttığını ve dengeye ulaştıktan sonra sabit kaldığını raporlamışlardır. Adsorban miktarı deneylerimizdede buna benzer sonuç alınmıştır.Renk giderimi, adsorban miktarı ile artmıştır.

Şekil 4.7. ve 4.8.'den görülebileceği gibi boyar maddelerin adsorbanlar tarafından % sorpsiyonu belli bir adsorban miktarına (bu miktar ham kabuklar ve modifiye edilmiş kabuklar için 0,1 g civarındadır) kadar artmıştır ve belirli bir değerden sonra ise adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. (KÇK) için, 0,1 gram ve (TA-KÇK) için 0,1 gram adsorban miktarı 100 mL 20 mg/L boyar madde çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi optimum adsorban miktarında (0,1 g) adsorban kullanıldığında, KÇK ile MY, MM, MV ve MO boyar madde sorpsiyonunda % sorpsiyon değerleri sırasıyla 74,5,; 69,5,; 68,5 ve 59,5 olarak bulunmuştur. Optimum adsorban miktarında, KÇK ile MY, MM, MV ve MO boyar maddelerinin % sorpsiyon değerleri sırasıyla 83,5; 80,14; 77,45 ve 65,05'dir. Şekil 4.8.'de TA-KÇK için boyar madde sorpsiyonları incelendiğinde

maksimum sorpsiyonun tüm boyar maddeler için yaklaşık 0,1 g (optimum absorban miktarı) adsorban kullanıldığı zaman gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.7. Kayısı çekirdeği kabukların adsorban miktarına karşı boyar madde sorpsiyonu:
KÇK (Sorpsiyon Şartları: (Başlangıç boyar madde kons.:20 mg/L-100 mL; sıcaklık: 25±1 °C; MO için pH:3 ve diğer boyar maddeler için pH: 4, 120 dakika).



Şekil 4.8. Modifiye Edilmiş Kabukların adsorban miktarına karşı boyar madde sorpsiyonu
TA-KÇK (Sorpsiyon Şartları: Başlangıç boyar madde kons.:20 mg/L-100 mL; sıcaklık: 25±1 °C; MO için pH: 3 ve diğer boyar maddeler için pH: 4, 120 dakika).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun yapısında lignin, selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif maddeler bulunmaktadır. Kabuklarda bileşenlerinden kaynaklanan başlıca OH grupları (selüloz), fenolik ve polifenolik OH grupları (tanen ve lignin), karbonil ve aromatik C=C grupları (lignin), ketonlar, alkil grupları ve COOH grupları (hemiselüloz) bulunmaktadır. Kabuklardaki bu fonksiyonel gruplar ve adsorbanın gözenekli olmasıyla boyar madde adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminde katı madde olarak kullanılan kabuklar ucuz olmaları, kolay elde edilebilir olmaları ve boyar maddeleri oldukça iyi adsorplamaları nedeniyle adsorban olarak tercih edilmişlerdir. Fakat kabuk ve boyar madde arasındaki etkileşimi arttırmak için tartarik asit ile fonksiyonel gruplar yüklenerek modifiye edilmiştir. Tartarik asitin toksik olmayan, kolay bulunabilen ve ucuz olan bir kimyasal olması çalışmamızda bir avantajdır. Tüm adsorbanların karakterizasyonu, IR, elementel analiz (mofikasyondan önce ve sonra) kabuklar için karboksil grubu tayini ve boyar madde adsorplama kapasiteleri hesaplanarak gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş kabuklarda karboksil grupları artmış ve bu grupların artması adsorpsiyonu artırmıştır. Aynı zamanda modifikasyon işleminin gerçekleştiği IR, elementel analiz, titrasyon eğrileri ile doğrulanmıştır. Tüm adsorbanlar için kesikli kap ile adsorpsiyon çalışmaları MY, MM, MV ve MO boyar maddeleri ile yapılmıştır.

Boyar maddeler ile deneyde kullanılan adsorbanlar arasında oluşan reaksiyonlar: ligninin fenolik gruplarının (OH^-), boyar maddeler ile kompleks oluşturmaları boyar maddelerin koordinasyon uçlarıyla polisakkaritlerin karboksilik grupları ile ($RCOO^-$) reaksiyona girmesi ve selüloz ile hidrate boyar maddelerin hidrojen bağı ile bağlanması, elektrostatik çekme şeklindedir.

Yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlar Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Çizelgelerde en uygun pH değerlerinde boyar maddelerin adsorbanlar üzerine % sorpsiyon miktarları verilmiştir. Sorpsiyondaki farklılık, boyar maddelerin yük/kütle oranlarının ve adsorbanın boyar madde çekme ve boyar madde adsorban üzerindeki gruplarla etkileşim yeteneğinin ve şelat yapıcı gruplarla kompleksleşme yeteneğinin farklı

olmasından kaynaklanmaktadır. KÇK ve bu kabukların tartarik asitle esterleştirilmesiyle elde edilen TA-KÇK ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda sulu çözeltilerden MY, MM, MV ve MO boyar maddelerinin verimli bir şekilde uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

Çizelge 5.1. Kabuklar (KÇK, TA-KÇK) üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonunda verilen deney şartlarında % sorpsiyon değerleri (Adsorpsiyon çalışmaları 0,1 g adsorban ile yapılmıştır)

Adsorban		**Boyar Maddeler**			
		MY	**MM**	**MV**	**MO**
KÇK	**Miktar, g**	0,1	0,1	0,1	0,1
	Süre, dk	120	120	120	120
	pH	4	4	4	3
	Sıcaklık, °C	25	25	25	25
	% Sorpsiyon	68,50	66,22	65,7	65,2
TA-KÇK	**Miktar, g**	0,1	0,1	0,1	0,1
	Süre, dk	120	120	120	120
	pH	4	4	4	3
	Sıcaklık, °C	25	25	25	25
	% Sorpsiyon	86,89	79,535	78,7	68,22

Adsorbanlar ile yapılan farklı pH (2-8 aralığında) denemelerinde, boyar madde sorpsiyonu adsorban türlerine göre değişmektedir. MY, MM ve MV boyar maddeleri için % sorpsiyon düşük pH'larda oldukça düşüktür. MO için ise oldukça yüksektir ve optimum pH'a sahip çözeltilerde, boyar maddelerin sorpsiyonu kullandığımız tüm adsorbanlar ile artmıştır. Bununla birlikte koagülasyon, çökme, ve pıhtılaşma olmaması için MY, MM ve MV için düşük pH'larda yada MO için ise yüksek pH'larda çalışılmaması gerekmektedir.MO içeren atık sulardan bu boyar maddeyi gidermek için suyun pH'ının ayarlanması gerekmektedir. Boyar maddeli atık suların pH'ları 6-9 arasında olduğundan, atık sulardan MY, MM ve MV boyar maddelerinin uzaklaştırılma işlemleri daha verimli bir şekilde gerçekleşebilir.

Adsorbanlar ile boyar madde tutmasında zamanın etkisi deneylerinde, temas süresinin artması ile adsorpsiyon belli bir süre artmış daha sonra sabit bir değere ulaşmıştır. Dengeye gelme süresi ortalama olarak tüm adsorbanlar için 120 dakika olarak bulunmuş ve optimum adsorpsiyon süresi olarak kabul edilmiştir.

Çalışmalarımızda adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir, Freundlich, izotermlerine uygulanmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin R^2 değerleri

çoğunlukla >0,95 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir izotermine uygun davranış sergilemiştir. Bazı durumlarda ise Freundlich izoterminden hesaplanan R^2 değerlerinin >0,95 olarak bulunmasıyla, fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini görülmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine de uyum göstermekte olan çalışmamızın bu durumu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendileri arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden ve adsorban yüzeyinin örtülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri geldiği düşünülmüştür.

Modifiye edilmiş kabuklarla yapılan boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında Langmuir ve Freundlich değerleri, ham kabuklarla yapılan adsorpsiyon çalışmalarından hesaplanan değerlerden daha fazladır. Bu sonuç modifiye edilmiş kabuklarla boyar madde adsorplanmasında etkileşimin, ham kabuklara göre daha fazla olduğunu göstermektedir ve tartarik asit modifiye edilmiş kabukların boyar madde adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Langmuir izoterminde R^2 değerinin genel olarak 0,95'den fazla olması adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyonun (kompleksleşme) daha etkili olduğunu desteklemektedir. Kimyasal sorpsiyon ile gerçekleşen boyar madde sorpsiyonlarında kompleksleşme olmakta ve adsorban yüzeyindeki şelatlaştırıcı etkisi olan gruplar ile boyar maddelerin şelat da yapabileceği düşünülmüştür.

Adsorban olarak kullandığımız tartarik asit muamele edilmiş kabuklar sulu çözeltilerden boyar madde uzaklaştırma işlemlerinde, ham kabuklara, nazaran boyar maddeleri daha fazla tutmaktadır ve boyar maddelerin adsorplama kapasiteleri fazla olmaktadır. Çizelge 4.9.'da mg/g olarak adsorbanların boyar madde adsorplama kapasiteleri verilmiştir.

Denge çalışmalarında adsorban miktarı artarken % sorpsiyon artmakta ve belli bir zamandan sonra sabit değere ulaşmaktadır. 100 mL boyar madde çözeltileri için, ham kabuklar ve tartarik asitle muamele görmüş kabuklar için 0,1 gram optimum adsorban miktarı seçilmiştir.

Yapılan çalışmalardan görüleceği gibi, tabii adsorbanlar kullanılarak, sulardan ve atık sulardan boyar maddeler giderilebilir. Boyar maddelerin adsorpsiyon işlemi için, ticari adsorbanlar yerine maliyeti çok daha düşük olan tabii adsorbanlar seçilmelidir. Çalışmada kullandığımız doğal adsorbanların herhangi bir maliyeti yoktur.Bu çalışmada hazırlanan TA-KÇK'nun modifikasyon maliyeti ise yaklaşık olarak ~5 $/kg olup, endüstriyel boyutta üretilmesi halinde daha ucuz olacağı tahmin edilmektedir. KÇK ve bu kabukların tartarik asitle modifikasyonu ile elde edilen TA-KÇK, boyar maddelere

karşı yüksek adsorplama kapasitesine ve yüksek seçimliliğe sahiptir ve modifiye edilmiş kabukların stabilitesi arttığı için kullanımı daha kolay hale gelmiştir. Ham ve tartarik asitle modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu ile boyar madde tutulması çalışması, çevre kirliliğini önlemede bir yöntem olarak kullanılabilir. Atık sularda bulunan boyar maddeler kullandığımız adsorbanlarla giderilebileceğinden, bu adsorbanlar su kirliliğine sebep işletmelerde evsel ve endüstriyel atık suların birleştiği Belediye Atık Su Terfi Merkezi ve benzeri tesislerde kullanılabilir. Çevre sorunları ve çevrenin korunması düşünüldüğünde ham ve tartarik asit modifiye edilmiş kabuklar etkili çözümler sunabilmektedir.

Özellikle tartarik asit modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu adsorbanları, atık sulardan boyar maddelerin gideriminde kullanılabilecek yüksek adsorpsiyon kapasiteli adsorbanlardır. Ayrıca bu adsorbanların atık sulardan boyar madde giderimi dışındada kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu tezin toksik metallerin ve bazı toksik organik maddelerinde bu metotla sulardan uzaklaştırılabileceğini düşünerek ileride yapılacak yeni çalışmalara öncülük edebileceğini söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

Acemioğlu, B., 2004a. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371-379.

Acemioğlu, B., 2004b, Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pine bark wastes, *Bioresource Technology*, 93, 99-102.

Acemioğlu, B. ve Alma, M. H., 2004, Sorption of copper (II) ions by pine sawdust. *Holz. Roh. Werkst.*, 62, 268-272.

Akkaya, G., 2005, Supranol Red 3BW (Acid Red 2749) Boyasının *Dicranella varia*'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, 93 s.

Aksu, Z. and Tezer, S., 2000, Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a Batch System: Effect of Temperature, *Process Biochem*., 36, 431-439.

Aksu, Z., 1988, Atık Sulardaki Ağır metal İyonlarının Yeşil Alglerden Chlorella vurgaris'e Adsorpsiyonunun Kesikli Düzende Karıştırmalı ve Akışkan Yatak Tepkime Kaplarında İncelenmesi, *Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.

Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., 2000, Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent, *Water Res.*, 34(3), 927-935.

Annadurai, G., Juang, R-S. and Lee, D-J., 2002, Use of cellulose-based for adsorption of dyes from aqueous solution, *Journal of Hazardous Meterial*, B92 263- 274.

Anonim, 1988, Su kirliliği ve kontrolü yönetmeliği, 2004. *Resmi Gazete*, 31 Aralık, Sayı,19919.

Apak, E., Jagtoyen, M., Akar, A., Ekinci, E. ve Derbyshire, F., 1996, Yeniköy Ağaçlı Kömüründen Kimyasal ve Termal Yöntemlerle Aktif Karbon Üretimi, *UKMK-2. Bildiri Kitabı*, İstanbul.

Ardejani, F. D., . Badi, Kh, Limaee, N. Y., Shafaei, S.Z and Mirhabibi, A.R., 2008, Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 2-3, 730-737.

Arslan G., 2004, Bazı Polimerik Sorbentlerin Toksik Metaller İle Sorpsiyon, İyon Değiştirme Ve Şelatlaşma Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Atkins, P. W., 1998, Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Press, Tokyo, I. Baskı, Çeviri Editörleri: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., *Bilim Yayıncılık*, 2001.

Babel, S. and Kurniawan, T.A., 2003, Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: a Review, *J. Hazard. Mater.*, 97, 219–243.

Balcioglu, I.A., Arslan, I. and Sacan, M.T., 2001, Homogenous and Heterogenous Advanced Oxidation of Two Commercial Reactive Dyes, *Environ. Technol*., 22, 813-822.

Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial Decolorization of Textile-Dye-Containing Effluents: A Rewiew, *Bioresource Technol*., 58, 217-227.

Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniv.Teknik Eğitim Fak.Yayın No: 2, İstanbul, s.47-52, 103-115.

Berkem, A.R. ve Baykut, S., Berkem, M.L., 1994, Fizikokimya, II. Cilt , *İ.Ü. Yayınları.*

Bulut Y., Aydın H., 2006, *Desalination*, 194, 259–267.

Bulut Y., Gözübenli N.,Aydın H., 2007, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 300-306.

Crini, G., 2006, Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: a Review, *Bioresource Technol*., 97, 1061–1085.

Ckhakraborty, S., Purkait, M.K., DasGupta, S., De, S. and Basu, J.K., 2002. Nanofiltration of Textile Plant Effluent for Color Removal and Reduction in COD, *Separat. and Purific. Tech*., AIP00: 1-11.

Cooney, O. D., 1999, Adsorption Design for Wastewater Treatment", *Lewis Publishers*, 39-50, Washington, DC.

Çay, S., 2003, Fabrika Atığı Çayların Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Adsordan Olarak Kullanılması, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Kimya A.B.D., Samsun.

Dabrowski**,** A., 2001, Adsorption, from Theory to Practice", Adv. Colloid Int. Sci., 93, 135–224.

Dogan, E., Yesilada, E., Ozata, L. and Yologlu, S., 2006, Genotoxicity Testing of Four Textile Dyes in Two Crosses of *Drosophila* Using Wing Somatic Mutation and Recombination Test, *Drug Chem. Toxicol.,* article in pres.

Durmaz F., 2008, Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Doktora Tezi, Konya.

Ersöz, M., Pehlivan, E., Duncan, H. J., Yıldız, S., and Pehlivan, M., 1995, Ion Exchange Equilibria of Heavy Metals in Aqueous Solution on new Chelating Resins of Sporopollenin, *Reactive Polymers*, 24, 194-202.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J.and Serarols, J., 2003, Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents, *Environ Chem Lett.*, 1, 135–139.

Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002, Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus niger*, Adv. Environ. Res., **7**, 239-247.

Fu, Y. and Viraraghavan, T., 1999, Publications removal of acid blue 29 from aqueous solution by fungus *Aspergillus niger.* In Nikoliaidis, N., Erkey C., Smets, B.F.(Eds). proceedings of the 31st. *Athlantic Industrial and Hazardous Waste Conference*. Storrs, connectucit, USA. 510-519 (Published by Technomic Publishing company, Inc. Lancaster, Pennsylvanya, USA) .

Garg V. K., Gupta R., Yadav A. B. and Kumar R., 2003. *Bioresource Technology* 89, 121–124.

Gemeay, A.H., El-Ghrabawy, G.R. and Zaki, A.B., 2006, Kinetics of the Oxidative Decolorization of Reactive Blue-19 by Acidic Bromate in Homogeneous and Heterogeneous Media, *Dyes Pigments*, article in pres.

Genç, N., 2005, Applicability of Agricultural By-Product As Adsorbent In Wastewater Treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi.

Gong, R., Guan, R., Zhao, J., Liu, X. and Ni, S., 2008, Citric Acid Functionalizing Wheat Straw as Sorbent for Copper Removal from Aqueous Solution, Journal of Health Science, 54(2), 174-178.

Gong R., Jin Y., Sun J. and Zhong K., 2008. *Dyes and Pigments* 76, 519-524.

Gök, S. ve Kolankaya, N., 1987, Tarım artıklarının değerlendirilmesi, *Uluslararası Çevre'87 Sempozyumu*, İstanbul.

Groff, K.A. and Byung, R.K.,1989, Textile wastes, J.WPCF, 6, 872-876.

Gupta, G. S., Prasad, G. and Singh, V. N., 1990, Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal, *Water Res.*,24(1), 45-50.

Gübbük, İ. H., 2006, Tek moleküllü tabakaların fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya.

Güzel, F., 1991, Badem ve Fındık Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi Doktora Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.

Hameed B.H..,2008, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 204–212.

Hosono, M., Arai, M., Yamamoto, I., Shimizu, K. and Sugiyama, M., 1993 Decoloration and Degradation of Azo Dye in Aqueous Solution of Super Saturated with Oxygen by Irradiation of High-Energy Electron Beams, *Appl. Radiat. Isotopes*, 44, 1199-1203.

Humphrey, A.G., and Milis, N.F., 1973, Adsorption, Biochemical Enginering, 2nd ed, *Academic Press*, Tokyo, 434.

Jacques, R., Lima, E. C., Dias, S. L.P., Mazzocato, A. C. and Pavan, F. A., 2007, Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution, *Separation and Purification Technology,* 57(1), 193-198.

Jones, M.N. and Bryan, N.D., 1998, Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Sci*. 78, 1-48.

Lin, S.H. and Lin, C.M.,1993, Treatment of Textile Waste Effluents by Ozonation and Chemical Coagulation, *Water Res.* 27, 1743-1748.

Liu M. H. and Huang J. H. J., 2006, *Appl. Polym. Sci.* 101, 2284–2291.

Lopez, C., Mielgo, I., Moreira, M.T., Feijoo, G. and Lema J.M., 2002, Enzymatic Membrane Reactors for Biodegradation of Recalcitrant Compounds. Application to Dye Decolourisation, *J. Biotechnol.*, 99, 249-257.

Lopez, A., Ricco, G., Ciannarella, R., Rozzi, A., Di Pinto, A.C. and Possino, R., 1999 Textile Wastewater Reuse: Ozonation of Membrane Concentrated Secondary Effluent, *Water Sci. Technol.*, 40, 99-105.

Mahramanlıoglu M. ve Arkan B., 2002, *Proceedings of the 3th Turkish Coal Congress,* May 29-31, Zonguldak,Turkey

Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I. and Poch, J., 2006, Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, B133, 203–211.

Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P. and Rother, E., 2006, Biosorption of Dyes Using Dead Macro Fungi: Effect of Dye Structure, Ionic Strength and pH, *Bioresource Technol.*, 97, 512–521.

Misra, G. and Tripathy, M., 1993, A Critical Review of the Treatments for Decolourization of Textile Effluent, *Colourage*, 40, 35-38.

Mittal A., Krishnan L. and Gupta V.K., 2005, Removal and recovery of malachite gren from wastewater using an agricultural waste metarial, de-oiled soya. *Seperation and Purification Technology*, 43, 125-133.

Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D. and Marchant, R., 2000, Physical Removal of Textile Dyes from Effluents and Solid-State Fermentation of Dye-Adsorbed Agricultural Residues, *Bioresource Technol.*, **7**2, 219-226.

Ölmez, T., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O., 2002, Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi. *8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 18-20 Eylül, , İstanbul, 191-197.

Özcan, Y., 1978, Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, *İstanbul Üniv.* Yayın No:2557, s.311–335.

Özcan A. ve Öncü E. M., 2006, *Journal of Hazardous Materials* 129, 244-252.

Özer, A., Tanyıldızı, M.S. and Tümen, F., 1998, Study of cadmium adsorption from aqueous solution on activated carbon from sugar pulp, *Environmental Technology*, 19, 1119-1125.

Özer, A., 1994, Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kütz'e Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 269 s.

Özer D., Dursun G. and Özer A., 2007, *Journal of Hazardous Materials* 144(2007), 171–179.

Pagga, U. and Brown, D., 1986, The Degradation of Dyestuffs : Part II Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Bidegradation Tests, *Chemosphere*, 15, 479-491.

Papic, S., Koprivanac, N. and Metes, A., 2000, Optimizing Polymer Induced Flocculation Process to Remove the Active Dyes from Wastewater, *Environ. Technol.*, 21, 97–105.

Papic, S., Kopravinac, N., Bozic, A.L. and Metes, A., 2004, Removal of some reactive dyes from synthetic wastewaters by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments,* 62, 291-298.

Pelegrini, R., Peralto-Zamora, P., de Andrade, A.R., Reyers, J. and Duran, N.,1999, Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes, *App. Catal. B-Environ.* 22, 83-90.

Peralto-Zamora, P., Kunz, A., Gomez de Morales, S., Pelegrini, R., Capos M.P., Reyes, J. and Duran, N.,1999, Degradation of Reactive Dyes I. A Comparative Study of Ozonation, Enzymatic and Photochemical Processes, *Chemosphere*, 38, 835-852.

Raghavacharya, C.,1997, Colour removal from industrial effluents - a comparative review of available technologies, *Chem. Eng. World* 32, 53-54.

Ramakrishna, K.R. and Viraraghavan, T., 1997, Dye Removal Using Low Cost Adsorbents, *Water Sci. Technol.*, 36, 189–196.

Ricordel, S., Taha, S., Cisse, I. and Dorange, G., 2001, Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling, *Separation and Purification Technology*, 24, 389–401.

Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2001, Studies on the Production of Enzymes by White-Rot Fungi for the Decolourisation of Textile Dyes, *Enzyme Microb. Tech.*, 29, 575–579.

Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2002, Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncop and barley husk, *Environment International* 28, 29 -33.

Robinson T., Chandran B. and Nigam P., 2002, *Bioresource Technology* 85, 119–124.

Rodriguez, E., Pickard, M.A. and Duhalt, R.V., 1999, Industrial Dye Decolorization by Laccases from Ligninolytic Fungi, *Curr. Microbiol.*, 38, 27-32.

Sarıkaya, Y., 1997, Fizikokimya, *Gazi Kitabevi Genişletilmiş 2. Baskı*, 633-650, Ankara.

Shreve, R.N. and Brink, J.A., 1977, Chemical Process Industries, *McGraw-Hill Book Company*, 867s.

Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L. and Shukla, S.S., 2002, The role of sawdust in the removel of unwanted materials from water, *Journal of Hazaardous Materials*, B95, 137-152.

Slokar, Y.M. and Le Marechal, A.M., 1997, Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes Pigments*, 37, 335-356.

Spadaro, J.T. and Renganathan, V. , 1994, Peroxidase-Catalyzed Oxidation of Azo Dyes: Mechanism of Disperse Yellow 3 Degradation, *Arch. Biochem. Biophys.*, 312(1), 301-307.

Sumathi, S. and Manju, B.S., 2000, Uptake of Reactive Textile Dyes by *Aspergillus foetidus*, *Enzyme Microb. Tech.,* **27**, 347-355.

Şengül, F., 1989., Endüstriyel atık suların özellikleri ve araştırılması. *9 Eylül Üni. Müh.Mim. Fak. Basım Ünitesi*, 244-247, İzmir.

Şengül, F., ve Küçükgül, Y., 1997, "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler", 9-1, 9-8, 4. Baskı, *Dokuz Eylül Üniv. Müh. Fak. Yayınları* No:153, İzmir.

Tünay, O., 1996a., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, *İ.T.Ü. Yayınları*, İstanbul.

Tünay, O., 1996b., Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, 1. Baskı, *İ.T.Ü.Basımevi*, İstanbul.

Uslu, O. ve Türkman, A., 1987., *Su kirliliği Kontrolü*, Ankara.

Ünlü ,N., 2004, Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, *S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Konya.

Vaghetti, J. C.P., Lima, E. C., Royer, B., Cunha, B. M. da, Cardoso, N. F., Brasil, J. L. and Dias, S. L.P., 2009, Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 270-280.

Viera R.G.P., Filho, G.R., de Assuçao, R.M.N., Meireles, C.S., Vieira, J.G., de Oliveira , G.S., 2007, Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose, *Carbonhydrate Polymers*, 67, 182-189

Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2004, Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Research*, 38, 992–1002.

Wang X. S., Li Z. Z. and Tao S. R., 2009(1), Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *Journal of Environmental Management*, 90, 721-729.

Wong, Y. and Yu, J., 1999, Laccase-Catalyzed Decolorization of Synthetic Dyes, *Water Res.*, 33(16), 3512-3520.

Xu, Y. and Lebrun, R.E.,1999, Treatment of Textile Dye Plant Effluent by Nanofiltration Membrane, *Separ. Sci. Technol*. 34, 2501-2519.

Yang, Y., Wyatt, D.T. and Bahorsky, M., 1998, Decolorization of Dyes Using UV/H2O2 Photochemical Oxidation, *Text. Chem. Color.*, 30, 27-35.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. and Zheng, C., 2007, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86, 1781–1788.

Young, L. and Yu, J., 1997, Ligninase-Catalysed Decolorization of Synthetic Dyes, *Water Res.*, 31(5), 1187-1193.

Zollinger, H.,1991., Color Chemistry, VCH, Weinheim, Germany, 496 s.

http://www.tubitak.gov.tr

http://www.tuik.gov.tr

http://de.wikipedia.org/wiki

http://en.wikipedia.org/wiki

http://www.merck.com.tr

http://www.kimyamühendisi.com

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Ahmet Fatih TASMAKIRAN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Konya-1982
Telefon	**:**	0 532 568 64 92
Faks	**:**	----------
e-mail	**:**	tasmakiran@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Adnan Menderes Anadolu Lisesi, Aydın**	**2000**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Kimya Bölümü, Konya**	**2006**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi F.B.E. Kimya Mühendisliği A.B.D. Konya**	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2006	**Fertil Kimya**	**Kalite Kontrol Sorumlusu**
2009	**Deteks Kimya Sanayi A.Ş.**	**Arge ve Kalite Kontrol Sorumlusu**
2010	**Deteks Kimya Sanayi A.Ş.**	**Üretim Yöneticisi**